การคำนวณสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และสมบัติทางแสงของโลหะผสม $Ge_{(1-x-y)}Si_xSn_y$ โดยวิธีเอ็มพิริคอลซูโดโพเทนเชียลโดยใช้หลักการแปรผันร่วมกับฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวด

Calculation Of Electronic And Optical Properties Of $Ge_{(1-X-Y)}Si_XSn_Y$ Alloys By Empirical Pseudopotential Method (EPM) Using A Variation Principle With Extremely Localized Basis Functions

ณัฐดนัย นามวงค์ (Natdanai Namwong)* ดร.ไพโรจน์ มูลตระกูล (Dr.Pairot Moontragoon)**

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการใช้ฟังก์ชันฐานในรูปแบบดิแรกเดลตาฟังก์ชันเพื่อประมาณฟังก์ชันคลื่นในการคำนวณโดยวิธีการแปรผัน นำไปคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของ $Ge_{(1-X-Y)}Si_XSn_Y$ alloy ในโครงสร้างเพชร (มีอะตอม 8 อะตอมในหนึ่งยูนิตเซลล์) สำหรับการทดสอบความถูกต้องของเบสิสฟังก์ชันชนิดนี้ทดสอบโดยการนำไปเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ สำหรับการคำนวณศักย์ยังผลใช้เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ซึ่งมีหลายรูปแบบในการทดลองเราจะใช้รูปแบบของฟาลิคอฟประยุกต์ (Modified Falicov form) จากการคำนวณพบว่าเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆมีค่าพลังงานที่ใกล้เคียงกัน ความถูกต้องขึ้นกับการเลือกใช้ค่าตัวแปรในซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ ในการคำนวณโลหะผสมพบว่าคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตรจะมีความถูกต้องมากที่สุด

ABSTRACT

In this work the Dirac delta comb function is used as a basis function for approximation the full wave function in the variational method. The validity of using this basis function was tested by calculation the electronic band structure of $Ge_{(1-X-Y)}Si_XSn_Y$ alloy in diamond structure (have 8 atoms in cubic unit cell), using empirical peudopotentialformfactor method. This work using type of empirical peudopotentialformfactor method is the modified Falicov type of atomic formfunctions independent on volume and the modified Falicov type of atomic formfunctions dependent on volume. The calculation by using the modified Falicov type of atomic formfunctions dependent on volume is the most accurate. However, the accuracy depend on constants of empirical peudopotentialformfactor method.

คำสำคัญ: ดิแรกเดลตาฟังก์ชัน เอ็มพิริคอลซูโดโพเทนเชียล ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวด

Keywords: The Dirac delta, Empirical peudopotentialformfactor method, Extremely localized basis functions

* *นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

** *รองศาสตราจารย์ สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น และ สถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

บทนำ

ในปัจจุบันมีการพัฒนาและใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสง (optoelectronic devices) เช่น เลเซอร์ แถบคลื่นวิทยุ เครื่องตรวจจับ เซลล์แสงอาทิตย์ และในด้านการสื่อสารและคอมพิวเตอร์เพื่อที่จะนำไปถึงการส่งผ่านข้อมูลด้วยความเร็วสูงระหว่างอุปกรณ์ในวงจรอิเล็กทรอนิกส์จึงเกิดแนวคิดที่จะผสมผสานระหว่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงซึ่งใช้แสงเป็นตัวนำสัญญาณหรือข้อมูล และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบดั้งเดิมที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นตัวนำสัญญาณหรือข้อมูลบนพื้นฐานเทคโนโลยีที่พัฒนามาอย่างยาวนานของสารกึ่งตัวนำในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ซึ่งใช้ซิลิคอนเป็นส่วนใหญ่แต่อย่างไรก็ตามเทคโนโลยียังคงต้องพึ่งพาสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานตรง (directband gap) เพราะจะทำให้ได้อุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพของแหล่งกำเนิดแสงที่สูงซึ่งในตอนนี้มีโลหะผสมของธาตุหมู่ 4 ได้แก่ C, Si, Ge และSn รวมไปถึงโลหะผสม $Ge_{(1-x-y)}Si_xSn_y$ alloy เพราะมีราคาที่ไม่แพง ไม่เป็นพิษ หาได้ง่ายในประเทศไทย และเข้ากันได้ดีกับเทคโนโลยีของซิลิคอนปัจจุบัน และที่สำคัญสามารถเป็นสารกึ่งตัวนำทีมีโครงสร้างแถบพลังงานตรงได้เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับสารที่นิยมใช้ได้แก่ GaAs และcopper indiumgalliumselenide (CIGS) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีแถบพลังงานตรงแต่สารดังกล่าวมีราคาที่แพงและเป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นการใช้โลหะผสม $Ge_{(1-x-y)}Si_xSn_y$ alloy จึงเป็นทางเลือกที่ดีกว่า (พิชิตพล และคณะ, 2554)

ในการคำนวณนี้เราจะใช้วิธีการแก้สมการชเรอดิงเงอร์โดยวิธีแปรผัน (Variation method) ในการคำนวณสมบัติของ $Ge_{(1-x-y)}Si_xSn_y$ ซึ่งมีความถูกต้องและรวดเร็วขึ้นในการคำนวณขึ้นอยู่กับการเลือกฟังก์ชันฐาน (basis function)ในงานวิจัยที่ผ่านๆมาจะใช้ฟังก์ชันคลื่นระนาบในการคำนวณ ซึ่งใช้เวลานานและใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ในงานวิจัยนี้จึงได้ทดลองใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวด เนื่องจากในการคำนวณโดยวิธีแปรผันจำเป็นต้องหาเมทริกซ์ H เพื่อนำไปสู่การแก้สมการหาค่าพลังงาน หรือค่าเจาะจง (Eigenvalue) โดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดมีรูปแบบเป็นดิแรกเดลตาฟังก์ชันจึงมีค่าเป็นศูนย์จำนวนมากในเมทริกซ์ H ดังนั้นในการแก้สมการสามารถลดระยะเวลาที่ใช้ในการคำนวณลงได้ เพื่อที่จะสามารถนำไปใช้ได้สำหรับงานวิจัยที่ทรัพยากรในการคำนวณน้อย หรือเพื่อประหยัดทรัพยากรในการคำนวณลง และช่วยระยะลดเวลาในการคำนวณลงได้

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อหาวิธีคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของ $Ge_{(1-X-Y)}Si_XSn_Y$ โดยใช้เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์และใช้ฟังก์ชันฐานในรูปแบบดิแรกเดลตาฟังก์ชันในโลหะผสม

วิธีการวิจัย

1. กฎของ Vegard กับ The bowing correction

ในการคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะผสมจำเป็นต้องคำนวณค่าคงที่แลตทิซโดยใช้กฎของ Vegard กับ The bowing correction (พิชิตพล และคณะ, 2554) ดังสมการ

$$a_{GeSiSn} = a_{Ge} + \Delta_{SiGe}(x) + \theta_{SiGe}(x)(1-x) + \Delta_{SnGe}(y) + \theta_{SnGe}(y)(1-y) \qquad (1)$$

เมื่อ a_{Ge}, a_{Si}และ a_{Sn}เป็นค่าคงที่แลตทิซของ Si, Ge และ Sn ตามลำดับ

Δ_{SiGe} (Δ_{SnGe}) แสดงถึง a_{Si}-a_{Ge} (a_{Sn}-a_{Ge}) ตามลำดับ bowing

θ_{SiGe} เป็นพารามิเตอร์สำหรับค่าคงที่แลตทิซของ $Ge_{1-x}Si_x$ มีค่าเท่ากับ -0.026

θ_{GeSn} เป็นพารามิเตอร์สำหรับค่าคงที่แลตทิซของ $Ge_{1-y}Sn_y$ มีค่าเท่ากับ 0.166

2. เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ (Empirical peudopotential form factor Method ;EPM)

เป็นวิธีการที่นำผลที่ได้จากการวัดหรือการทดลองมาแทนการแปลงฟูเรียร์ของซูโดโพเทนเชียลของพลังงานศักย์ยังผล โดยนำมาจัดเป็นรูปแบบสมการที่ขึ้นกับพิกัดในปริภูมิส่วนกลับเพื่อความสะดวกในการใช้งานโดย $V(q)$ มีหลายรูปแบบในการทดลองเราจะใช้รูปแบบของฟิสเซททิ-เลอซ์ (ไพโรจน์, 2550) ซึ่งสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$V(q) = \frac{a_1(q^2 - a_2)}{1+\exp\left[a_3(q^2-a_4)\right]} * \frac{1}{2}\left[\tanh\left(\frac{a_5 - q^2}{a_6}\right)+1\right] \qquad (2)$$

โดยที่ q จะคำนวณได้จากเวกเตอร์แลททิซส่วนกลับทั่วไป (General reciprocal lattice vector)

$$q = \sqrt{\vec{G}_i * \vec{G}_j} \qquad (3)$$

โดยที่ $\vec{G}_i, \vec{G}_j$ เป็นเวกเตอร์แลททิซส่วนกลับทั่วไป (General reciprocal lattice vector) ซูโดโพเทนเชียลของอะตอมและค่าของตัวแปรแต่ละตัวของแต่ละอะตอมสามารถหาได้จากบทความตีพิมพ์

ตารางที่ 1 ค่าตัวแปรของต่างในซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ของอะตอมของธาตุ α-Sn ,Si และ Ge

Parameters	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Si	0.3929	2.2286	0.6120	-1.9720	5.0	0.3
Ge	0.4229	2.4682	0.6060	-2.6260	5.0	0.3
α-Sn	0.4199	2.160	0.6407	-2.9820	5.0	0.3

(ไพโรจน์, 2550)

2.1 คำนวณโดยใช้เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตร

ในการคำนวณโดยใช้เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ (Empirical Peudopotential formfactor Method) ของโลหะผสมโดยค่าตัวแปรของต่างในซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ของอะตอมของธาตุ α-Sn Si และ Ge ที่ใช้ในการคำนวณจะขึ้นกับปริมาตรของผลึกที่ใช้ในการคำนวณด้วย ดังนั้นในการทดลองจึงได้ทดลองนำอัตราส่วนของปริมาตรเข้าไปคูณในเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ด้วยดังสมการ

$$V(k,j,i) = V_{si}(k,j,i)\frac{\omega_{Si}}{\omega_{Ge_{(1-x)}Si_x}} + V_{Ge}(k,j,i)\frac{\omega_{Ge}}{\omega_{Ge_{(1-x)}Si_x}} \qquad (5)$$

โดยที่

$\omega_{Ge_{(1-x)}Si_x}, \omega_{Ge}, \omega_{Si}$ เป็นปริมาตรของผลึก $Ge_{(1-x)}Si_x$,Ge ,Si ใน 1 หน่วยเซลล์

3. วิธีการแปรผัน (Variation method)

ในวิชากลศาสตร์ควอนตัม เนื่องจากไม่สามารถแก้สมการโชดิงเงอร์ในกรณียากๆได้ ทำให้ต้องใช้วิธีการประมาณต่างๆ โดยในการทดลองนี้จะใช้วิธีแรกจะใช้วิธีการแปรผัน ซึ่งมักใช้เพื่อประมาณค่าพลังงานสภาวะเจาะจง (Energy eigenstate) ระดับต่ำของระบบ (Pavelich, Marsiglio, 2014)

$$HC = \varepsilon SC \tag{6}$$

โดยที่

$$H_{m,n} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \int (\varphi_m)^* \left\{ -\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e}\right) + V(\vec{r}) \right\} (\varphi_n)\, d^3r \tag{7}$$

$$S_{m,n} = \langle \varphi_m | \varphi_n \rangle = \int (\varphi_m)^* (\varphi_n)\, d^3r \tag{8}$$

เมื่อ ε จะเป็นค่าเจาะจง (Eigenvalue) ของพลังงาน และ C จะเป็นค่าคงที่ของเวกเตอร์เจาะจง (Eigenvector) สำหรับเวกเตอร์เจาะจง (Eigenvector) $\psi_k^{\vec{v}}(\vec{r})$ ใดๆ (Alzate Cardona et al., 2017) เรามาสามารถเขียนในลักษณะการกระจายของเซตของเวกเตอร์เจาะจง (Eigenvector) ได้ดังนี้

$$\psi_k^{\vec{v}}(\vec{r}) = \sum_n c_n \varphi_n \tag{9}$$

โดยที่ c_n จะเป็นค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายของเวกเตอร์เจาะจง (eigenvector) φ_n

φ_n จะเป็นฟังก์ชันฐาน (basis function)

4. ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวด (Extremely localized basis functions)

ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวด**เป็น**ฟังก์ชันฐาน (Basis function) ที่เราจะเลือกใช้สำหรับการทดลองนี้ โดยมีรูปแบบดังสมการ

$$\psi_k^{\vec{v}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}_n} c_{\vec{r}_n} \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \tag{10}$$

สามารถคำนวณสมการ $HC = \varepsilon SC$ ได้ดังนี้

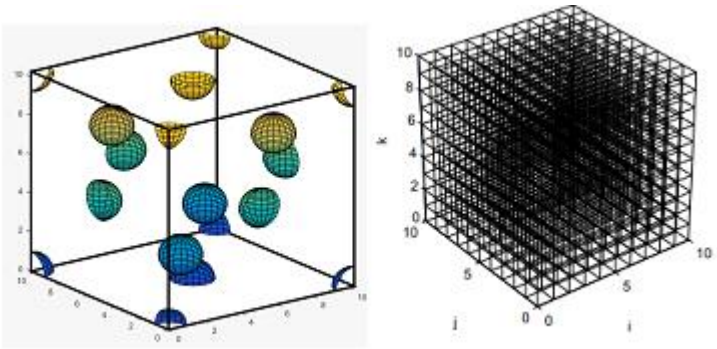
$$S = \int \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right)^* \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right) d^3r = \delta_{\vec{r}_m, \vec{r}_n} \tag{11}$$

$$H = \int \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right)^* \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V(\vec{r}) \right\} \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right) d^3r \tag{12}$$

$$H = \int \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right)^* \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} \right) \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right) + \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right)^* V(\vec{r}) \left(\delta(\vec{r} - \vec{r}_n)\right) d^3r \tag{13}$$

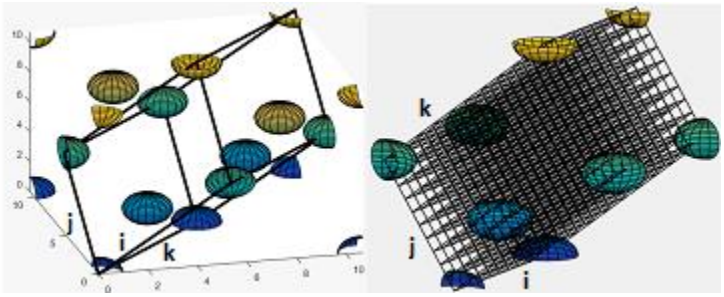
สำหรับสำหรับการแก้สมการสมการเชิงอนุพันธ์ของฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวด เราจะใช้สมการผลต่างจำกัด (Finite difference equation) ในการประมาณ $\nabla^2\delta$ และงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดเป็นฟังก์ชันฐาน (Basis function) เนื่องมาจากในการคำนวณโดยวิธีแปรผันจำเป็นต้องหาเมทริกซ์ H เพื่อนำไปสู่การแก้สมการหาค่าพลังงาน หรือค่าเจาะจง (Eigenvalue) โดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดมีสมการอยู่ในรูปดิแรกเดลตาฟังก์ชัน จึงมีค่าเป็นศูนย์จำนวนมากในเมทริกซ์ H ดังนั้นในการแก้สมการสามารถลดระยะเวลาที่ใช้ในการคำนวณลงได้

ในการใช้สมการผลต่างจำกัด (Finite difference equation) ในการประมาณ $\nabla^2\delta$ เป็นการคำนวณระบบผลึกในปริภูมิจริงโดยที่จะแบ่งแกน i ออกเป็น N ช่วงตามแนวแกน i แบ่งฟังก์ชัน แบ่งแกน j ออกเป็น N ช่วงตามแนวแกน j และแบ่งแกน k ออกเป็น N ช่วงตามแนวแกน k โดยที่เราจะคำนวณฟังก์ชันคลื่น (Wave Function หรือ Ψ) ในแต่ละจุดบนกริด ในกรณีเป็นผลึกลูกลูกบาศก์ หรือแบบที่ไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ (Conventional unit cell) ของโครงสร้างผลึกแบบเพชรเราสามารถแบ่งกริดได้ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แสดงการแบ่งกริดในกรณีเป็นผลึกแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิในโครงสร้างผลึกแบบเพชร (ไพโรจน์, 2550)

ในทำนองเดียวกันกรณีที่เราคำนวณแบบเซลล์ปฐมภูมิซึ่งเซลล์ไม่ได้มีลักษณะเป็นลูกลูกบาศก์ เราสามารถแบ่งกริดได้ดังภาพที่ 2 ดังนั้นฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดเป็นฟังก์ชันฐานจึงมีความสอดคล้องกับความเป็นจริงของระบบผลึกที่ศึกษา



ภาพที่ 2 แสดงการแบ่งกริดในกรณีเป็นผลึกแบบเซลล์ปฐมภูมิของโครงสร้างผลึกแบบเพชร

สำหรับผลึกแบบเซลล์ปฐมภูมิ (primitive cell) ของโครงสร้างผลึกแบบเพชรจะมีจำนวนอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับสองอะตอม และไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ (Conventional unit cell) ของโครงสร้างผลึกแบบเพชรจะมีจำนวนอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์เท่ากับแปดอะตอม (ไพโรจน์, 2550) ดังนั้นในการคำนวณแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิจึงไม่สามารถคำนวณ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy กับ $Ge_{1/2}Si_{1/2}$ alloy เนื่องจากในหนึ่งหน่วยเซลล์แบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิใช้อะตอมในการคำนวณต่ำสุดแปดอะตอม แต่ในการคำนวณ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy กับ $Ge_{1/2}Si_{1/2}$ alloy มีสองอะตอม

4.1 เซลล์ปฐมภูมิ (primitive cell)

ในกรณีที่เราคำนวณแบบเซลล์ปฐมภูมิซึ่งเซลล์ไม่ได้มีลักษณะเป็นลูกลูกบาศก์ ในการคำนวณแกน X ,Y และ Z ไม่ได้เป็นระบบพิกัดคาร์ทีเซียน ดังนั้นตัวดำเนินการลาปลาเซียน (Laplacian operator) ของระบบพิกัดในเซลล์ปฐมภูมิหา (Fornberg, 1988) ได้จาก

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} + \frac{d^2}{dxdy} + \frac{d^2}{dydz} + \frac{d^2}{dxdz} \tag{14}$$

สามารถคำนวณ H ได้จากสมการ

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\left\{\begin{array}{l}
\delta_{z_m,z_n}\delta_{y_m,y_n}\left(\frac{\delta_{x_m,x_{n-1}} - 2\delta_{x_m,x_n} + \delta_{x_m,x_{n+1}}}{2(\Delta x)^2}\right) \\
+\delta_{x_m,x_n}\delta_{z_m,z_n}\left(\frac{\delta_{y_m,y_{n-1}} - 2\delta_{y_m,y_n} + \delta_{y_m,y_{n+1}}}{2(\Delta y)^2}\right) \\
+\delta_{x_m,x_n}\delta_{y_m,y_n}\left(\frac{\delta_{z_m,z_{n-1}} - 2\delta_{z_m,z_n} + \delta_{z_m,z_{n+1}}}{2(\Delta z)^2}\right) \\
+\delta_{z_m,z_n}\dfrac{\left(\begin{array}{c}\delta_{x_m,x_{n+1}}\delta_{y_m,y_n} + \delta_{x_m,x_{n-1}}\delta_{y_m,y_n} - \delta_{x_m,x_{n+1}}\delta_{y_m,y_{n-1}} \\ -\delta_{x_m,x_{n-1}}\delta_{y_m,y_{n-1}} + \delta_{x_m,x_n}\delta_{y_m,y_{n-1}} + \delta_{x_m,x_n}\delta_{y_m,y_{n+1}} \\ -2\delta_{x_m,x_n}\delta_{y_m,y_n}\end{array}\right)}{2(\Delta x)(\Delta y)} \\
+\delta_{y_m,y_n}\dfrac{\left(\begin{array}{c}\delta_{x_m,x_{n+1}}\delta_{z_m,z_n} + \delta_{x_m,x_{n-1}}\delta_{z_m,z_n} - \delta_{x_m,x_{n+1}}\delta_{z_m,z_{n-1}} \\ -\delta_{x_m,x_{n-1}}\delta_{z_m,z_{n-1}} + \delta_{x_m,x_n}\delta_{z_m,z_{n-1}} + \delta_{x_m,x_n}\delta_{z_m,z_{n+1}} \\ -2\delta_{x_m,x_n}\delta_{z_m,z_n}\end{array}\right)}{2(\Delta x)(\Delta z)} \\
+\delta_{x_m,x_n}\dfrac{\left(\begin{array}{c}\delta_{y_m,y_{n+1}}\delta_{z_m,z_n} + \delta_{y_m,y_{n-1}}\delta_{z_m,z_n} - \delta_{y_m,y_{n+1}}\delta_{z_m,z_{n-1}} \\ -\delta_{y_m,y_{n-1}}\delta_{z_m,z_{n-1}} + \delta_{y_m,y_n}\delta_{z_m,z_{n-1}} + \delta_{y_m,y_n}\delta_{z_m,z_{n+1}} \\ -2\delta_{y_m,y_n}\delta_{z_m,z_n}\end{array}\right)}{2(\Delta y)(\Delta z)}
\end{array}\right\} \tag{15}$$

4.2 ไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ (Conventional unit cell)

ในกรณีที่เราคำนวณแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ (Conventional unit cell) ซึ่งเซลล์มีลักษณะเป็นลูกลูกบาศก์ (cube) ในการคำนวณแกน X ,Y และ Z เป็นระบบพิกัดคาร์ทีเซียน (Cartesian coordinate system) ดังนั้นตัวดำเนินการลาปลาเซียน (Laplacian operator) ของระบบพิกัดในเซลล์ปฐมภูมิ (primitive cell) หาได้จาก (Fornberg, 1988)

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \tag{16}$$

สามารถคำนวณ H ได้จากสมการ

$$H=-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left\{\begin{array}{l}\delta_{z_m,z_n}\delta_{y_m,y_n}\left(\frac{\begin{array}{l}8\delta_{x_m,x_{n-5}}-125\delta_{x_m,x_{n-4}}+1000\delta_{x_m,x_{n-3}}-6000\delta_{x_m,x_{n-2}}+42000\delta_{x_m,x_{n-1}}\\-73765\delta_{x_m,x_n}\\+8\delta_{x_m,x_{n+5}}-125\delta_{x_m,x_{n+4}}+1000\delta_{x_m,x_{n+3}}-6000\delta_{x_m,x_{n+2}}+42000\delta_{x_m,x_{n-1}}\end{array}}{25200(\Delta x)^2}\right)\\+\delta_{x_m,x_n}\delta_{z_m,z_n}\left(\frac{\begin{array}{l}8\delta_{y_m,y_{n-5}}-125\delta_{y_m,y_{n-4}}+1000\delta_{y_m,y_{n-3}}-6000\delta_{y_m,y_{n-2}}+42000\delta_{y_m,y_{n-1}}\\-73765\delta_{y_m,y_n}\\+8\delta_{y_m,y_{n+5}}-125\delta_{y_m,y_{n+4}}+1000\delta_{y_m,y_{n+3}}-6000\delta_{y_m,y_{n+2}}+42000\delta_{y_m,y_{n-1}}\end{array}}{25200(\Delta y)^2}\right)\\+\delta_{x_m,x_n}\delta_{y_m,y_n}\left(\frac{\begin{array}{l}8\delta_{z_m,z_{n-5}}-125\delta_{z_m,z_{n-4}}+1000\delta_{z_m,z_{n-3}}-6000\delta_{z_m,z_{n-2}}+42000\delta_{z_m,z_{n-1}}\\-73765\delta_{z_m,z_n}\\+8\delta_{z_m,z_{n+5}}-125\delta_{z_m,z_{n+4}}+1000\delta_{z_m,z_{n+3}}-6000\delta_{z_m,z_{n+2}}+42000\delta_{z_m,z_{n-1}}\end{array}}{25200(\Delta z)^2}\right)\end{array}\right\}+V\left(\vec{r}_n\right)\delta_{\vec{r}_m,\vec{r}_n} \quad (17)$$

ผลการวิจัย

จากคำนวณพลังงานของ $Ge_{7/8}Sn_{1/8}$ alloy และ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy จะพบว่าการคำนวณเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบไม่คูณปริมาตรจะมีความคลาดเคลื่อนที่สูงมาก ดังนั้นในการคำนวณจึงเลือกใช้เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตร สำหรับการเปรียบเทียบพลังงานจะพบว่ามีความใกล้เคียงกับการทดลองโดยวิธี Photoreflectance (PR) และ Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้อง (Lin, 2012) และการคำนวณโดยใช้วิธี The mixed-atom method (Moontragoon et al., 2007) โดยพบว่าถ้าเปรียบเทียบแถบพลังงานของ $Ge_{7/8}Sn_{1/8}$ alloy แบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ (Conventional unit cell) และเซลล์ปฐมภูมิ (Primitive cell) พบว่าจะมีแถบพลังงานเป็นแบบแถบพลังงานตรงเหมือนกัน เนื่องจากการคำนวณแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ และเซลล์ปฐมภูมิเป็นโครงสร้างผลึกเพรช (Diamond structure) แบบเดียวกัน ดังนั้นช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap หรือ band gap; E_g) ทั้งแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ และเซลล์ปฐมภูมิจะมีขนาดใกล้เคียงกัน สำหรับการคำนวณพลังงานของ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy ที่คำนวณโดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตรพบว่าช่องว่างแถบพลังงานที่เล็กที่สุดจะอยู่ที่ G-G (แถบพลังงานตรง) และแถบพลังงานที่ G-L ต่ำกว่า G-X และจากการคำนวณปริมาณ Sn ในอัตราส่วน 1/8 กับ 1/2 พบว่ามีขนาดใกล้เคียงกับการทดลองโดยวิธี Photoreflectance (PR) และ Photoluminescence (PL) ที่อุณหภูมิห้องมากกว่าโปรแกรม The mixed-atom method และ VCA

ตารางที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบช่องว่างแถบพลังงานของ $Ge_{7/8}Sn_{1/8}$ alloy โดยการคำนวณแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิและเซลล์ปฐมภูมิ

ตำแหน่ง	แถบพลังงานของ $Ge_{7/8}Sn_{1/8}$ alloy (eV)					
	ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์				วิธี Photoreflectance และ Photoluminescenที่อุณหภูมิห้อง (Lin, 2012)	the mixed-atom method (Moontragoon et al., 2007)
	แบบคูณปริมาตร		แบบไม่คูณปริมาตร			
	ไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ	ไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ
E(G-G)	0.388	0.453	0.001	0.436	0.478	0.449

ตารางที่ 3 แสดงการเปรียบเทียบช่องว่างแถบพลังงานของ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy โดยการคำนวณแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิและเซลล์ปฐมภูมิ

ตำแหน่ง	แถบพลังงานของ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy (eV)			
	ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์		วิธี Photoreflectance และ Photoluminescence ที่อุณหภูมิห้อง (Lin, 2012)	VCA (Moontragoon et al., 2007)
	แบบคูณปริมาตร	แบบไม่คูณปริมาตร		
	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ
E(G-G)	0.020	0.688	0.004	0.065

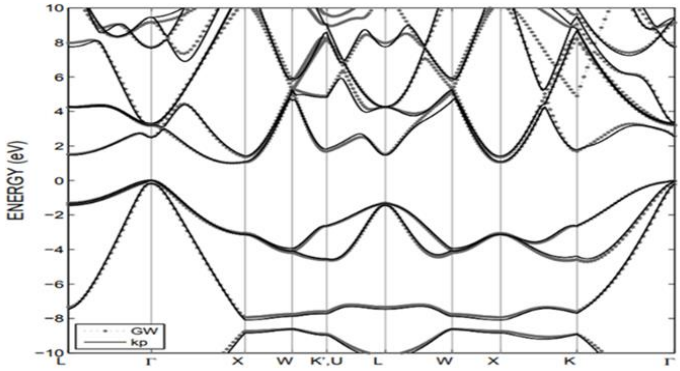
เมื่อคำนวณพลังงานของ $Ge_{7/8}Si_{1/8}$ alloy จะพบว่าพลังงานจะมีความใกล้เคียงกับการคำนวณโดยใช้วิธี The mixed-atom method จากการเปรียบเทียบแถบลังงานของ $Ge_{7/8}Si_{1/8}$ alloy แบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ และเซลล์ปฐมภูมิ พบว่าแถบพลังงานแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิจะมีแถบพลังงานเป็นแถบพลังงานอ้อมเช่นเดียวกับแบบเซลล์ปฐมภูมิ ขนาดของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap หรือ band gap; E_g) มีขนาดใกล้เคียงกัน สำหรับการคำนวณพลังงานของ $Ge_{1/2}Si_{1/2}$ alloy การคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตรจะมีมีแถบพลังงานเป็นแบบแถบพลังงานอ้อมโดยช่องว่างแถบพลังงานที่เล็กที่สุดจะอยู่ที่ G-X โดยที่ G-L ต่ำกว่า G-G ซึ่งตรงกับการคำนวณโดยใช้โดยใช้แบบจำลอง thirty-level k.p , GW (Rideau et al., 2008) และการคำนวณโดยใช้ the mixed-atom method (Moontragoon et al., 2007) เมื่อเปรียบเทียบกราฟจะพบว่าการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์จะมีลักษณะกราฟของโครงสร้างแถบพลังงานที่ใกล้เคียงกับการคำนวณโดยใช้แบบจำลอง thirty-level k.p, GW (Rideau et al., 2008) ดังภาพที่ 3 และ 4

ตารางที่ 4 แสดงการเปรียบเทียบช่องว่างแถบพลังงานของ $Ge_{7/8}Si_{1/8}$ alloy โดยการคำนวณแบบไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิและเซลล์ปฐมภูมิ

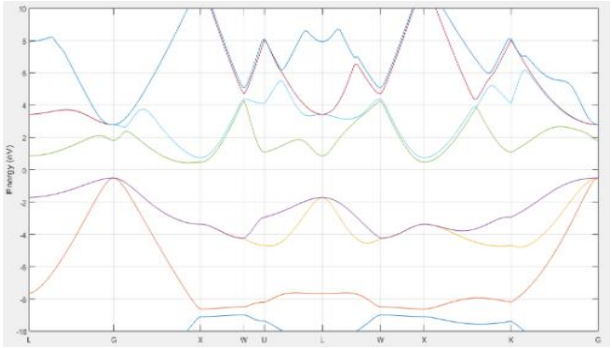
ตำแหน่ง	แถบพลังงานของ $Ge_{7/8}Si_{1/8}$ alloy (eV)		
	ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตร		the mixed-atom method (Moontragoon et al., 2007)
	ไม่เป็นเซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ
E(G-L) หรือ E(G-R)	0.726	0.838	0.822
E(G-X)	1.404	0.995	0.916

ตารางที่ 5 แสดงการเปรียบเทียบช่องว่างแถบพลังงานของ $Ge_{1/2}Si_{1/2}$ alloy โดยการคำนวณแบบเซลล์ปฐมภูมิ

ตำแหน่ง	แถบพลังงานของ $Ge_{1/2}Si_{1/2}$ alloy (eV)	
	ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตร	the mixed-atom method (Moontragoon et al., 2007)
	เซลล์ปฐมภูมิ	เซลล์ปฐมภูมิ
E(G-L)	1.356	1.177
E(G-X)	0.978	1.042
E(G-G)	2.450	2.520



ภาพที่ 3 โครงสร้างแถบพลังงานของ $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ โดยใช้แบบจำลอง thirty-level k.p และ GW (Rideau et al., 2008)



ภาพที่ 4 โครงสร้างแถบพลังงาน (Energy Band Structures) ของ $Ge_{0.5}Si_{0.5}$ alloys โดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์ แบบคูณปริมาตร

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

จากคำนวณพบว่าพลังงานของ $Ge_{7/8}Sn_{1/8}$ alloy และ $Ge_{1/2}Sn_{1/2}$ alloy จะพบว่าการคำนวณเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบไม่คูณปริมาตรจะมีความคลาดเคลื่อนที่สูงมาก ดังนั้นในการคำนวณจึงเลือกใช้เอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตร การคำนวณการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์แบบคูณปริมาตรเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆพบว่ามีค่าที่ใกล้เคียงกัน ในการคำนวณของ $Ge_{(1-X)}Sn_X$ alloy พบว่ามีค่าใกล้เคียงกับการทดลองโดยวิธี Photoreflectance (PR) และ Photoluminescence (PL) มากกว่าการคำนวณด้วยโปรแกรม The mixed-atom method และ VCA แต่อย่างไรก็ตามในการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันฐานเฉพาะที่อย่างยิ่งยวดกับเอมพิริคัลซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์จะความใกล้เคียงกับการทดลองหรือการคำนวณจากโปรแกรมต่างๆขึ้นกับการเลือกใช้ค่าตัวแปรในซูโดโพเทนเชียลฟอร์มแฟคเตอร์

กิตติกรรมประกาศ

บทความวิจัยฉบับนี้ได้รับทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากสถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

พิชิตพล เพ่งพิศ, ไพโรจน์ มูลตระกูล, สันติ แม้นศิริ. การคำนวณโครงสร้างแถบพลังงานโลหะผสมของ $Ge_{(1-x-y)}Si_xSn_y$. **KKU Res J** 2554; 16(7): 786-792.

ไพโรจน์ มูลตระกูล. **วัสดุศาสตร์เชิงคำนวณเบื้องต้น**. ขอนแก่น: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น; 2550.

Alzate Cardona JD, Arbel´aez Echeverri OD, Restrepo Parra E. Implementation details of a variational method to solve the time independent Schrodinger equation. **Revista Mexicana de F´ısica E** [serial online] 2017**;** 63: 12–20.

Fornberg B. Generation of Finite Difference Formulas on Arbitrarily Spaced Grid. **Mathematics of Computation** [serial online] 1988; 51(184): 699–706.

Lin H. **Growth and characterization of GeSn and SiGeSn alloys for optical interconnects** [Master Thesis in The Department of Materials Science and Engineering]. California: Stanford University; 2012.

Moontragoon P, Ikonic Z, Harrison P. Band structure calculation of SiGeSn alloy achieving direct band gap materials. **Semiconductor Science and Technology** [serial online] 2007; 22(7): 742-748.

Pavelich RL, Marsiglio F. The Kronig-Penney model extended to arbitrary potentials via numerical matrix “mechanics. **Am. J. Phys** [serial online] 2014; 83, 773-781.

Rideau D, Feraille M, Ciampolini L, Minondo M, Tavernier C, Jaouen H. Strained Si, Ge and SiGe alloys modeling with full-zone k.p method optimized from first principle calculation. **Phys. Rev. B** [serial online] 2008; 74: 195208.