การศึกษาแบบเฟิร์สพรินซิเพิลเชิงระบบของสาร $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ เพื่อการทำนายสมบัติเชิงโครงสร้างและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์อย่างมีประสิทธิภาพ

Systematic first-principles study of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ for the efficient predictions of structural properties and electronic structure

สิทธิเชนทร์ พราหมณ์ชู[1*] ชุมพล ศุภทัตกุล[2] และ ภัทรานิษฐ์ ศรีสกลทรัพย์[1]

Sittichain Pramchu[1*], Chumpol Supatutkul[2] and Phatthranit Srisakonsub[1]

บทคัดย่อ

สารกลุ่มการ์เน็ตที่มี $Y_3Al_5O_{12}$ เป็นส่วนประกอบหลัก มีความสำคัญในเทคโนโลยีด้านแสงสว่างในปัจจุบัน อย่างไรก็ตามพบว่ามีปัญหาบางประการที่ทำให้เทคโนโลยีด้านนี้แสดงประสิทธิภาพได้ไม่เต็มที่ เช่น การดักอิเล็กตรอนแบบตื้นและดัชนีการแสดงสีต่ำ (ค่า CRI) ปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยการผสมสาร $Y_3Al_5O_{12}$ กับ $Y_3Ga_5O_{12}$ ทำให้ได้สาร $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ซึ่งจำเป็นต้องปรับอัตราส่วนการผสมอย่างละเอียด (x ใน $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$) เพื่อให้ได้สมบัติที่ต้องการ การใช้การทำนายด้วยทฤษฎีที่แม่นยำ เช่น ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น (DFT) สามารถช่วยประหยัดเวลาและสารตั้งต้นที่ใช้สำหรับการสังเคราะห์สารการ์เน็ต $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ เนื่องจากค่า x ที่เหมาะสมสามารถประมาณได้ในทางทฤษฎี อย่างไรก็ตามสาร $Y_3Al_5O_{12}$ มีโครงสร้างขนาดใหญ่ เพื่อให้ได้ผลการคำนวณ DFT ที่แม่นยำ โดยไม่ใช้เวลาในการคำนวณมากเกินไปจำเป็นต้องมีการศึกษาเชิงระบบ เพื่อปรับค่าพารามิเตอร์ในการคำนวณให้ได้ระดับความแม่นยำที่ยอมรับได้ ดังนั้น ในงานนี้จึงได้ปรับหาค่าพารามิเตอร์การคำนวณที่เหมาะสม โดยการทดสอบการลู่เข้าของผลต่างพลังงานรวม ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ และผลการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) เทียบกับผลการทดลอง ทั้งนี้ค่าพารามิเตอร์การคำนวณที่ทำการทดสอบ ได้แก่ ค่าความหนาแน่นของจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point mesh) ค่าพลังงานระงับ (energy cutoff) และการประมาณ exchange-correlation จากผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงาน ได้ค่าความหนาแน่น k-point ค่าพลังงานระงับสำหรับการกระจายฟังก์ชันคลื่น เมื่อใช้ศักย์เทียม (pseudopotential) สำหรับอะตอม Y, Al, Ga และ O จาก SSSP library และ PseudoDojo ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant) ค่อนข้างสอดคล้องกับการทดลองเป็นอย่างดี โดยมีความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยระดับ 1% เมื่อคำนวณด้วย PBE exchange-correlation การประมาณ exchange-correlation แบบ PBE ให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่าการทดลอง 3 eV และค่าคลาดเคลื่อนระหว่างผลที่คำนวณได้กับการทดลองลดเหลือประมาณ 0.6 eV เมื่อคำนวณด้วย PBE0 (hybrid functional) ผลที่ได้ทำให้ทราบค่าพารามิเตอร์การคำนวณ DFT ที่เหมาะสมที่ให้ค่าการคำนวณที่น่าเชื่อถือโดยไม่ใช้เวลาในการคำนวณมากเกินไป

คำสำคัญ: สารการ์เน็ต $Y_3Al_5O_{12}$ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น การศึกษาเชิงระบบ ค่าคงที่แลตทิซ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน

[1] คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏหมู่บ้านจอมบึง

[1] Faculty of Science and Technology, Muban Chombueng Rajabhat University

[2] คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

[2] Faculty of Science, Chiang Mai University

[*] Corresponding author. E-mail: s.pramchu@gmail.com

Received: October 3, 2022; Revised: November 10, 2022; Accepted: November 22, 2022

Abstract

$Y_3Al_5O_{12}$-based garnet compounds are important in today's lighting technology but there are some problems that prevent the technology from being fully effective, e.g., shallow electron trapping and low color rendering index (CRI). These problems could be treated by mixing $Y_3Al_5O_{12}$ with $Y_3Ga_5O_{12}$ to obtain $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$. However, it needs to carefully adjust the mixing ratio (x in $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$) in order to acquire the desired properties. Using accurate theoretical predictions, i.e., density functional theory (DFT), can help to save time and precursors used for $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ garnet synthesis because the appropriate value of x can be theoretically estimated. Since $Y_3Al_5O_{12}$ has a large structure, a systematic study is required to obtain accurate DFT results without taking too much computation time. In this work, to adjust the calculation parameters to a considerable level of accuracy, the appropriate parameters such as k-point mesh density, energy cutoff and exchange-correlation were investigated based on the convergence tests of total energy difference. The DFT calculated results of lattice constant, and band gap using various methods are compared with the experimental results to identify the most efficient approaches. From the convergence test results, we obtained the appropriate k-point density, the cutoff energy for wave function expansion based on pseudopotentials of Y, Al, Ga, and O atoms from the SSSP and PseudoDojo libraries. The results of lattice constant prediction were quite consistent with the experiment with a slight error of only 1% (calculated with PBE exchange-correlation). The PBE exchange-correlation estimation yielded an energy band gap 3 eV lower than that of experiment. However, the discrepancy of band gap between our calculation and experiment was reduced to approximately 0.6 eV when the calculation was performed using PBE0 hybrid functional. The obtained results suggest that the rational DFT parameters provide reliable calculated results without too much time spent on the calculations.

คำสำคัญ: $Y_3Al_5O_{12}$ garnet, density functional theory, systematic study, lattice constant, band gap

บทนำ

สาร $Y_3Al_5O_{12}$ เป็นสารการ์เน็ตที่มีโครงสร้างผลึกสมมาตรสูง ใช้ในเชิงพานิชย์สำหรับการผลิต LED ที่ให้แสงสีขาวซึ่งมีความสำคัญต่อเทคโนโลยีในปัจจุบัน (Haranath, Chander, Sharma, & Singh, 2006; Chen et al., 2016) เช่น หน้าจอแสดงผลภาพแบบดิจิตัลสำหรับอุปกรณ์ต่าง ๆ ซึ่งเน้นการกินไฟฟ้าน้อยแต่ให้ประสิทธิภาพการส่องสว่างสูง อย่างไรก็ตาม ค่าความคมชัดของสีหรือค่า color rendering index (CRI) (Ma et al., 2017) ของ LED สีขาวที่ใช้สาร $Y_3Al_5O_{12}$ มีค่าต่ำ เนื่องจากสีที่เปล่งออกมาจากสาร $Y_3Al_5O_{12}$ มีสีเหลืองเพียงองค์ประกอบเดียว แม้เมื่อผสมกับแสงสีน้ำเงินจะสามารถทำให้เกิดแสงขาวได้ แต่ค่า CRI มีค่าต่ำทำให้การแสดงสีบนหน้าจอไม่ตรงกับสีจริงของวัตถุ (Chen, Lin, Yeh, & Liu, 2010; Bispo-Jr, Saraiva, Lima, Pires, & Davolos, 2021) จึงจำเป็นต้องมีการพัฒนาปรับค่าความยาวคลื่นแสงที่ปลดปล่อยออกมา กล่าวคือ แสงลูมิเนสเซนต์ซึ่งถูกกระตุ้นด้วย UV LED ในอุปกรณ์ (Sun, Piquette, Raukas, & Moustakas, 2016) เพื่อให้ได้องค์ประกอบของสีอื่น ๆ ได้แก่ สีแดง สีเขียว และสีน้ำเงิน ซึ่งการปรับค่าความยาวคลื่นแสงวิธีการหนึ่งสามารถทำได้โดยการผสมสาร $Y_3Al_5O_{12}$ กับ $Y_3Ga_5O_{12}$ เพื่อปรับลดค่าช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) ทำให้แสงที่ได้มีค่าความยาวคลื่นมากขึ้น (สีแดงมากขึ้น) อีกทั้งยังพบว่าการแทนที่ Al ด้วย Ga ยังช่วยกลบหลุมดักจับอิเล็กตรอนแบบตื้นได้อีกด้วย (electron shallow trap) (Fasoli et al., 2011)

เมื่อผสมสาร $Y_3Al_5O_{12}$ กับสาร $Y_3Ga_5O_{12}$ (ได้สาร $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$) ค่าสัดส่วนการผสม x ที่เปลี่ยนไปจะทำให้สารมีสมบัติเชิงแสงที่เปลี่ยนไปด้วย (Ueda, Dorenbos, Bos, Kuroishi, & Tanabe, 2015) การทดลองผสมสารโดยที่ไม่ทราบคร่าว ๆ ว่าค่า x ที่ให้สมบัติที่ต้องการมีค่าประมาณเท่าไร จะทำให้สิ้นเปลืองต้นทุนและใช้เวลาในการสังเคราะห์สารสูง เนื่องจากผลึกเชิงเดี่ยวของสารกลุ่ม $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ค่อนข้างนาน กล่าวคือ ใช้เวลาในกระบวนการ annealing นาน เช่น ที่ 1200°C-1500°C ใช้เวลาในการ annealing ประมาณ 20 ชั่วโมง (Dai et al., 2020) ซึ่งสิ้นเปลืองพลังงานมาก ดังนั้นการใช้ทฤษฎีที่มีความน่าเชื่อถือ ได้แก่ ทฤษฎีฟังก์ชันนอลความหนาแน่น เพื่อทำนายล่วงหน้าว่าค่า x ที่เหมาะสมและให้สมบัติเชิงแสงที่ต้องการ เช่น สีของแสงลูมิเนสเซนต์ที่ปลดปล่อยออกมา และปริมาณความเข้มแสงซึ่งมีความเกี่ยวเนื่องกับความหนาแน่นของหลุมดักจับอิเล็กตรอนในสารนี้ เป็นต้น จะช่วยให้ข้อมูลที่ใช้เป็นแนวทางสำหรับการทดลองได้ ทั้งนี้เพื่อประหยัดเวลาและลดค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์สาร

อย่างไรก็ตามพบว่าสารกลุ่ม $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ซึ่งมีโครงสร้างการ์เน็ต เป็นสารที่มีโครงสร้างขนาดใหญ่ มีจำนวนอะตอมต่อเซลล์หน่วยสูง คือ 160 อะตอม มีผู้ใช้ทฤษฎี DFT ในการศึกษาอยู่บ้าง (Yadav, Uberuaga, Nikl, Jiang, & Stanek, 2015; Vrubel et al., 2017) แต่ยังไม่มีรายงานข้อมูลการคำนวณเชิงระบบ (systematic calculation) โดยในการศึกษา DFT ของสารกลุ่มนี้ที่ผ่านมาผู้ศึกษาจะรายงานค่าพารามิเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณเลย โดยไม่แสดงข้อมูลการทดสอบค่าพารามิเตอร์ซึ่งเป็นที่มาของความมากน้อยของค่าพารามิเตอร์นั้น ๆ เพื่อให้ผลการคำนวณที่ได้มีความน่าเชื่อถือสูงสุดและไม่ใช้เวลาในการคำนวณนานเกินไป จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาเชิงระบบ โดยการพิจารณาพารามิเตอร์ในการคำนวณที่เหมาะสม ได้แก่ ค่าความหนาแน่นของจำนวนจุดในปริภูมิส่วนกลับ (k-point mesh) ค่าพลังงานระงับ (energy cutoff) สำหรับการกระจายฟังก์ชันคลื่นบนฐานของคลื่นระนาบ การประมาณ exchange-correlation รวมถึงผลของแรงแวนเดอร์วาลส์ และการเลือกใช้ hybrid functional ที่เหมาะสมสำหรับการทายค่าช่องว่างแถบพลังงาน เป็นต้น ดังนั้น จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การระบุค่าพารามิเตอร์การคำนวณ DFT ที่เหมาะสม โดยใช้วิธีการทดสอบการลู่เข้าของค่าผลต่างพลังงานรวม ค่าคงที่แลตทิซ และค่าช่องว่างแถบพลังงาน

วิธีการศึกษา

1. การจำลองโครงสร้างสาร

ในการศึกษาเชิงระบบเพื่อระบุค่าพารามิเตอร์ในการคำนวณ DFT ที่เหมาะสมจะขึ้นกับชนิดของสารและโครงสร้างผลึกของสารที่ศึกษาเป็นหลัก ดังนั้น ในขั้นแรกจึงต้องระบุสารและโครงสร้างผลึกของสารให้ชัดเจนก่อน สารที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ คือสาร $Y_3Al_5O_{12}$ $Y_3Ga_5O_{12}$ และสารผสม $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ในการระบุโครงสร้างผลึกของสารต้องทราบตำแหน่งของอะตอมต่าง ๆ ในโครงผลึก ทราบสมมาตรของโครงผลึก และทราบค่าคงที่แลตทิซซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของสารที่กำลังศึกษาว่าเสถียรในโครงสร้างผลึกใด สำหรับสารที่ศึกษา

ในงานนี้ สังเคราะห์ได้ในโครงสร้างการ์เน็ต ซึ่งมีลักษณะโครงสร้าง ดัง (Figure 1)

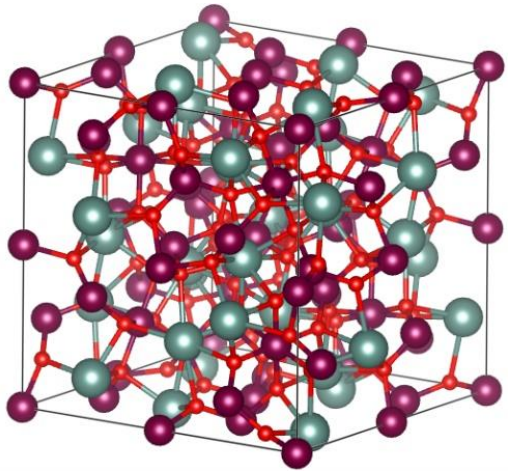

Figure 1 Crystal structure of $Y_3Al_5O_{12}$ garnet, where the blue-grey, purple, and red spheres represent Y, Al, and O atoms, respectively.

สาร $Y_3Al_5O_{12}$ เป็นสารกลุ่มที่เรียกว่า การ์เน็ต (garnet) มีโครงสร้างทรงลูกบาศก์ (cubic) และมีสมมาตรของโครงผลึกจัดอยู่ใน space group ลำดับที่ 230 ($Ia\bar{3}d$) (Muñoz-García, Anglada, & Seijo, 2009) มีตำแหน่งของธาตุ Y, Al และ O ดัง (Table 1)

โดยตำแหน่งในแนวแกน x, y, และ z อิงกับค่าคงที่แลตทิซ (lattice constant, a) เช่น a=12.008 Å (Chernyshev et al., 2017) สำหรับ $Y_3Al_5O_{12}$ ซึ่งแสดงเป็นรูปโครงสร้างได้ดัง (Figure 1) สำหรับสาร $Y_3Ga_5O_{12}$ และสารผสม $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ จะมีการแทนที่ของอะตอม Ga ในตำแหน่งของ Al เมื่อนิยามโครงสร้างผลึกของสารที่ต้องการศึกษาได้ถูกต้องแล้ว จะได้นำโครงสร้างผลึกที่จำลองไปใช้ในการคำนวณ DFT เพื่อหาพารามิเตอร์การคำนวณ DFT ที่เหมาะสม รวมถึงเพื่อทำนายสมบัติสารต่อไป

Table 1 The atomic positions and crystal symmetry of $Y_3Al_5O_{12}$ garnet

atom	atom label	symmetry multiplicity	Wyckoff label	fractional coordinate (x)	fractional coordinate (y)	fractional coordinate (z)
Y	Y1	24	c	0.12500	0.00000	0.25000
Al	Al1	24	d	0.37500	0.00000	0.25000
Al	Al2	16	a	0.00000	0.00000	0.00000
O	O1	96	h	0.53048	0.55014	0.14900

2. การคำนวณสมบัติของสารด้วย DFT

ในการคำนวณสมบัติสารด้วย DFT ได้แก่ หาพลังงานรวมของระบบ (อะตอมที่อยู่รวมกันในโครงผลึก) ค่าคงที่แลตทิซ และค่าช่องว่างแถบพลังงาน ต้องแก้สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) โดยสมการนี้ได้รับการค้นพบในปี ค.ศ. 1965 (Kohn, & Sham, 1965) มีรูปแบบดังสมการที่ (1)

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v(x) + v_H(x) + v_{xc}\right)\varphi_i(x) = \varepsilon_i\varphi_i(x) \quad (1)$$

หรือเขียนแบบย่อเป็น

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}\right)\varphi_i(x) = \varepsilon_i\varphi_i(x) \quad (2)$$

โดย $v_{eff} = v(\mathbf{x}) + v_H(\mathbf{x}) + v_{xc}$ ขึ้นกับระบบ (จำนวนอิเล็กตรอนและตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอมในโครงผลึก) ผลรวมของค่าไอเกนและพจน์อื่น ๆ ในนิยามตามสมการที่ (3) คือ พลังงานรวมของระบบ

$$E = \sum_{i}^{occ} \varepsilon_i - \int d\mathbf{r}\, v_{xc} n(\mathbf{r}) - \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\, v_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc} \quad (3)$$

เมื่อ $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} \varphi_i^*(\mathbf{r})\varphi_i(\mathbf{r})$ และ $E_{xc}[n]$ คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอนและพลังงานจากการประมาณอันตรกริยา exchange และ correlation ของอิเล็กตรอนตามลำดับ (โดยพจน์หลังขึ้นกับวิธีการประมาณที่ใช้) ผลลัพธ์สำคัญที่ได้จากการแก้สมการโคห์น-ชาม ได้แก่ ระดับชั้นพลังงานของอิเล็กตรอน พลังงานรวมของระบบ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ฟังก์ชันคลื่น ซึ่งจะมีประโยชน์ในการต่อยอดเพื่อวิเคราะห์สมบัติเชิงฟิสิกส์อื่น ๆ เช่น เสถียรภาพเชิงโครงสร้าง (structural stability) ช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) พลังงานการก่อตัวของความบกพร่อง (defect formation energy) ความถี่โฟนอน เป็นต้น

การแก้สมการโคห์น-ชาม ต้องใช้ระเบียบวิธีเชิงตัวเลขที่ซับซ้อน และควรเลือกระเบียบวิธีที่เหมาะสมกับระบบที่กำลังศึกษา เช่น ในงานวิจัยนี้ใช้ DFT เพื่อศึกษาระบบที่เป็นโครงผลึก ซึ่งการกระจายฟังก์ชันคลื่นในรูปแบบคลื่นระนาบ (plane wave) ถือเป็นฐาน (basis) ในการกระจายที่เหมาะสม เนื่องจากโครงผลึกจะปรากฏซ้ำ ๆ ใน 3 มิติ ในลักษณะทำนองเดียวกันกับคลื่น การกระจายฟังก์ชันคลื่นบนฐานของคลื่นระนาบจะทำให้การแก้สมการโคห์น-ชามสอดคล้องกับระบบที่กำลังศึกษา การใช้ฐานคลื่นระนาบมักดำเนินการควบคู่กับการใช้ศักย์เทียมเนื่องจากการกระจายคลื่นระนาบของอิเล็กตรอนชั้นในทำได้ยาก (ต้องใช้จำนวนฐานที่กระจายสูงมาก) จึงนิยมประมาณฟังก์ชันคลื่นของอะตอมต่าง ๆ ด้วยศักย์เทียม ซึ่งฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมที่ห่างจากศูนย์กลางอะตอมมากกว่ารัศมีที่กำหนดค่าหนึ่ง จะมีฟังก์ชันคลื่นตรงกับฟังก์ชันคลื่นจริงของอะตอม ภายในรัศมีค่านั้นจะทำการประมาณฟังก์ชันคลื่นเพื่อใช้เป็นตัวแทนของอิเล็กตรอนชั้นใน ทำให้ฟังก์ชันคลื่นของอะตอมมีความซับซ้อนน้อยลง ซึ่งมีหลายกลุ่มวิจัยที่ทำงานด้านการผลิตศักย์เทียมที่ได้มาตรฐานในงานนี้จะใช้ศักย์เทียมจาก Standard Solid State Pseudopotentials (SSSP) (Prandini, Marrazzo, Castelli, Mounet, & Marzari, 2018) และ PseudoDojo (van Setten et al., 2018) ในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Quantum Espresso ในการแก้สมการโคห์น-ชาม ซึ่งสามารถใช้ร่วมกันกับศักย์เทียมจาก SSSP และ PseudoDojo ได้ โปรแกรม Quantum Espresso ที่ใช้ในการคำนวณ DFT ที่ได้มาตรฐาน โดยมีการอ้างอิงที่ผ่านมามากกว่า 20,000 ครั้ง (Giannozzi et al., 2009) เนื่องจากการคำนวณ DFT มีความซับซ้อนสูงและมีพารามิเตอร์เชิงตัวเลขที่เกี่ยวข้องที่สำคัญหลายพารามิเตอร์ การเลือกพารามิเตอร์การคำนวณที่ไม่เหมาะสมจะทำให้ผลที่ได้ไม่น่าเชื่อถือ

หรืออาจใช้เวลาในการคำนวณนานเกินไปจึงต้องมีการทดสอบการลู่เข้าของสมบัติที่สนใจศึกษาเมื่อเทียบกับพารามิเตอร์การคำนวณต่าง ๆ

3. การทดสอบการลู่เข้า (convergence test)

เมื่อเริ่มการคำนวณ DFT สำหรับระบบใด ๆ เพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือโดยที่ไม่ใช้เวลาในการคำนวณมากเกินไป จำเป็นต้องมีการทดสอบการลู่เข้าของสมบัติที่สนใจศึกษา ในงานนี้ได้ทำการทดสอบการลู่เข้าโดยอิงกับ ค่าผลต่างพลังงานรวมของระบบ ค่าคงที่แลตทิซ และค่าช่องว่างแถบพลังงาน โดยหลักการในการทดสอบการลู่เข้าดำเนินการได้โดยการเพิ่มค่าพารามิเตอร์การคำนวณให้ละเอียดขึ้นเรื่อย ๆ ซึ่งโดยปกติแล้วค่าพารามิเตอร์การคำนวณที่ละเอียดจะให้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือกว่าแต่แลกมาด้วยระยะเวลาในการคำนวณที่ยาวนาน ดังนั้นเมื่อค่าพารามิเตอร์ละเอียดมากถึงระดับหนึ่ง โดยที่ผลการคำนวณที่ได้ค่อนข้างคงที่แล้วหรือไม่เปลี่ยนอย่างมีนัยสำคัญถือว่าค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวลู่เข้าแล้ว ทั้งนี้เมื่อได้ค่าพารามิเตอร์ในการคำนวณ DFT เบื้องต้นมาแล้ว เช่น k-point และพลังงานระงับที่เหมาะสมในการคำนวณสมบัติบางประการ เช่น ค่าคงที่แลตทิซ และค่าช่องว่างแถบพลังงาน จำเป็นต้องใช้วิธีการคำนวณที่ละเอียดขึ้นซึ่งคำนึงถึงผลเชิงกายภาพที่ยังไม่ได้คิด เช่น แรงแวนเดอร์วาลส์ (van de Waals correction) หรือวิธีการที่ช่วยแก้ข้อบกพร่องของ DFT ดั้งเดิม เช่น hybrid functional เป็นต้น

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

เนื่องจากในการคำนวณ DFT ไม่ใช่การคำนวณแบบเที่ยงตรง (exact solution) แต่มีค่าพารามิเตอร์เชิงตัวเลขหลายค่า เช่น ค่าพลังงานระงับ (energy cutoff) และความหนาแน่นของ k-point การประมาณพจน์ exchange-correlation ที่เหมาะสม การรวมผลของแรงแวนเดอร์วาลส์ และผลการคำนวณแบบ hybrid functional และอื่น ๆ ซึ่งค่าพารามิเตอร์ในการคำนวณเหล่านี้ต้องเลือกให้เหมาะกับระบบที่กำลังศึกษาและเหมาะกับกับสมบัติที่ต้องการทำนาย

1. ผลทดสอบการลู่เข้าของค่าผลต่างพลังงานรวม

การทดสอบการลู่เข้าของผลต่างพลังงานรวมมักเป็นจุดเริ่มต้นของการทดสอบการลู่เข้าของพารามิเตอร์การคำนวณ DFT เสมอเนื่องจากผลลัพธ์ที่ได้จากการคำนวณ DFT โดยตรง ที่สำคัญอย่างหนึ่งคือ พลังงานรวมของระบบ ซึ่งแม้พลังงานรวมจะไม่มีนัยสำคัญโดยตรงเนื่องจากการคำนวณ DFT ที่ใช้การกระจายคลื่นระนาบเป็นฐานไม่มีจุดอ้างอิงของพลังงานที่ตายตัว (arbitrary reference) แต่ผลต่างพลังงานซึ่งเกิดจากการนำพลังงานรวมของระบบที่เทียบเคียงกันได้ (เช่นมีสูตรเคมีเดียวกัน มีจำนวนอะตอมในโครงสร้างเท่ากัน ใช้ศักย์เทียมเดียวกัน เป็นต้น) มาเทียบกันสามารถให้นัยสำคัญได้ในการทดสอบการลู่เข้าของผลต่างพลังงานรวมได้ผลดัง (Figure 2)

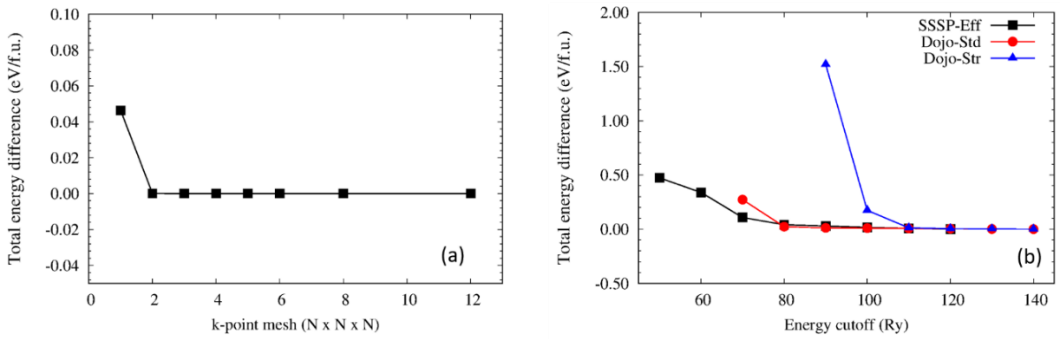

Figure 2 Convergence test based on total energy difference of k-point mesh (a) and cutoff energy for wave function expansion (b). For (a), the number defined in x-axis, such as 2 indicates that the k-point used is 2 x 2 x 2. For (b), the SSSP-Eff, Dojo-Std, Dojo-Str label the pseudopotentials used which are the efficiency set of SSSP library, the standard set of PseudoDojo, and the stringent set of PseudoDojo, respectively.

ผลจาก (Figure 2a) แสดงการทดสอบการลู่เข้าของผลต่างพลังงานรวมของระบบของสาร $Y_3Al_5O_{12}$ เทียบกับค่าพลังงานรวมเมื่อคำนวณด้วย k-point อย่างละเอียด คือ 12×12×12 (ใช้ผลที่12×12×12 เป็นอ้างอิง) พบว่าที่ค่าความหนาแน่นของ k-point เท่ากับ 2 x 2 x 2 พลังงานรวมมีค่าไม่แปรเปลี่ยนไปจากการคำนวณที่ความหนาแน่นของ k-point เท่ากับ 12×12×12 เนื่องจากค่าผลต่างพลังงานคงที่ไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นเพื่อลดระยะเวลาในการคำนวณจึงใช้ความหนาแน่นของ k-point เท่ากับ 2×2×2 เป็นค่าที่เหมาะสม ผลจาก (Figure 2b) ซึ่งเป็นผลการคำนวณของสาร $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ แสดงการทดลองการลู่เข้าของผลต่างพลังงานรวม จากการแปลค่าพลังงานระงับ ซึ่งพบว่าขึ้นอยู่กับศักย์เทียมที่ใช้ สำหรับศักย์เทียมจาก SSSP ชุดศักย์เทียมเพื่อประสิทธิภาพการคำนวณ ค่าพลังงานระงับที่ 70 Ry พบว่าเป็นค่าที่ลู่เข้า ซึ่งค่านี้เป็นผลมาจากศักย์เทียมของ Ga ซึ่งมีสัดส่วนของวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่ใช้ในการสร้างศักย์เทียมสูง (13 อิเล็กตรอนจากทั้งหมด 31 อิเล็กตรอน) ในทำนองเดียวกันสำหรับศักย์เทียมที่มาจาก PseudoDojo ชุดศักย์เทียมมาตรฐานต้องใช้ค่าพลังงานระงับที่ 80 Ry ซึ่งสูงกว่าค่าพลังงานระงับของศักย์เทียมจาก SSSP อยู่ 10 Ry เนื่องจากศักย์เทียมจาก PseudoDojo เป็นแบบ norm conserving ซึ่งต้องใช้ค่าพลังงานระงับสูงกว่าแบบ ultrasoft หรือ PAW ของ SSSP ศักย์เทียมที่เป็นชุดศักย์เทียมแบบละเอียดจาก PseudoDojo ต้องใช้ค่าพลังงานระงับสูงถึง 110 Ry เนื่องจากใช้วาเลนซ์อิเล็กตรอนในการสร้างศักย์เทียมของ Ga สูงถึง 21 อิเล็กตรอน ซึ่งจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้นช่วยเพิ่มความแม่นยำในการคำนวณสมบัติต่าง ๆ ของวัสดุ ได้แก่ ค่าช่องว่างแถบพลังงาน เป็นต้น เมื่อได้พารามิเตอร์

ในการคำนวณ DFT ที่เหมาะสมจากการทดสอบการลู่เข้าของผลต่างพลังงานรวมแล้ว จึงจะทำการทดสอบการลู่เข้าของค่าคงที่แลตทิซต่อไป

2. การคำนวณ DFT ของค่าคงที่แลตทิซ

ในการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (โดยใช้ k-point เท่ากับ 2 x 2 x 2 ค่าพลังงานระงับเท่ากับ 70 Ry และใช้ศักย์เทียมจาก SSSP) เนื่องจากค่าคงที่แลตทิซสามารถวัดได้จากการทดลอง จึงนิยมเทียบผลการคำนวณกับผลการทดลอง เพื่อระบุว่ารายละเอียดการคำนวณ DFT ใดเหมาะสม ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซของสารผสม $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (YAGG) เทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลอง $Y_3Al_5O_{12}$ (Stevenson et al., 2011), $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$ (Yousif et al., 2014), $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ (Ueda, Tanabe, & Nakanishi, 2011) และสาร $Y_3Ga_5O_{12}$ (Yousif et al., 2014) ค่อนข้างสอดคล้องกันเป็นอย่างดี โดยมีความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยระดับ 1% ทั้งนี้การคำนวณด้วย PBE exchange-correlation จะให้ระดับความแม่นยำของการทำนายค่าคงที่แลตทิซคลาดเคลื่อนไม่เกิน 5% ซึ่งอยู่ในระดับที่สามารถยอมรับได้ การที่ผลความคลาดเคลื่อนมีค่าน้อยแสดงถึงความน่าเชื่อถือของพารามิเตอร์ และองค์ประกอบต่าง ๆ ที่ใช้ในการคำนวณ ได้แก่ ศักย์เทียม ค่าพลังงานระงับ และค่าความหนาแน่นของ k-point ที่ใช้ เป็นต้น ข้อมูลที่ได้จาก (Figure 3a) ยังสามารถสรุปได้ว่า สำหรับสาร YAGG พบว่าผลของการเจือสาร Ga เข้าแทนที่ Al ทำให้ค่าคงที่แลตทิซ a เพิ่มขึ้นแบบเชิงเส้น ดังรูปทั้งนี้เนื่องจากค่ารัศมีไอออนของ Ga^{3+} ที่ใหญ่กว่า Al^{3+}

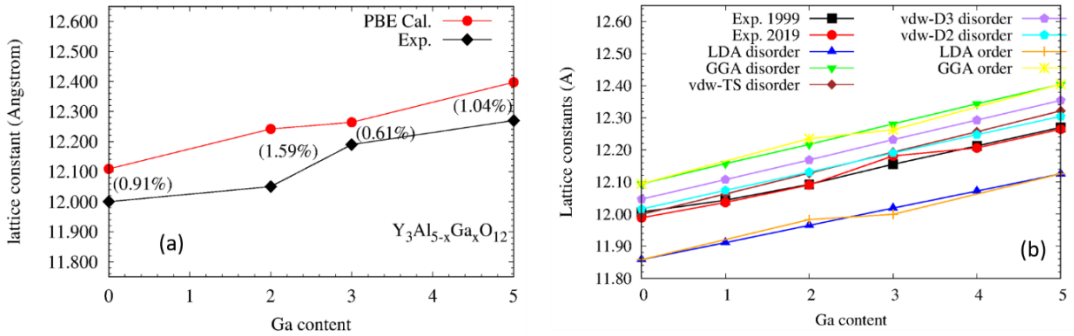

Figure 3 The DFT results of lattice constant using PBE compared with the experimental results (a) and using LDA, GGA, and PBE with van der Waals corrections based on various approaches as well as considering the effect of disorder arrangement of Al and Ga on 16a and 24d sites, compared with the experimental results (b).

ผลที่ได้จาก (Figure 3b) แสดงให้เห็นว่าสามารถเพิ่มความแม่นยำในการทำนายค่าคงที่แลตทิซของสาร YAGG ได้โดยการรวมผลของแรงแวนเดอร์วาลส์ ซึ่งมีหลายแนวทางที่ผนวกผลของแรงแวนเดอร์วาลส์

เข้ามาในการคำนวณ DFT แนวทางที่ได้รับความนิยมเป็นการคิดผลของแรงแวนเดอร์วาลส์โดยผนวกเข้ากับการประมาณแบบ PBE โดยมีแนวทางในการจำลองแรงแวนเดอร์วาลส์ที่แตกต่างกันไปโดยพยายามเพิ่มความถูกต้องขึ้นเรื่อย ๆ ตามลำดับการพัฒนา เช่น Grimme's DFT-D2 (หรือ vdW-D2 ใน (Figure 3b) (Grimme, 2006) และ TS-vdW ที่พัฒนาโดย Tkatchenko และ Scheffler (Tkatchenko, & Scheffler, 2009) พบว่าการคำนวณ DFT แบบ PBE โดยคิดผลของแรงแวนเดอร์วาลส์ตามแนวทาง DFT-D2 (vdW-D2) และ TS-vdW ให้ผลการคำนวณค่าคงที่แลตทิซที่แม่นยำมากกว่าการคำนวณด้วย PBE ธรรมดา ทั้งนี้เป็นที่ทราบกันดีว่าการคำนวณแบบ PBE และ LDA ให้ค่าคงที่แลตทิซมากกว่าและน้อยกว่าค่าการทดลองตามลำดับ การคิดผลของแรงแวนเดอร์วาลส์จะให้ค่าการคำนวณที่น้อยกว่า PBE แต่มากกว่า LDA จึงทำให้ผลการคำนวณถูกต้องมากยิ่งขึ้น แม้ระบบจะไม่ใช่โครงสร้างแบบชั้น ๆ เช่น โครงสร้างแบบ bilayer แต่การคิดแรงแวนเดอร์วาลส์พบว่ามีช่วยในการทำนายค่าคงที่แลตทิซให้แม่นยำขึ้นได้ (Klinkla, Sakulsupich, Pakornchote, Pinsook, & Bovornratanaraks, 2018)

ผลที่ได้จาก (Figure 3b) แสดงให้เห็นว่าหาก Al และ Ga เข้าครอบครองตำแหน่ง ตำแหน่ง 24d และ 16a ในโครงผลึก แบบสุ่มจะทำให้ได้แนวโน้มค่าคงที่แลตทิซ YAGG เป็นเชิงเส้นกับปริมาณ Ga ที่เปลี่ยนแปลง จากผลการทดลองในปี 1999 (Nakatsuka, Yoshiasa, & Yamanaka, 1999) วัดค่าคงที่แลตทิซได้โดยมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง ดังนั้นในการทดลองดังกล่าวคาดว่า อะตอม Al และ Ga เข้าครอบครองตำแหน่ง ตำแหน่ง 24d และ 16a ในโครงผลึกแบบสุ่ม อย่างไรก็ตามผลในทดลองในปี 2019 (Hua et al., 2019) ให้แนวโน้มค่าคงที่แลตทิซไม่เป็นเชิงเส้น โดยสาร $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$ มีค่าคงที่แลตทิซสูงกว่าแนวโน้มเส้นตรง จึงน่าสนใจว่าการจัดเรียงอะตอม Al และ Ga ในโครงผลึก อะตอม Al และ Ga อาจมีความชอบที่จะยึดครองตำแหน่ง 24d และ 16a อย่างใดอย่างหนึ่งเป็นพิเศษ (ไม่ได้กระจายแบบสุ่ม) ซึ่งทำให้ได้ผลสอดคล้องกับการทดลอง การทำนายค่าคงที่แลตทิซที่ถูกต้องจำเป็นสำหรับการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน เนื่องจากค่าคงที่แลตทิซที่ต่างกันจะให้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่ต่างกับ เมื่อได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานที่น่าเชื่อถือแล้วจึงจะสามารถคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานได้ต่อไป

3. การคำนวณ DFT ของค่าช่องว่างแถบพลังงาน

การคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วย DFT ให้ถูกต้องมีความซับซ้อนสูง เนื่องจาก DFT นั้นมองภาพอิเล็กตรอนอยู่ภายใต้อันตรกิริยาคูลอมบ์จากอิเล็กตรอนอื่น ในแบบที่อิเล็กตรอนที่กำลังสนใจ (single electron) มองอิเล็กตรอนรอบข้างในรูปแบบความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density) ซึ่งความหนาแน่นอิเล็กตรอนดังกล่าวนับรวมส่วนที่เกิดจากตัวมันเองด้วย นั่นคือ มีตัวอิเล็กตรอนเองอยู่ในความหนาแน่นเล็กตรอนรวมเสมอ ซึ่งเป็นผลจากการสร้างความหนาแน่นอิเล็กตรอนในสมการโคห์น-ชาม ทั้งที่ความหนาแน่นเล็กตรอนควรมาจากเฉพาะอิเล็กตรอนรอบข้างเท่านั้น ดังนั้นอิเล็กตรอนจึงเกิดอันตรกิริยากับตัวเอง (electron self-interaction) ในการคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน นิยามจากผลต่างระหว่างค่าระดับพลังงานต่ำสุดของชั้นอิเล็กตรอนอิสระ (CBM) และระดับพลังงานสูงสุด

ของชั้นวาเลนซ์อิเล็กตรอน (VBM) ในชั้น CB ไม่มีอิเล็กตรอนอยู่จึงไม่มีปัญหาจาก electron self-interaction แต่ในชั้นวาเลนซ์อิเล็กตรอน (VB) มีอิเล็กตรอนอยู่หนาแน่น การที่มีส่วนของตัวอิเล็กตรอนที่กำลังสนใจเองเกินมาอยู่ในความหนาแน่นอิเล็กตรอนรอบข้าง ทำให้อิเล็กตรอนกับภาพของตัวเองในความหนาแน่นอิเล็กตรอนจะผลักกันเสมอ ซึ่งเป็นอันตรกิริยาที่ไม่ควรเกิดขึ้น ผลที่ตามมาทำให้ระดับพลังงานของชั้น VBM สูงขึ้นแบบที่ไม่ควรจะเป็น (ประจุชนิดเดียวกันวางใกล้กันพลังงานไฟฟ้าที่ได้เป็นบวก) ทำให้ VBM เข้าใกล้ CBM มากขึ้น การคำนวณช่องว่างแถบพลังงานด้วย DFT ที่ใช้exchange-correlation พื้นฐาน เช่น LDA (local density approximation) หรือ GGA (generalized gradient approximation) จึงได้ค่าช่องว่างแถบพลังงานต่ำกว่าการทดลองเสมอซึ่งอาจต่ำกว่าเกิน 50%

เพื่อทำให้การคำนวณ DFT ทำนายค่าช่องว่างแถบพลังงานได้ถูกต้องมากยิ่งขึ้น จึงได้มีการปรับปรุงส่วนของการประมาณ exchange-correlation โดยความหมายทั่วไปของพจน์ exchange คือการที่อิเล็กตรอนที่มีสปินตรงกันข้ามกันจะหลีกเลี่ยงซึ่งกันและกัน (ไม่มาอยู่ใกล้ ๆ กัน เช่น ในออบิทอลเดียวกันตามหลักการกีดกันของเพาลี) และพจน์ correlation หมายถึง การที่อิเล็กตรอนจะหลีกเลี่ยงซึ่งกันและกันไม่เข้าใกล้กันมากเกินไปเนื่องจากแรงผลักจากอันตรกิริยาคูลอมบ์ การที่การคำนวณ DFT พื้นฐานมีความผิดพลาดจาก electron self-interaction ซึ่งภาพของอิเล็กตรอนที่อยู่ในความหนาแน่นอิเล็กตรอนกับตัวอิเล็กตรอนเองต้องมีสปินเดียวกันอยู่แล้ว และหากมีส่วนหนึ่งเข้าใกล้กันมาก ๆ (สปินเดียวกันอยู่ด้วยกัน) ก็ไม่เป็นไปตามหลักการกีดกันของเพาลี เพื่อแก้ข้อผิดพลาดส่วนนี้นิยมใช้การผสม exact exchange (พจน์ exchange ที่ถูกต้อง) ซึ่งสามารถนิยามได้จากการประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟ็อค (Hartree-Fox approximation) มาผสมกับพจน์ exchange จากการประมาณแบบ LDA หรือ GGA (เรียกว่า hybrid functional) เนื่องจากไม่สามารถทราบได้ว่าความรุนแรงของอันตรกิริยาคูลอมบ์เนื่องจาก electron self-interaction มีมากน้อยเพียงใดสำหรับแต่ละสาร (LDA และ GGA ก็ไม่ได้ผิดพลาด 100% ยังมีส่วนที่ถูกต้องอยู่) ดังนั้นเพื่อชดเชยความผิดพลาดในส่วนของพจน์ exchange จึงอาจจะต้องปรับสัดส่วนการผสม exact exchange ที่คำนวณได้จากการประมาณแบบฮาร์ทรี-ฟ็อค ให้เหมาะสมกับสารที่กำลังสนใจ แต่โดยทั่วไปสัดส่วนการผสมนี้จะถูกแปลค่าเพื่อให้ผลการทำนายใกล้เคียงกับผลการทดลองของสารส่วนใหญ่ เช่น 25% สำหรับ hybrid functional ที่พัฒนาโดย Heyd Scuseria และ Ernzerhof (HSE) และ PBE0 เป็นต้น

ในงานนี้ได้คำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานด้วย PBE (DFT ปกติ) และทดสอบการคำนวณด้วย hybrid functional แบบต่าง ๆ เนื่องจาก hybrid functional เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเพิ่มความแม่นยำในการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน แต่ยังไม่มีการรายงานว่า hybrid functional แบบใดที่ใช้ผลการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานของสาร YAGG แม่นยำที่สุด โดย hybrid functional ที่ทดสอบ ได้แก่ PBE0, GauPBE และ HSE ซึ่งได้รับความนิยมในการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำต่าง ๆ ผลที่ได้แสดงได้ดัง (Figure 4a)

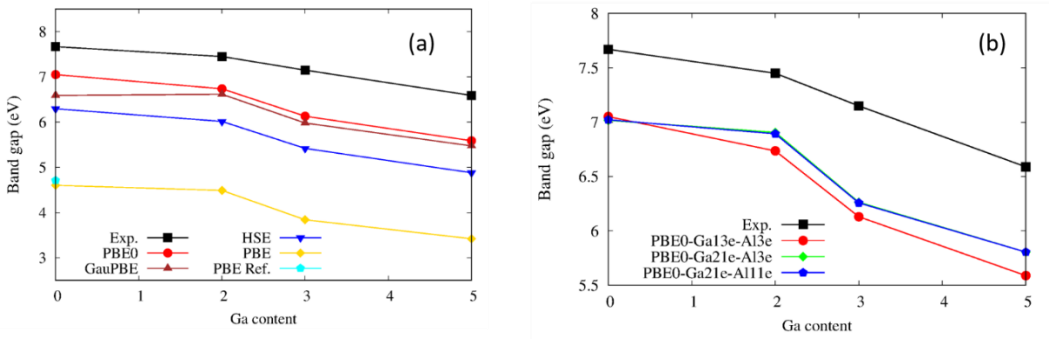

Figure 4 The DFT results of band gap of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ garnet using PBE and hybrid functional with PBE0, GauPBE, and HSE approaches compared with the experimental results (a), the PBE0 results improved by increasing the number of valence electrons of Al and Ga pseudopotential used in the band gap calculation.

จากผลของการคำนวณที่ได้ใน (Figure 4a) พบว่าการใช้ hybrid functional แบบ PBE0 ซึ่งผสม exact exchange 25% ช่วยยกระดับให้ค่าช่องว่างแถบพลังงาน ที่คำนวณได้จากวิธี PBE แบบปกติให้ถูกต้องใกล้เคียงกับผลการทดลอง (Ueda, Dorenbos, Bos, Kuroishi, & Tanabe, 2015) มากขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ คือจากความคลาดเคลื่อนในการคำนวณ band gap จากระดับ 3 eV เหลือประมาณ 0.6 eV (ในกรณีของ $Y_3Al_3Ga_2O_{12}$) ผลการคำนวณเมื่อเปรียบเทียบผลจากทฤษฎีด้วยกันสอดคล้องกันเป็นอย่างดี ได้แก่ ผลการคำนวณด้วย PBE จาก Ref. (Xu, & Ching, 1999) (จุดห้าเหลี่ยมสีฟ้าใน (Figure 4a) ใกล้เคียงกับสี่เหลี่ยมสีเหลือง) เมื่อเปรียบเทียบผลการคำนวณในกลุ่มของ hybrid functional ด้วยกัน พบว่า PBE0 ให้ค่าการคำนวณที่แม่นยำมากที่สุด โดยสังเกตุว่าค่าช่องว่างแถบพลังงานที่คำนวณด้วย PBE0 มีความคลาดเคลื่อนกับผลการทดลองมากขึ้นเมื่อปริมาณ Ga เพิ่มขึ้น จึงสงสัยว่าความผิดพลาดดังกล่าวเป็นผลมากจากศักย์เทียมของ Ga หรือไม่ จึงได้ทดสอบศักย์เทียมของ Ga โดยเพิ่มคุณภาพของศักย์เทียม จากการใช้ศักย์เทียม PseudoDojo ชุดศักย์เทียมมาตรฐาน มาใช้ศักย์เทียม PseudoDojo ชุดศักย์เทียมแบบละเอียด ซึ่งต่างกันตรงศักย์เทียมของ Ga ที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเพิ่มขึ้นจาก 13 ตัว เป็น 21 ตัว และต้องปรับค่าพลังงานระงับจาก 80 Ry เป็น 110 Ry ดังที่ได้ทดสอบมาแล้วก่อนหน้า ดังนั้นจึงได้ทดสอบเพิ่มจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนซึ่งสำหรับศักย์เทียมที่ได้มาตรฐานศักย์เทียมที่มีจำนวนวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่าจะให้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือมากกว่า และยิ่งสามารถใช้ทุกอิเล็กตรอนในการคำนวณ (all electron calculation) ผลลัพธ์จะยิ่งน่าเชื่อถือ ผลที่ได้ใน (Figure 4b) ทำให้ทราบว่าการใช้ศักย์เทียมของ Ga ที่มี 21 อิเล็กตรอนช่วยให้ผลการคำนวณช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับการทดลองมากยิ่งขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ (กราฟสีน้ำเงินเทียมกับสีแดง) กล่าวคือ ใกล้เคียงผลการทดลองมาก

ขึ้นอีกประมาณ 0.3 eV สำหรับสาร $Y_3Ga_5O_{12}$ แต่การเพิ่มจำนวนอิเล็กตรอนของ Al จาก 3 เป็น 11 อิเล็กตรอน (Al 11 อิเล็กตรอนได้จาก (Hamann, 2013) พบว่าไม่มีผลต่อการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอิเล็กตรอนในชั้น 2s และ 2p ของ Al สามารถประมาณให้เป็นคอร์อิเล็กตรอนในศักย์เทียมได้โดยไม่มีผลต่อการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน ในขณะที่การนำอิเล็กตรอนในชั้น 3s และ 3p ของ Ga ไปเป็นคอร์อิเล็กตรอนในศักย์เทียมมีผลทำให้ความแม่นยำในการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานลดลงไปประมาณ 0.3 eV ในกรณีของสาร $Y_3Ga_5O_{12}$ ซึ่งความคลาดเคลื่อนระดับ 0.3 eV นำไปสู่การทำนายค่าสีของสเปคตรัมการปลดปล่อยแสงที่ผิดเพี้ยนได้ จึงสรุปได้ว่า

สรุป

การศึกษาเชิงระบบของการคำนวณด้วย DFT ของสาร YAGG พบว่าค่า k-point เท่ากับ 2×2×2 เพียงพอสำหรับการคำนวณ DFT เนื่องจากให้ผลต่างพลังงานรวมที่คงที่ ค่าพลังงานระงับของการกระจายฟังก์ชันคลื่นเท่ากับ 70 Ry 80 Ry และ 110 Ry เพียงพอสำหรับการคำนวณ DFT โดยใช้ศักย์เทียมจาก SSSP ชุดศักย์เทียมประสิทธิภาพ PseudoDojo ชุดศักย์เทียมแบบมาตรฐาน และ PseudoDojo ชุดศักย์เทียมแบบละเอียด ตามลำดับ การประมาณ exchange-correlation แบบ PBE แม่นยำเพียงพอสำหรับการคำนวณเชิงโครงสร้าง กล่าวคือได้ ค่าคงที่แลตทิซของสารกลุ่ม $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ คลาดเคลื่อนไม่ถึง 1% อย่างไรก็สามารถทำนายค่าคงที่แลตทิซให้ใกล้เคียงกับค่าการทดลองมากขึ้นได้โดยการรวมผลของแรงแวนเดอร์วาลส์ตามแนวทางของ Grimme's D2 และ vdW-TS มาช่วยในการคำนวณ ในการคำนวณค่าช่องว่างระดับพลังงานพบว่า แม้ใช้การคำนวณแบบ hybrid functional ซึ่งช่วยลดผล self-interaction ของอิเล็กตรอน แต่ความคลาดเคลื่อนยังอยู่ที่ระดับ 0.7-1.0 eV ซึ่งมีนัยสำคัญทำให้การทำนายสีของแสงลูมิเนสเซนส์คลาดเคลื่อนได้มาก การปรับศักย์เทียมของ Ga จากใช้วาเลนซ์อิเล็กตรอน 13 ตัวมาเป็น 21 ตัว พบว่าช่วยเพิ่มความแม่นยำในการคำนวณช่องว่างแถบพลังงาน โดยเฉพาะในกรณีของ $Y_3Ga_5O_{12}$ ซึ่งค่าความคลาดเคลื่อนลดลง 0.3 eV อย่างไรก็ตามผลการคำนวณค่าช่องว่างแถบพลังงานยังไม่แม่นยำมากพอ จึงต้องปรับการคำนวณด้วยวิธีที่ละเอียดขึ้น เช่น การคำนวณแบบ GW ซึ่งเป็นแนวทางที่น่าสนใจศึกษาในอนาคต อย่างไรก็ตามผลการศึกษาเชิงระบบที่ได้คาดว่าจะเป็นข้อมูลพื้นฐานที่เป็นประโยชน์ทั้งกับนักทฤษฎีและนักทดลอง ผู้สนใจคำนวณ DFT ของสารนี้ต่อไป

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากทุนอุดหนุนวิจัยมหาวิทยาลัยราชภัฏหมู่บ้านจอมบึง ตามกรอบทุนสนับสนุนงานวิจัยพื้นฐาน (Fundamental Fund) ประเภท Basic Research Fund ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2564 (รหัสโครงการ 50164)

เอกสารอ้างอิง

Bispo-Jr, A. G., Saraiva, L. F., Lima, S. A. M., Pires, A. M., & Davolos, M. R. (2021). Recent prospects on

phosphor-converted LEDs for lighting, displays, phototherapy, and indoor farming. *Journal of Luminescence*, *237*, 118167.

Chen, J., Liu, Y., Mei, L., Peng, P., Cheng, Q., & Liu, H. (2016). Design of a yellow-emitting phosphor with enhanced red emission via valence state-control for warm white LEDs application. *Scientific Reports*, *6*(1), 31199.

Chen, L., Lin, C.-C., Yeh, C.-W., & Liu, R.-S. (2010). Light Converting inorganic phosphors for white light-emitting diodes. *Materials*, *3*(3), 2172–2195.

Chernyshev, V. A., Serdcev, A. V., Petrov, V. P., Nikiforov, A. E., Avram, C. N., & Avram, N. M. (2017). The crystal structure of rare earth impurity centers R^{3+} in $Y_3Al_5O_{12}$: Ab Initio calculations. *AIP Conference Proceedings*, *1916*(1), 030005.

Dai, Z., Boiko, V., Grzeszkiewicz, K., Saladino, M. L., Li, J., & Hreniak, D. (2020). Effect of annealing treatment on the persistent luminescence of $Y_3Al_2Ga_3O_{12}$:Ce^{3+},Cr^{3+},Pr^{3+} ceramics. *Optical Materials*, *105*, 109888.

Fasoli, M., Vedda, A., Nikl, M., Jiang, C., Uberuaga, B. P., Andersson, D. A., McClellan, K. J., & Stanek, C. R. (2011). Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth $Lu_3Al_5O_{12}$ garnet scintillators using Ga^{3+} doping. *Physical Review B*, *84*(8), 081102.

Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., … Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *21*(39), 395502.

Grimme, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of Computational Chemistry*, *27*(15), 1787-1799.

Hamann, D. R. (2013). Optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotentials. *Physical Review B*, *88*(8), 085117.

Haranath, D., Chander, H., Sharma, P., & Singh, S. (2006). Enhanced luminescence of $Y_3Al_5O_{12}$:Ce^{3+} nanophosphor for white light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, *89*(17), 173118.

Hua, H., Feng, S., Ouyang, Z., Shao, H., Qin, H., Ding, H., Du, Q., Zhang, Z., Jiang, J., & Jiang, H. (2019). YAGG:Ce transparent ceramics with high luminous efficiency for solid-state lighting application. *Journal of Advanced Ceramics*, *8*(3), 389–398.

Klinkla, R., Sakulsupich, V., Pakornchote, T., Pinsook, U., & Bovornratanaraks, T. (2018). The crucial role of density functional nonlocality and on-axis CH3NH3 rotation induced I2 formation in hybrid organic-inorganic $CH_3NH_3PbI_3$ cubic perovskite. *Scientific Reports*, *8*(1), 13161.

Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140*(4A), A1133-A1138.

Ma, R., Ma, C., Zhang, J., Long, J., Wen, Z., Yuan, X., & Cao, Y. (2017). Energy transfer properties and enhanced color rendering index of chromaticity tunable green-yellow-red-emitting $Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+}, Cr^{3+} phosphors for white light-emitting diodes. *Optical Materials Express*, *7*(2), 454-467.

Muñoz-García, A. B., Anglada, E., & Seijo, L. (2009). First-principles study of the structure and the electronic structure of yttrium aluminum garnet $Y_3Al_5O_{12}$. *International Journal of Quantum Chemistry*, *109*(9), 1991-1998.

Nakatsuka, A., Yoshiasa, A., & Yamanaka, T. (1999). Cation distribution and crystal chemistry of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 5$) garnet solid solutions. *Acta Crystallographica Section B*, *55*(3), 266-272.

Prandini, G., Marrazzo, A., Castelli, I. E., Mounet, N., & Marzari, N. (2018). Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *Npj Computational Materials*, *4*(1), 1-13.

Stevenson, A. J., Li, X., Martinez, M. A., Anderson, J. M., Suchy, D. L., Kupp, E. R., Dickey, E. C., Mueller, K. T., & Messing, G. L. (2011). Effect of SiO_2 on densification and microstructure development in Nd:YAG transparent ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, *94*(5), 1380-1387.

Sun, H., Piquette, A., Raukas, M., & Moustakas, T. D. (2016). Enhancement of yellow light extraction efficiency of $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ceramic converters using a 2-D TiO_2 hexagonal-lattice nanocylinder photonic crystal layer. *IEEE Photonics Journal*, *8*(1), 1-10.

Tkatchenko, A., & Scheffler, M. (2009). Accurate molecular Van Der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Physical Review Letters*, *102*(7), 073005.

Ueda, J., Dorenbos, P., Bos, A. J. J., Kuroishi, K., & Tanabe, S. (2015). Control of electron transfer between Ce^{3+} and Cr^{3+} in the $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ host via conduction band engineering. *Journal of Materials Chemistry C*, *3*(22), 5642-5651.

Ueda, J., Tanabe, S., & Nakanishi, T. (2011). Analysis of Ce^{3+} luminescence quenching in solid solutions between $Y_3Al_5O_{12}$ and $Y_3Ga_5O_{12}$ by temperature dependence of photoconductivity measurement. *Journal of Applied Physics*, *110*(5), 053102.

van Setten, M. J., Giantomassi, M., Bousquet, E., Verstraete, M. J., Hamann, D. R., Gonze, X., & Rignanese, G.-M. (2018). The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table. *Computer Physics Communications*, *226*, 39-54.

Vrubel, I. I., Polozkov, R. G., Shelykh, I. A., Khanin, V. M., Rodnyi, P. A., & Ronda, C. R. (2017). Bandgap engineering in yttrium–aluminum garnet with Ga doping. *Crystal Growth & Design*, *17*(4), 1863-1869.

Xu, Y.-N., & Ching, W. Y. (1999). Electronic structure of yttrium aluminum garnet $Y_3Al_5O_{12}$. *Physical Review B*, *59*(16), 10530–10535.

Yadav, S. K., Uberuaga, B. P., Nikl, M., Jiang, C., & Stanek, C. R. (2015). Band-gap and band-edge engineering of multicomponent garnet scintillators from first principles. *Physical Review Applied*, *4*(5), 054012.

Yousif, A., Kumar, V., Ahmed, H. A. A. S., Som, S., Noto, L. L., Ntwaeaborwa, O. M., & Swart, H. C. (2014). Effect of Ga^{3+} doping on the photoluminescence properties of $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Bi^{3+}$ phosphor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *3*(11), R222.