

การจำลองโครงสร้างภายใต้ภาวะความดันสูงของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์  
และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub>

นายทวีสิน ฤกษ์ขจรนามกุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2554  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

HIGH PRESSURE STRUCTURES SIMULATION OF  $\text{CuInSe}_2$  AND IB-III-VI<sub>2</sub> TERNARY  
COMPOUNDS

Mr. Taweesin Rerkhajornnamkul

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การจำลองโครงสร้างภายใต้ภาวะความดันสูงของคอปเปอร์อินเดียมไดซัลไฟด์และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI <sub>2</sub>
โดย	นายทวิสิน ฤกษ์ขจรนามกุล
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนารักษ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไศจพิงศ์ ฉัตรวราภรณ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขจรยศ อยู่ดี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนารักษ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ไศจพิงศ์ ฉัตรวราภรณ์)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.ปนัดดา เดชาดิลก)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(อาจารย์ ดร.สิริพัฒน์ ประโทนเทพ)

ทวิสิน ฤกษ์ขจรนามกุล : การจำลองโครงสร้างภายใต้ภาวะความดันสูงของคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> (HIGH PRESSURE STRUCTURES SIMULATION OF CuInSe<sub>2</sub> AND IB-III-VI<sub>2</sub> TERNARY COMPOUNDS) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ธิตี บวรรัตนารักษ์, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ผศ.ดร.โคจิพงศ์ ฉัตรภรณ์ 73 หน้า.

คอปเปอร์อินเดียมแกเลียมไดซีลีไนด์ (CIGS : CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>) เป็นตัวดูดกลืนแสงที่มีประสิทธิภาพสูงและได้มีการศึกษาทางด้านสมบัติมาตลอดระยะเวลากว่า 20 ปี อย่างไรก็ตามงานวิจัยที่ศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์ภายใต้ภาวะรุนแรงและการวิเคราะห์ในเชิงลึกยังมีน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับสารกึ่งตัวนำอื่นๆ ที่มีการนำมาผลิตเป็นเซลล์สุริยะเช่นซิลิกอน ในงานวิจัยนี้ การเปลี่ยนเฟสโครงสร้างและสมบัติเชิงฟิสิกส์ของคอปเปอร์อินเดียมไดซีลีไนด์ (CIS : CuInSe<sub>2</sub>) รวมไปถึงสารประกอบ IB-III-VI<sub>2</sub> อื่นๆ ได้ศึกษาภายใต้ภาวะความดันสูง โดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT : Density Functional Theory) การจำลองนี้ได้ดำเนินการโดยใช้โปรแกรม CASTEP พลังงานรวมของโครงสร้างภายใต้ภาวะความดันสูงได้คำนวณเพื่อหาโครงสร้างที่เสถียรด้วยเงื่อนไขทางอุณหพลศาสตร์แบบเจาะจง

ภาควิชา.....ฟิสิกส์..... ลายมือชื่อนิสิต.....  
 สาขาวิชาสาขาวิชา.....ฟิสิกส์..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2554..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

## 5172297423 : MAJOR PHYSICS

KEYWORDS : CuInSe<sub>2</sub> / Simulation / High Pressure / Phase Transition / Density Functional Theory

TAWEESIN RERKHAJORNAMKUL : HIGH PRESSURE STRUCTURES SIMULATION OF CuInSe<sub>2</sub> AND IB-III-VI<sub>2</sub> TERNARY COMPOUNDS. ADVISOR : ASST. PROF. THITI BOVORNARATANAARAKS, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST. PROF. SOJIPHONG CHATRAPHORN, Ph.D., 73 pp.

Copper indium gallium diselenide (CIGS : CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>) is a high efficiency light absorbent, of which physical properties under ambient pressure have been intensively studied for over 20 years. However, only a few researches under extreme conditions have been carried out for their physical property and in-depth analysis compared to the other semiconductors used for solar cell application such as silicon. In this research, structural phase transitions and physical properties of copper indium diselenide (CIS : CuInSe<sub>2</sub>) along with the other IB-III-VI<sub>2</sub> compound were studied under high pressure using density functional theory (DFT). Simulations were performed using CASTEP code. Total energy of the structures under high pressures was calculated in order to determine the stable structure at specific thermodynamic conditions.

Department : Physics..... Student's Signature .....

Field of Study : Physics..... Advisor's Signature .....

Academic Year : 2011..... Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่เสร็จสมบูรณ์ได้ หากไม่ได้รับการช่วยเหลือและเป็นกำลังใจจากทุกท่านดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตน์นารักษ์ และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.โสจิพงศ์ ฉัตรภรณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม สำหรับการช่วยเหลือ แนะนำ ชี้แนะทั้งความรู้และแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณกรรมการคุมสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปได้

ขอขอบพระคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ (ThEP) ที่ช่วยสนับสนุนทางการเงินในการทำวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นคร ไพศาลกิตติสกุล สำหรับการแนะนำความรู้และเป็นกำลังใจ

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ในกลุ่มห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรง ที่คอยเป็นกำลังใจและแนะนำความรู้เกิดเล็กเกิดน้อยในงานวิทยานิพนธ์

สุดท้ายขอขอบพระคุณคุณพ่อสุชาติ และคุณแม่กัญญาที่คอยเป็นกำลังใจตลอดเวลา หากไม่ได้กำลังใจในส่วนนี้ วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่อาจสำเร็จลงได้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1    บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์.....	3
2    ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ระบบโครงสร้างผลึก.....	4
2.2 โครงสร้างผลึกที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้.....	6
2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่น .....	8
2.4 อุณหพลศาสตร์และสมการของสถานะ.....	12
2.5 โครงสร้างแถบพลังงาน.....	15
2.6 สมบัติเชิงแสง.....	17
3    เทคนิคการจำลอง.....	20
3.1 เทคนิคการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันัลความหนาแน่นในการจำลองโครงสร้าง ผลึก.....	20
3.2 การทดสอบการลู่เข้า.....	21
3.3 ขั้นตอนการคำนวณ.....	24
3.4 เทคนิคการวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตร.....	26

บทที่	หน้า
	3.5 การจำลองแถบพลังงานและสมบัติเชิงแสง..... 27
4	ผลการวิเคราะห์ข้อมูล..... 29
	4.1 สมบัติเชิงกลและอุณหพลศาสตร์ของ $\text{CuInSe}_2$ และสารประกอบ สามธาตุ IB-III-VI <sub>2</sub> ..... 29
	4.2 การวิเคราะห์ข้อมูลจากสมบัติเชิงกลและอุณหพลศาสตร์..... 41
	4.3 การวิเคราะห์ช่องว่างแถบพลังงาน..... 46
	4.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสง..... 50
5	สรุปและอภิปรายผลการวิจัย..... 56
	5.1 สมบัติเชิงกลและอุณหพลศาสตร์..... 56
	5.2 ช่องว่างแถบพลังงาน..... 56
	5.3 สมบัติเชิงแสง..... 57
	5.4 การประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ..... 57
	รายการอ้างอิง..... 59
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....61



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
3.1	ค่าการสูญเสียของพลังงานคัตออฟ.....	22
3.2	ค่าการสูญเสียของ k-point .....	23
3.3	แสดงตำแหน่งอะตอมของ CuAlSe <sub>2</sub> , CuGaSe <sub>2</sub> , CuInSe <sub>2</sub> , AgInSe <sub>2</sub> และ AuInSe <sub>2</sub> โครงสร้าง Cmcm .....	26
3.4	แสดงตำแหน่งอะตอมของ CuInS <sub>2</sub> และ CuInTe <sub>2</sub> โครงสร้าง Cmcm .....	26
4.1	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ CuInSe <sub>2</sub> .....	30
4.2	แสดงผลการคำนวณของ CuInSe <sub>2</sub> ด้วยโปรแกรม CASTEP เทียบกับผลการ ทดลอง.....	31
4.3	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInSe <sub>2</sub> .....	31
4.4	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInSe <sub>2</sub> .....	31
4.5	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ CuInS <sub>2</sub> .....	32
4.6	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInS <sub>2</sub> .....	33
4.7	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInS <sub>2</sub> .....	33
4.8	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ CuInTe <sub>2</sub> .....	34
4.9	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInTe <sub>2</sub> .....	34
4.10	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInTe <sub>2</sub> .....	34
4.11	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ CuAlSe <sub>2</sub> .....	35
4.12	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuAlSe <sub>2</sub> .....	36
4.13	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuAlSe <sub>2</sub> .....	36
4.14	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ CuGaSe <sub>2</sub> .....	37
4.15	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuGaSe <sub>2</sub> .....	37
4.16	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuGaSe <sub>2</sub> .....	37

ตารางที่	หน้า
4.17	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ AgInSe <sub>2</sub> ..... 38
4.18	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ AgInSe <sub>2</sub> ..... 39
4.19	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ AgInSe <sub>2</sub> ..... 39
4.20	ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ AuInSe <sub>2</sub> ..... 40
4.21	แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ AuInSe <sub>2</sub> ..... 40
4.22	แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ AuInSe <sub>2</sub> ..... 40
4.23	ปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ..... 41
4.24	มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างซาลโคไฟไรต์..... 41
4.25	เปรียบเทียบผลการทดลองการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 กับงานวิจัยนี้..... 42
4.26	ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1..... 42
4.27	ปริมาตรก่อนและหลังการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1..... 43
4.28	มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างรีออกซอลด์ที่ความดันใดๆ..... 43
4.29	มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างรีออกซอลด์ที่ความดัน 23 GPa ..... 44
4.30	ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2..... 44
4.31	ปริมาตรก่อนและหลังการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2..... 45
4.32	มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างออร์โทโรมบิกที่ความดันใดๆ..... 45
4.33	ข้อมูลดิบจากการจำลองช่องว่างแถบพลังงาน..... 46
4.34	เปรียบเทียบช่องว่างแถบพลังงานที่ความดันบรรยากาศ..... 49
4.35	เปรียบเทียบอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงาน..... 49

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	แผนภาพของภาคตัดขวางของเซลล์สุริยะ.....	1
2.1	ตารางธาตุ ที่แสดงสารประกอบ $CuInSe_2$ และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI <sub>2</sub> ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ซึ่งได้แก่ $CuInS_2$ , $CuInTe_2$ , $CuAlSe_2$ , $CuGaSe_2$ , $AgInSe_2$ และ $AuInSe_2$ .....	4
2.2	แสดงโครงสร้างผลึกซึ่งประกอบด้วยแลตทิซและเบซิสในปริภูมิสองมิติ.....	5
2.3	แสดงโครงสร้างผลึก 7 ระบบยูนิตเซลล์ และ 14 บราวเวสแลตทิซ.....	6
2.4	โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ ( $I\bar{4}2d$ ).....	7
2.5	โครงสร้างผลึกแบบรีอ็อกซอลต์ ( $Fm\bar{3}m$ ).....	7
2.6	โครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิก ( $Cmcm$ ).....	8
2.7	แสดงการเลื่อนระนาบในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2.....	8
2.8	การแทนฟังก์ชันคลื่นจริงด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์จริงด้วยศักย์เทียม.....	11
2.9	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตร (E-V curve).....	13
2.10	แบบจำลองบ่อศักย์หลายบ่อใน 1 มิติ.....	15
2.11	กราฟโครงสร้างแถบพลังงานในแบบจำลอง 1 มิติ.....	16
2.12	กราฟโครงสร้างแถบพลังงานใน 3 มิติ.....	17
3.1	แสดงขั้นตอนการคำนวณของทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น.....	20
3.2	กราฟการลู่เข้าของพลังงานคัตออฟ.....	22
3.3	กราฟการลู่เข้าของ k-point .....	23
3.4	รูปร่างของซาลโคไฟไรต์แบบพริมิทีฟเซลล์.....	24
3.5	ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบตัวอย่าง: $CuInSe_2$ .....	27
4.1	แสดงการลงจุดกราฟของสารประกอบ $CuInSe_2$ 3 โครงสร้าง.....	29
4.2	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $CuInSe_2$ .....	30
4.3	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $CuInS_2$ .....	32
4.4	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $CuInTe_2$ .....	33
4.5	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $CuAlSe_2$ .....	35
4.6	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $CuGaSe_2$ .....	36
4.7	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $AgInSe_2$ .....	38
4.8	กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ $AuInSe_2$ .....	39

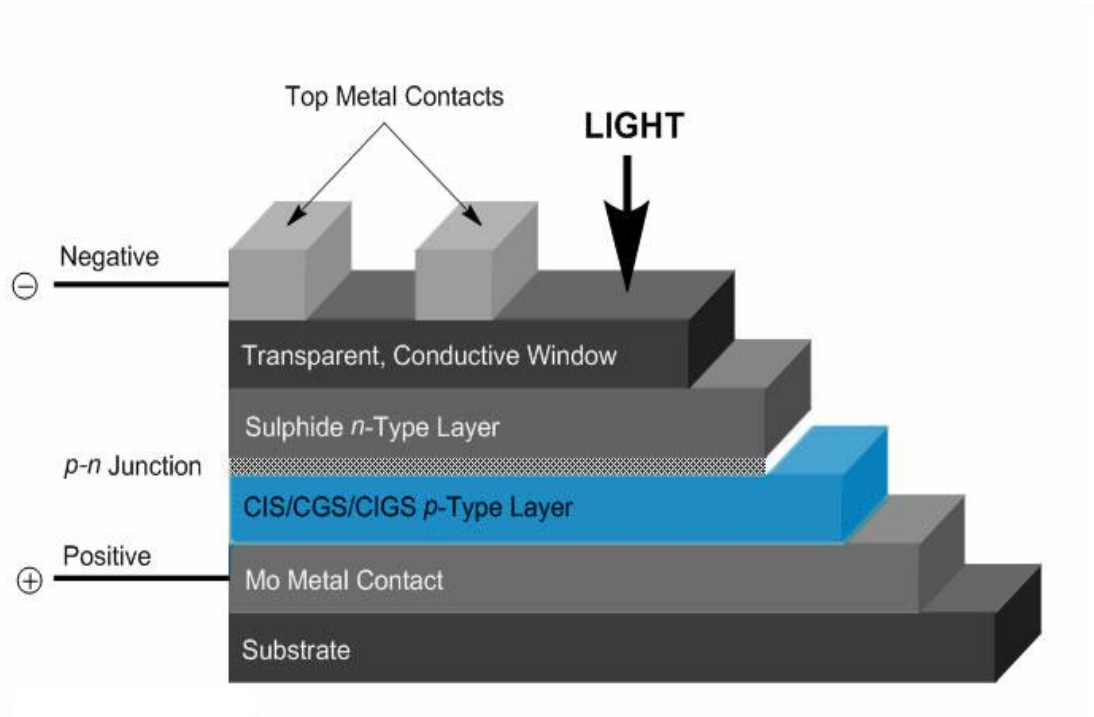
ภาพที่	หน้า
4.9	กราฟแสดงช่องว่างแถบพลังงานของ $\text{CuInSe}_2$ ที่ความดันต่างๆ..... 47
4.10	กราฟแสดงช่องว่างแถบพลังงานของ $\text{CuInS}_2$ , $\text{CuInTe}_2$ , $\text{AuInSe}_2$ ที่ความดัน ต่างๆ..... 47
4.11	กราฟแสดงช่องว่างแถบพลังงานของ $\text{CuAlSe}_2$ , $\text{CuGaSe}_2$ , $\text{AgInSe}_2$ ที่ความดัน ต่างๆ..... 48
4.12	การสะท้อนของแสงของแต่ละระนาบของ $\text{CuInSe}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 50
4.13	การสะท้อนของระนาบ 001 ของ $\text{CuInSe}_2$ ที่ความดันบรรยากาศและความดัน 8 GPa..... 51
4.14	การสะท้อนของแสงของระนาบ 001 ของ $\text{Cu-In-VI}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 51
4.15	การสะท้อนของแสงของระนาบ 001 ของ $\text{Cu-III-Se}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 52
4.16	การสะท้อนของแสงของระนาบ 001 ของ $\text{IB-In-Se}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 52
4.17	การดูดกลืนของแสงของแต่ละระนาบของ $\text{CuInSe}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 53
4.18	การดูดกลืนของระนาบ 001 ของ $\text{CuInSe}_2$ ที่ความดันบรรยากาศและความดัน 8 GPa..... 53
4.19	การดูดกลืนของแสงของระนาบ 001 ของ $\text{Cu-In-VI}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 54
4.20	การดูดกลืนของแสงของระนาบ 001 ของ $\text{Cu-III-Se}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 54
4.21	การดูดกลืนของแสงของระนาบ 001 ของ $\text{IB-In-Se}_2$ ที่ความดันบรรยากาศ..... 55

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

พลังงานที่ใช้บนโลกมีการใช้เพิ่มขึ้นทุกปี ในขณะที่แหล่งพลังงานที่นำมาใช้บนโลกที่เป็นแหล่งใหญ่ๆ ได้แก่ น้ำมัน ถ่านหิน และ ก๊าซธรรมชาติ กำลังจะหมดสิ้นไป จึงต้องมีพลังงานทดแทนที่ใช้แล้วไม่มีวันหมดสิ้นได้แก่พลังงานจากแสงอาทิตย์ ซึ่งในปีที่ผ่านมาๆ มามีการใช้เซลล์สุริยะเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ผู้วิจัยจึงมีความต้องการจะศึกษาในส่วนนี้



ภาพที่ 1.1 แผนภาพของภาคตัดขวางของเซลล์สุริยะ [1]

$\text{CuInSe}_2$  เป็นสารประกอบชนิดหนึ่งที่อยู่ในชั้นสารกึ่งตัวนำชนิด p ในเซลล์สุริยะซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่ทำหน้าที่เป็นตัวดูดกลืนแสงอาทิตย์ได้ดีที่สุด ณ เวลาคูปัจจุบัน ผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษาสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  เป็นพิเศษ นอกจากนี้ สารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> อื่นๆ ก็ยังเป็นที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัติบางประการคล้ายกับ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งสารประกอบบางชนิดอาจมีสมบัติที่เหมาะสมกว่า  $\text{CuInSe}_2$  ก็จะได้นำมาใช้แทนหรือใช้ผสมกับ  $\text{CuInSe}_2$  ได้

นอกจากการเปลี่ยนสารประกอบแล้ว ความดันก็เป็นตัวแปรหนึ่งที่จะทำให้สารประกอบเปลี่ยนสมบัติไปบ้าง ซึ่ง อาจจะเปลี่ยนไปทางที่ดีกว่าหรือทางที่ด้อยกว่าก็จำเป็นจะต้องศึกษาต่อไป ในการศึกษาสมบัติดังกล่าวนอกจากจะมีประโยชน์ในการพัฒนาเซลล์สุริยะแล้วอาจจะมีประโยชน์กับเทคโนโลยีอื่นๆ ต่อไปได้อีก

ความดันนั้นเป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนไป โดยในงานวิจัยนี้สนใจโครงสร้างทั้งหมด 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้างซาลโคไฟไรต์ (I42d), โครงสร้างรีอิกซอลล์ (Fm3m) และ โครงสร้างออร์โทโรมบิก (Cmcm) ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการทำการทดลองหาความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 ของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  [2, 3, 4] และหาความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 ของสารประกอบ  $\text{CuInS}_2$  [3, 4],  $\text{CuInTe}_2$  [5],  $\text{CuGaSe}_2$  [5] และ  $\text{CuAlSe}_2$  [6, 7, 8]

นอกจากจะมีการทำการทดลองหาความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้วยังมีงานวิจัยที่ทำการทดลองหาช่องว่างแถบพลังงานงาน (energy band gap) ที่ความดันต่างๆ กับสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  [3, 9],  $\text{CuInS}_2$  [3, 10],  $\text{CuInTe}_2$  [5],  $\text{CuGaSe}_2$  [5],  $\text{CuAlSe}_2$  [11, 12] และ  $\text{AgInSe}_2$  [9, 13]

ในงานวิจัยนี้จะศึกษาความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2, ช่องว่างแถบพลังงาน และ สมบัติเชิงแสงของสารประกอบทั้งหมด 7 ชนิด ได้แก่  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$  โดยวิธีการจำลองด้วยโปรแกรม Material Studio และโปรแกรมสำเร็จรูป CASTEP ซึ่งเป็นโปรแกรมที่ใช้กันอย่างแพร่หลายและมีความน่าเชื่อถือสูง

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาสมบัติและโครงสร้างที่เปลี่ยนไปเนื่องจากความดันของ  $\text{CuInSe}_2$  และสารประกอบ IB-III-VI<sub>2</sub> อื่นๆ เพื่อที่จะดูแนวโน้มและผลกระทบที่จะเกิดขึ้น ซึ่งจะนำไปพัฒนาเซลล์สุริยะและเทคโนโลยีอื่นๆ ต่อไป

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การศึกษการเปลี่ยนโครงสร้างภายใต้ภาวะความดันสูงในวิทยานิพนธ์นี้มีขอบเขตการศึกษาดังต่อไปนี้

1.3.1 สารประกอบที่จะนำมาศึกษามี 7 ชนิด ได้แก่  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$

1.3.2 โครงสร้างที่จะศึกษาในภาวะความดันสูงมี 3 โครงสร้าง ได้แก่ โครงสร้างซาลโคไฟไรต์ (I42d), โครงสร้างรีอิกซอลล์ (Fm3m) และ โครงสร้างออร์โทโรมบิก (Cmcm)

1.3.3 สมบัติเชิงกล, อุณหพลศาสตร์, ช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้างทั้ง 3 และสมบัติเชิงแสงซึ่งได้แก่การสะท้อนและการดูดกลืนของโครงสร้างซาลโคไฟไรต์

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ฐานข้อมูลตัวแปรสถานะสำหรับการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในภาวะความดันสูงของสารประกอบสามธาตุทั้ง 7 ชนิด ดังนี้

- 1.4.1 ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรของสารประกอบทั้ง 3 โครงสร้าง
- 1.4.2 ความดันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง
- 1.4.3 ช่องว่างแถบพลังงานที่ความดันต่างๆ ของโครงสร้างซาลโคไฟไรต์
- 1.4.4 ช่องว่างแถบพลังงานของโครงสร้างร็อกซอลต์และออร์โทโรมบิก
- 1.4.5 สมบัติเชิงแสงซึ่งได้แก่การสะท้อนและการดูดกลืนของโครงสร้างซาลโคไฟไรต์

#### 1.5 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ประกอบด้วย 5 บท ซึ่งได้แก่ บทที่ 1 กล่าวถึงบทนำซึ่งประกอบด้วยความเป็นมาและความสำคัญ, วัตถุประสงค์ของการวิจัย, ขอบเขตของการวิจัย และ ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎี ซึ่งประกอบด้วย โครงสร้างผลึก, ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory:DFT), อุณหพลศาสตร์, โครงสร้างแถบพลังงาน และ สมบัติเชิงแสง บทที่ 3 กล่าวถึงเทคนิคการจำลอง ซึ่งใช้โปรแกรม Material Studio และ CASTEP ในการจำลอง บทที่ 4 กล่าวถึงผลการวิเคราะห์ข้อมูล และบทที่ 5 กล่าวถึง การสรุปและอภิปรายผลการวิจัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับการจำลองโครงสร้างผลึกในภาวะความดันสูงของ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งประกอบด้วย ระบบโครงสร้างผลึก โดยจะเน้นโครงสร้างผลึกของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศและความดันสูง และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> ซึ่งได้แก่  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$ , ทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น, อุณหพลศาสตร์ และ สมบัติที่สนใจศึกษาเป็นพิเศษ ได้แก่ โครงสร้างแถบพลังงานและสมบัติเชิงแสง

**Periodic Table of the Elements**

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

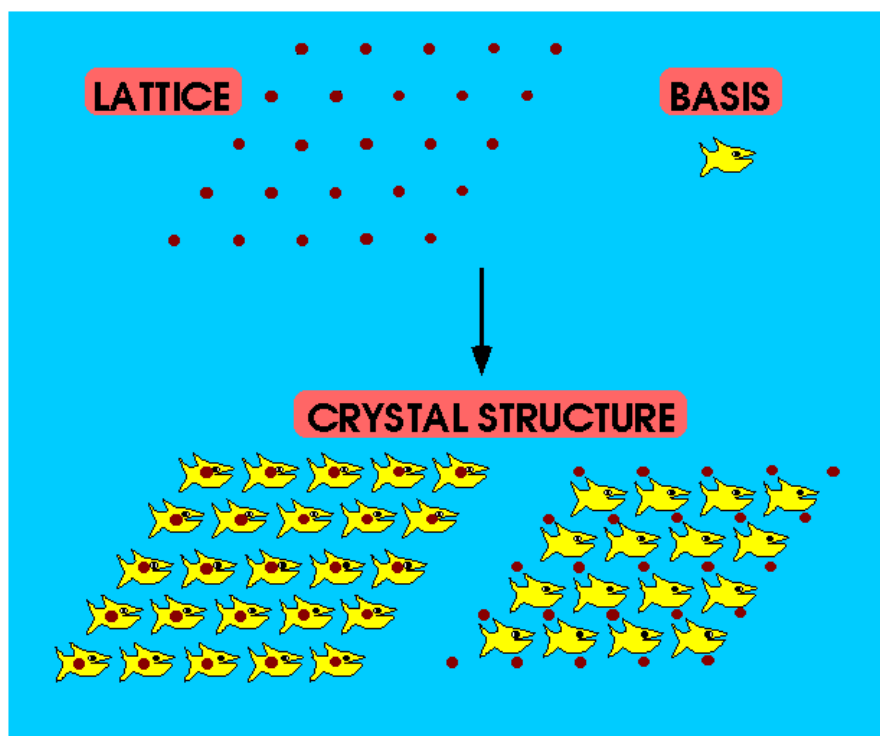
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

ภาพที่ 2.1 ตารางธาตุ [14] ซึ่งแสดงสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> ที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ซึ่งได้แก่  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$

### 2.1 ระบบโครงสร้างผลึก

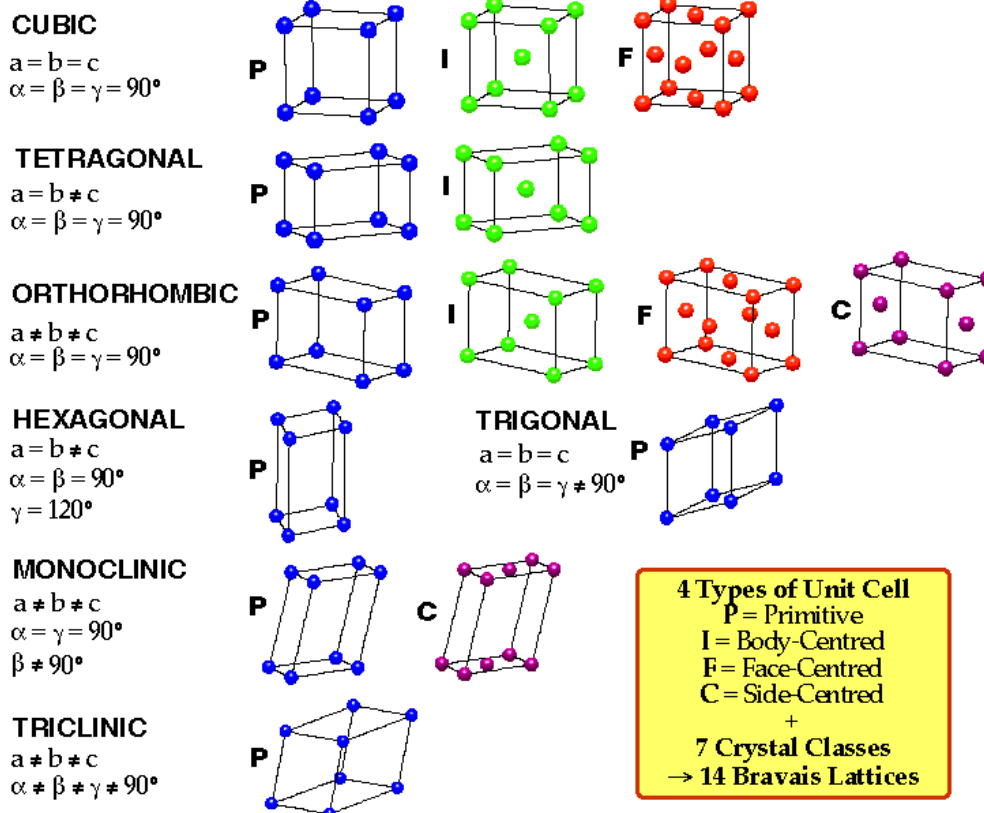
โครงสร้างผลึกประกอบด้วยแลตทิซ (lattice) ซึ่งคือ กลุ่มของจุดที่วางเว้นระยะห่างกันเป็นคาบในปริภูมิ และเบซิส (basis) คือ อะตอมหรือกลุ่มอะตอมที่วางตัวอยู่เป็นคาบในแลตทิซ





ภาพที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกซึ่งประกอบด้วยแลตทิซและเบซิสในปริภูมิสองมิติ [15]

โครงสร้างผลึกแบ่งออกได้เป็น 7 ระบบยูนิทเซลล์ คือ ลูกบาศก์ (cubic) เตตระโกนอล (tetragonal) ออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เฮกซะโกนอล (hexagonal) ไตรโกนอล (trigonal) โมโนคลินิก (monoclinic) และ ไตรคลินิก (triclinic) ซึ่งแต่ละระบบยังสามารถแบ่งได้อีก 4 ชนิดของยูนิทเซลล์ คือ ปริมิทีฟ (primitive, P) ซึ่งมีเบซิสอยู่ที่มุมทั้งแปด, บอดีเซ็นเตอร์ (body-center, I) ซึ่งนอกจากจะมีเบซิสอยู่ที่มุมทั้งแปดแล้วยังมีเบซิสอยู่กึ่งกลางยูนิทเซลล์, เฟสเซ็นเตอร์ (face-center, F) มีเบซิสอยู่ที่มุมทั้งแปดและด้านทั้งหก, และเบสเซ็นเตอร์ (base-center, C) มีเบซิสอยู่ที่มุมทั้งแปดและด้านอีกสองด้าน ซึ่งเมื่อนำระบบยูนิทเซลล์และชนิดของยูนิทเซลล์มาประกอบกันโดยตัดส่วนที่ซ้ำกันออกจะได้เป็น 14 บราวเวสแลตทิซ (Bravais lattice) ดังภาพที่ 2.3



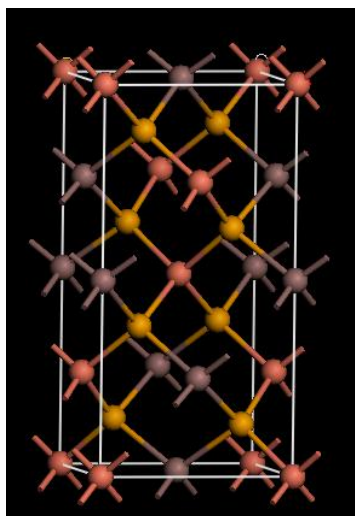
ภาพที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึก 7 ระบบยูนิตเซลล์ และ 14 บราวเวสแลตทิซ [15]

นอกจากโครงสร้างผลึกจะแบ่งได้ 7 ระบบยูนิตเซลล์ และ 14 บราวเวสแลตทิซแล้ว เมื่อพิจารณาถึงทฤษฎีกลุ่ม จะสามารถแบ่งได้ถึง 230 สเปซกรุป

## 2.2 โครงสร้างผลึกที่นำมาศึกษาในงานวิจัยนี้

เนื่องจาก  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่ใช้ในการผลิตเซลล์สุริยะ มีบทบาทสำคัญทางด้านเทคโนโลยี การศึกษาสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  จึงเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับงานวิทยาศาสตร์ในงานวิจัยนี้สนใจการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่ความดันสูง จึงได้พิจารณาสารประกอบนี้ 3 โครงสร้างแรกของการเพิ่มความดันดังต่อไปนี้

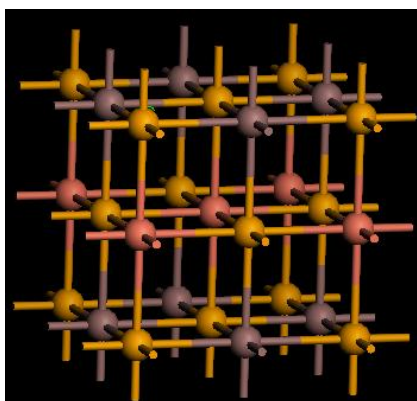
### 2.2.1 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ ( $I\bar{4}2d$ )



ภาพที่ 2.4 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ ( $I\bar{4}2d$ ); แดง-หมู่ IB, เทา-หมู่ III, เหลือง-หมู่ VI

สารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> โดยทั่วไปแล้วที่ความดันปกติบนพื้นโลกมักพบโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ ซึ่งมีรูปร่างของผลึกเป็นเตตระโกนอล โดยมีพารามิเตอร์  $a = b \neq c$  และมีมุมทุกมุมเป็นมุมฉาก สเปซกรุปคือ  $I\bar{4}2d$  ตัวอย่างเช่น CuInSe<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศมีพารามิเตอร์  $a = 5.7783 \text{ \AA}$  และ  $c = 11.5616 \text{ \AA}$  [2] สารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> นี้โดยมากแล้วจะเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นที่น่าสนใจเนื่องจากนำมาผลิตเป็นอุปกรณ์เทคโนโลยีได้ การศึกษาในที่นี่จะศึกษาที่ภาวะความดันสูง เพื่อที่จะดูสมบัติต่างๆ ในภาวะที่ถูกบีบอัด

### 2.2.2 โครงสร้างผลึกแบบร็อกซอลต์ ( $Fm\bar{3}m$ )

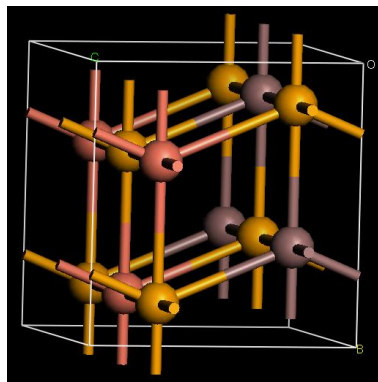


ภาพที่ 2.5 โครงสร้างผลึกแบบร็อกซอลต์ ( $Fm\bar{3}m$ ); แดง-หมู่ IB, เทา-หมู่ III, เหลือง-หมู่ VI

โครงสร้างผลึกแบบร็อกซอลต์นี้จะมีรูปร่างเช่นเดียวกับ NaCl ซึ่งมีสเปซกรุปเป็น  $Fm\bar{3}m$  แต่สำหรับสารประกอบสามธาตุจะแตกต่างกัน โดยมีไอออนบวก 2 ธาตุ โดยมีระนาบ IB-VI สลับกับระนาบ III-VI [16, 17] ดังที่แสดงในภาพที่ 2.5 โครงสร้างนี้เกิดจากการอัดความดันของสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ ซึ่งเมื่อมีความดันที่เหมาะสมอยู่ค่าหนึ่งก็จะ

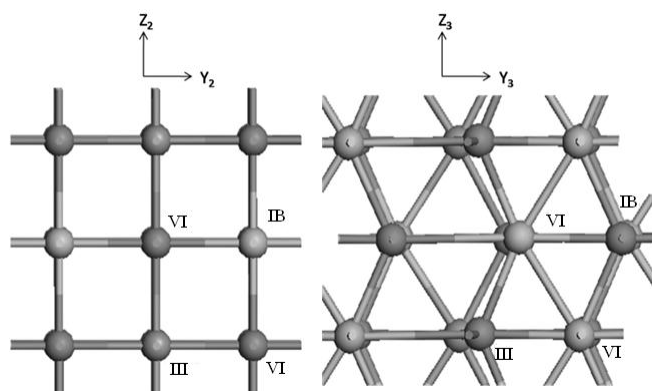
เปลี่ยนโครงสร้างทันที สำหรับสารประกอบแต่ละชนิดก็จะมีความดันที่ทำให้เปลี่ยนโครงสร้างแตกต่างกันไป

### 2.2.3 โครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรอมบิก (Cmcm)



ภาพที่ 2.6 โครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรอมบิก (Cmcm); แดง-หมู่ IB, เทา-หมู่ III, เหลือง-หมู่ VI

เมื่อโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์โดนอัดความดันแล้วเปลี่ยนโครงสร้างครั้งแรกเป็นโครงสร้างผลึกแบบรีคอกซอลต์ จากนั้นอัดความดันเพิ่มขึ้นไปอีก ระยะเวลา IB-VI จะเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านหนึ่ง ในขณะที่ ระยะเวลา III-VI จะเลื่อนตำแหน่งไปอีกทางหนึ่งซึ่งมีทิศตรงข้ามกัน [16, 17] ดังภาพที่ 2.7 ทำให้พารามิเตอร์  $a \neq b \neq c$  โครงสร้างที่เกิดขึ้นนี้เป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก มีสเปซกรุปเป็น Cmcm



ภาพที่ 2.7 แสดงการเลื่อนระยะในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 [17]

### 2.3 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory: DFT)

ในการศึกษาสมบัติของสารประกอบที่เป็นโครงสร้างผลึกนั้น ในการจำลองจะมีการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (DFT) ซึ่งมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีควอนตัม (Quantum Theory) โดยที่ระบบควอนตัมหลายอนุภาค (Quantum Many Body System) จะสามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการชเรอดิงเงอร์ (Schrödinger Equation) ดังนี้

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

จากสมการข้างต้นจะเห็นว่ามือนุภาคจำนวน  $N$  อนุภาค และแต่ละอนุภาคเคลื่อนที่ใน 3 มิติ จะมีระดับความเสรี (Degree of Freedom) ทั้งหมด  $3N$  จึงเป็นปัญหาที่ซับซ้อนมาก ซึ่งสามารถเขียนแฮมิลโทเนียนของระบบได้ดังนี้

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (2.2)$$

โดยที่  $m, \vec{r}$  เป็นมวลและตำแหน่งของอิเล็กตรอน

$M, \vec{R}$  เป็นมวลและตำแหน่งของนิวเคลียส

ซึ่งต่อไปจะกำหนดให้  $\hbar = m = e = 1$  ซึ่งเป็นหน่วยอะตอมฮาร์ทรีย์ (Hartree)

ใน 3 พจน์แรกเป็นพจน์ที่เกี่ยวข้องกับอิเล็กตรอนซึ่งคือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน, พลังงานคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน และ พลังงานคูลอมบ์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสตามลำดับ ส่วนพจน์ที่ 4 และ 5 เป็นพจน์ที่เกี่ยวข้องกับนิวเคลียสซึ่งคือ พลังงานจลน์ของนิวเคลียสและพลังงานคูลอมบ์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสตามลำดับ ซึ่งมีความซับซ้อนมาก ต่อมาบอร์นและออปเพนไฮเมอร์ (Born and Oppenheimer) [18] ได้ทำการประมาณโดยถือว่านิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน จึงให้พจน์ที่ 4 และ 5 ซึ่งเป็นพจน์ของนิวเคลียสเป็นการคำนวณแบบกลศาสตร์นิวตันและเพิ่มเข้าไปทีหลัง ทำให้แฮมิลโทเนียนในส่วนของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นกลศาสตร์ควอนตัมมีสมการเป็น

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (2.3)$$

ในการประมาณของบอร์นและออปเพนไฮเมอร์ ถึงแม้จะตัดพจน์ของนิวเคลียสออกไปแล้วแต่ก็ยังคงมีความซับซ้อนอยู่ ซึ่งไม่สามารถแก้สมการชเรอดิงเงอร์ได้ ในปี 1920 โทมัสและเฟอร์มี (Thomas and Fermi) [19, 20] ได้เสนอการใช้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.4)$$

ในปี 1964 โฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg and Kohn) [21] ได้พิสูจน์ว่าที่สถานะพื้น (Ground State) พลังงานรวมของระบบสามารถเขียนให้อยู่ในรูปความหนาแน่นอิเล็กตรอน

$$E[n(\vec{r})] = F[n(\vec{r})] + \int V_{ext} n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (2.5)$$

ซึ่งพจน์แรกคือฟังก์ชันนัลเอกภพ (Universal Functional) เป็นพลังงานที่เกิดจากอิเล็กตรอนเพียงอย่างเดียว ส่วนพจน์หลังเป็นพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

ในเวลา 1 ปีถัดมาโคห์นและชาม (Kohn and Sham) [22] ได้เสนอแนวคิดโดยการกระจายพจน์แรกซึ่งประกอบด้วย พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน, อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนและพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

$$F[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r} d^3\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.6)$$

จากสมการที่ (2.5) และ (2.6) สามารถเขียนสมการใหม่ซึ่งมีชื่อเรียกว่าสมการโคห์น-ชาม ดังนี้

$$E[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{XC}[n(\vec{r})] + \int V_{ext}n(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.7)$$

ซึ่งพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่จะนำมาใช้ในงานวิจัยนี้ จะใช้แบบการประมาณค่าความชันทั่วไป (Generalized Gradient Approximation: GGA) ของเพอร์ดู-เบิร์ค-เอิร์นเซอร์ฮอฟ (Perdew-Burke-Ernzerhof: PBE)

$$E_{XC}^{GGA,PBE}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (2.8)$$

ในการแก้สมการนั้นสามารถเขียนให้อยู่ในรูปสมการโคห์น-ชาม และ ระดับชั้นพลังงานโคห์น-ชาม (Kohn-Sham Orbital) ดังนี้

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.9)$$

ซึ่งศักย์ยังผล (Effective Potential:  $V_{eff}$ ) ประกอบด้วย

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

โดยแต่ละพจน์คือ ศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียส, ศักย์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน และ ศักย์แลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ตามลำดับ

สำหรับโครงสร้างผลึกที่มีการจัดตัวเป็นคาบ จะใช้ฟังก์ชันคลื่นเป็นคลื่นระนาบ (Plane Wave) ซึ่งฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนสามารถเขียนเป็นผลของส่วนของคาบเซลล์และส่วนของคลื่นคือ

$$\psi_i(\vec{r}) = \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}]f_i(\vec{r}) \quad (2.11)$$

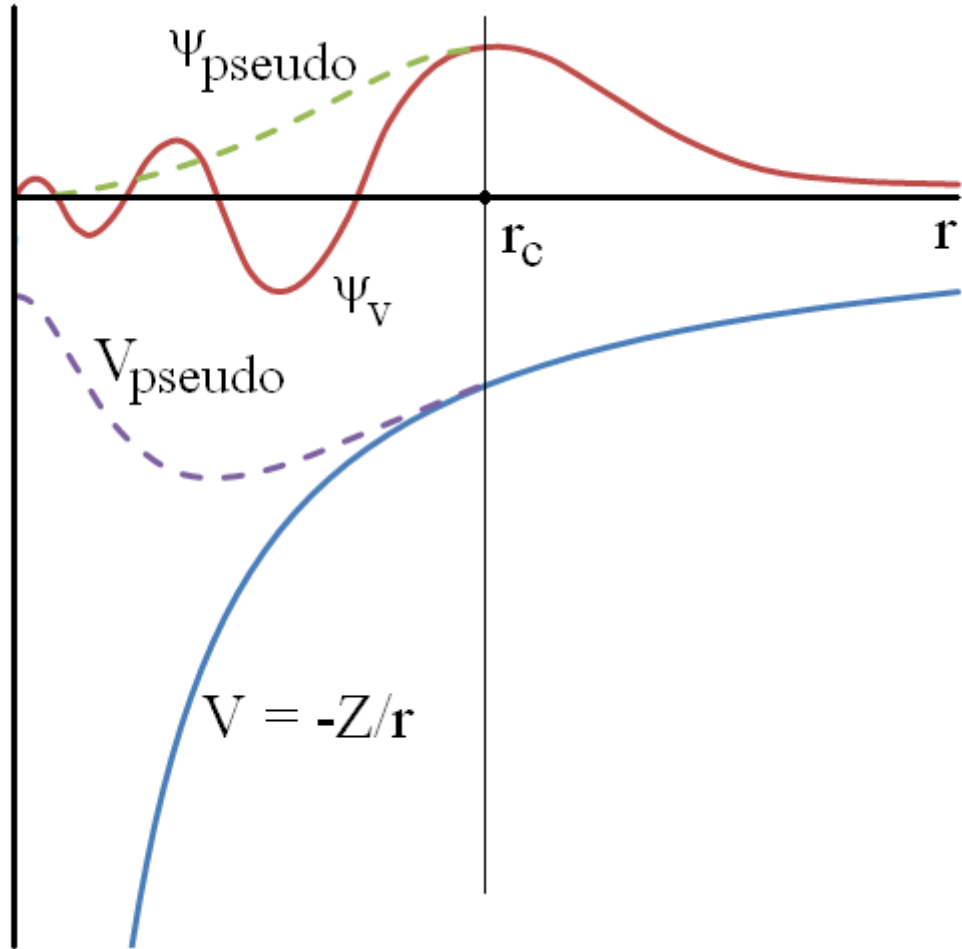
ส่วนของคาบเซลล์ของฟังก์ชันคลื่นสามารถกระจายโดยใช้เซตมูลฐานของเซตไม่ต่อเนื่องของคลื่นระนาบ ซึ่งเวกเตอร์คลื่นคือเวกเตอร์แลตทิซกลับส่วนของผลึก

$$f_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \quad (2.12)$$

เมื่อเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ  $\vec{G}$  นิยามโดย  $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2\pi m$  สำหรับทุกๆ  $\vec{l}$  เมื่อ  $\vec{l}$  คือเวกเตอร์แลตทิซของผลึกและ  $m$  เป็นจำนวนเต็ม ฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้โดยผลรวมของคลื่นระนาบ

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \exp[i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}] \quad (2.13)$$

นอกจากนี้อิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้นิวเคลียสหรืออิเล็กตรอนแกน (Core Electron) จะต้องอธิบายด้วยฟังก์ชันคลื่นที่มีความถี่สูงทำให้กินทรัพยากรและเวลาในการคำนวณมาก ในปี 1982 ไคลน์แมนและบายแลนเดอร์ (Kleinman and Bylander) [23] จึงเสนอแนวคิดของศักย์เทียม (Pseudopotential) เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าวโดยการแทนฟังก์ชันคลื่นจริงด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียม (Pseudo-wavefunction) และศักย์จริงด้วยศักย์เทียมซึ่งจะแสดงในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 การแทนฟังก์ชันคลื่นจริงด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์จริงด้วยศักย์เทียม [24]

ในการนำทฤษฎีบทลือกไปใช้ในสมการโคห์น-ฮาม จะมีความสะดวกกว่าเมื่อแปลงเวกเตอร์แลตทิซเป็นเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ โดยสมการโคห์น-ฮามของแลตทิซส่วนกลับคือ

$$\sum_{\vec{G}'} \left[ \frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i,\vec{k}+\vec{G}'} = \epsilon_i c_{i,\vec{k}+\vec{G}} \quad (2.14)$$

ซึ่งศักย์ยังผลของแลตทิซส่วนกลับประกอบด้วย

$$V_{eff}(\vec{G} - \vec{G}') = V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{e-e}(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \quad (2.15)$$

### 2.3.1 แบบจำลองทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

#### 2.3.1.1 การประมาณค่าความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA)

การประมาณค่าความหนาแน่นเฉพาะที่ จะพิจารณาเฉพาะความหนาแน่นในแต่ละจุดเท่านั้น โดยไม่สนใจจลรอบข้าง

$$E_{XC}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{XC}[n(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.16)$$

### 2.3.1.2 การประมาณค่าความชันทั่วไป (GGA)

การประมาณค่าความชันทั่วไปเป็นการประมาณค่าแบบค่านิ่งผลของจุดรอบข้าง โดยจะเพิ่มค่าเกรเดียนของความหนาแน่นอิเล็กตรอนด้วย

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (2.17)$$

โดยที่

$$\varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \vec{\nabla}n(\vec{r})] = F(s) \varepsilon_{XC}[n(\vec{r})] \quad (2.18)$$

$$F(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa} \quad (2.19)$$

เมื่อ  $s = \frac{|\vec{\nabla}n(\vec{r})|}{2k_F n}$ ,  $\mu = \beta \left(\frac{\pi^2}{3}\right) = 0.21951$  และ  $\kappa = 0.804$

## 2.4 อุณหพลศาสตร์และสมการของสถานะ

### 2.4.1 อุณหพลศาสตร์

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นพารามิเตอร์ที่สำคัญตัวหนึ่งคือพลังงานเสรีกิบบส์ (Gibbs free energy:  $G$ ) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับพารามิเตอร์ทางอุณหพลศาสตร์ตัวอื่นดังนี้ [25]

$$G = E + PV - TS \quad (2.20)$$

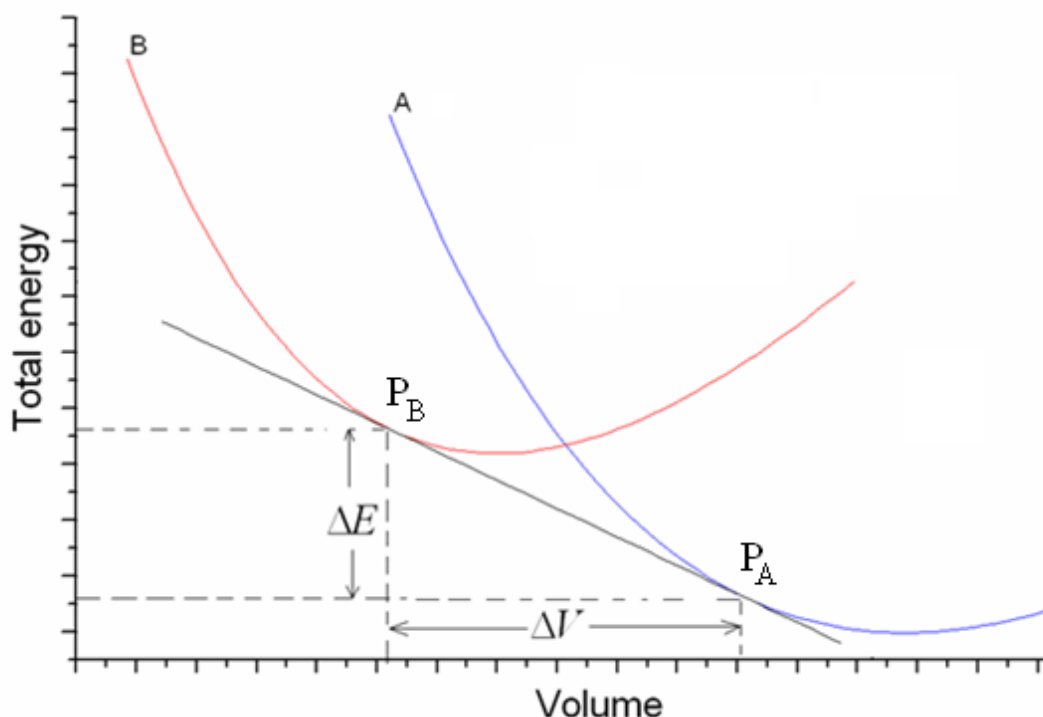
หรือ

$$G = H - TS \quad (2.21)$$

แต่เนื่องจากในการจำลองได้กำหนดอุณหภูมิเป็น 0 K ดังนั้นพลังงานเสรีกิบบส์จะลดรูปเหลือ [26]

$$G = H = E + PV \quad (2.22)$$





ภาพที่ 2.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตร (E-V curve) A คือโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ B คือโครงสร้างที่ความดันสูง

ในกระบวนการที่อุณหภูมิคงที่ (Isothermal) พบว่าความดันซึ่งมีค่า  $P = -(\partial E / \partial V)_T$  เป็นความสัมพันธ์ในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตร (E-V curve) จากภาพที่ 2.9 พบว่า  $P_A = P_B = -\Delta E / \Delta V$  ซึ่งเป็นความชันร่วมของทั้ง 2 โครงสร้าง หมายถึงความดันในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้าง และนอกจากนี้ยังมีพารามิเตอร์ที่เท่ากันอีกคือเอนทาลปี  $H_A = H_B$

#### 2.4.2 สมการของสถานะเบิร์ก-เมอร์นากัน (Birch-Murnaghan Equation of State)

มอดูลัสเชิงปริมาตรมีความสัมพันธ์กับตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์

$$B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (2.23)$$

เมื่อค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเป็นค่าคงที่ จะให้ค่าสมการของสถานะโดยมีความดัน

$$P = B_0 \ln \left( \frac{V_0}{V} \right) \quad (2.24)$$

จากสมการของอุณหพลศาสตร์ ความดันเป็นอนุพันธ์ของพลังงานเทียบกับปริมาตร

$$P = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \quad (2.25)$$

สามารถอินทิเกรตเพื่อหาพลังงาน ซึ่งเป็นตัวแปรหนึ่งของสมการสถานะ

$$E = E_0 + B_0 \left[ V_0 - V - V \ln \left( \frac{V_0}{V} \right) \right] \quad (2.26)$$

ลำดับต่อมาสมมติว่าค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรไม่เป็นค่าคงที่ โดยเป็นพหุนามอันดับที่ 1 ของความดัน

$$B = B_0 + B'P \quad (2.27)$$

โดยที่

$$B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (2.28)$$

เป็นอนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน โดยสมมติให้เป็นค่าคงที่ และนำมาสร้าง ความสัมพันธ์ใหม่

$$\frac{dV}{V} = - \frac{dP}{B_0 + B'P} \quad (2.29)$$

หาสมการของสถานะโดยมีความดันสัมพันธ์กับปริมาตร

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (2.30)$$

จากนั้นอินทิเกรตหาพลังงานโดยมีความสัมพันธ์กับปริมาตร

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (2.31)$$

สำหรับการศึกษาโครงสร้างผลึกที่ภาวะอุณหภูมิคงที่นั้น จะใช้สมการของสถานะเบิร์ก-เมอร์นากันอันดับ 3 [27, 28] โดยมีสมการดังต่อไปนี้

ความดันของเบิร์ก-เมอร์นากัน

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.32)$$

และสามารถหาพลังงานของเบิร์ก-เมอร์นากันโดยการอินทิเกรตความดันได้

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B' + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (2.33)$$

เมื่อ

$E_0$  คือ พลังงานต่ำสุด

$V_0$  คือ ปริมาตรที่จุดพลังงานต่ำสุด

$B_0$  คือ มอดูลัสเชิงปริมาตรที่จุดพลังงานต่ำสุด

$B'$  คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตร

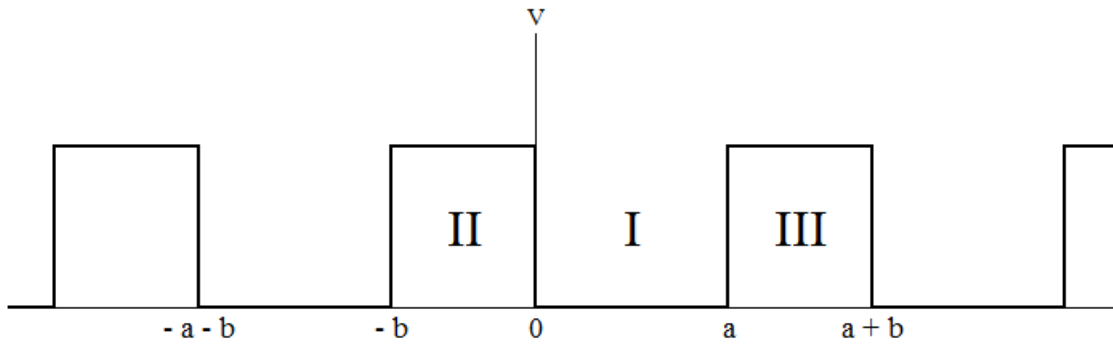
ในสมการของสถานะอันดับ 3 นั้น มอดูลัสเชิงปริมาตรมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$B = B_0 + B'P \quad (2.34)$$

โดยที่  $B' = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_T$  เป็นค่าคงที่ ซึ่งมีค่าประมาณ 4 [27, 28] ถ้าหากว่า  $B' = 4$  แล้วสมการของสถานะจะลดรูปลงเหลือสมการของสถานะอันดับ 2

## 2.5 โครงสร้างแถบพลังงาน

### 2.5.1 แบบจำลองแถบพลังงานใน 1 มิติ



ภาพที่ 2.10 แบบจำลองบ่อศักย์หลายบ่อใน 1 มิติ

ในแบบจำลองบ่อศักย์หลายบ่อใน 1 มิติ [29] บ่อศักย์สี่เหลี่ยมคือบริเวณที่เป็นนิวเคลียส ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูง ส่วนบริเวณที่เป็นกำแพงศักย์คือบริเวณช่องว่างระหว่างนิวเคลียสซึ่งเป็นบริเวณที่มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนต่ำ

พื้นที่บริเวณ I เป็นบ่อศักย์สี่เหลี่ยม มีฟังก์ชันคลื่นเป็นคลื่นระนาบ พื้นที่บริเวณ II เป็นกำแพงศักย์ มีฟังก์ชันคลื่นเป็นฟังก์ชันการเสื่อมสลาย (decay) พื้นที่บริเวณ III มีสมบัติเหมือนพื้นที่บริเวณ II ตามทฤษฎีบทล็อก

$$\begin{aligned}\psi_I &= Ae^{iKx} + Be^{-iKx} ; 0 < x < a \\ \psi_{II} &= Ce^{Qx} + De^{-Qx} ; -b < x < 0\end{aligned}\quad (2.35)$$

$$\psi_{III}(a < x < a + b) = \psi_{II}(-b < x < 0)e^{ik(a+b)}$$

เมื่อ  $K$  คือ เลขคลื่นของฟังก์ชันคลื่นที่อยู่ในบ่อศักย์

$Q$  คือ ค่าการสลายของคลื่นที่กำแพงศักย์

$k$  คือ เลขคลื่นในทฤษฎีบทล็อก

เนื่องจากรอยต่อระหว่างบ่อศักย์สี่เหลี่ยมกับกำแพงศักย์มีความต่อเนื่องกัน และอนุพันธ์ของมันก็มีความต่อเนื่องกันทำให้สามารถเขียนเป็นสมการได้ 4 สมการ คือ

$$\begin{aligned}A + B &= C + D \\ iK(A - B) &= Q(C - D) \\ Ae^{iKa} + Be^{-iKa} &= (Ce^{-Qb} + De^{Qb})e^{ik(a+b)} \\ iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) &= Q(Ce^{-Qb} - De^{Qb})e^{ik(a+b)}\end{aligned}\quad (2.36)$$

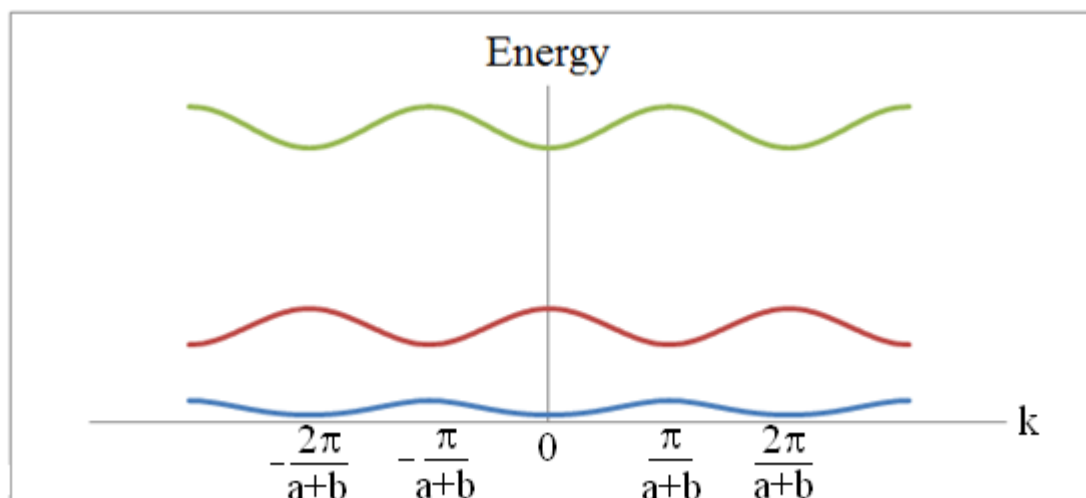
นำสมการข้างต้นมาเขียนเป็นเมทริกซ์ได้

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ iK & -iK & -Q & Q \\ e^{iKa} & e^{-iKa} & -e^{-Qb}e^{ik(a+b)} & -e^{Qb}e^{ik(a+b)} \\ iKe^{iKa} & -iKe^{-iKa} & -Qe^{-Qb}e^{ik(a+b)} & Qe^{Qb}e^{ik(a+b)} \end{vmatrix} = 0\quad (2.37)$$

และจากการหาดีเทอร์มิแนนต์ทำให้ได้สมการ

$$\left[\frac{Q^2 - K^2}{2QK}\right] \sinh Qb \sin Ka + \cosh Qb \cos Ka = \cos k(a + b)\quad (2.38)$$

ซึ่งนำมาเขียนเป็นกราฟโครงสร้างแถบพลังงานได้



ภาพที่ 2.11 กราฟโครงสร้างแถบพลังงานในแบบจำลอง 1 มิติ

ในค่า  $k$  แต่ละค่าจะให้พลังงานออกมาหลายค่าซึ่งในภาพที่ 2.11 จะแสดงค่าพลังงานของแต่ละค่า  $k$  ออกมา 3 ค่าซึ่งยังมีพลังงานที่สูงกว่านี้ขึ้นไปอีกที่ไม่ได้แสดงให้เห็น

### 2.5.3 กระบวนการในการหาโครงสร้างแถบพลังงานในทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

นำฟังก์ชันคลื่น  $\psi_i(\vec{r})$  ซึ่งเป็นเซตมูลฐานมาสร้างเมตริกซ์ 2 ชนิด คือ

$$S_{ij} = \int \psi_i(\vec{r})\psi_j(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.39)$$

$$F_{ij} = \int \psi_i(\vec{r})\hat{H}\psi_j(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.40)$$

ซึ่งฟังก์ชันคลื่นของระบบคือผลรวมของฟังก์ชันคลื่นในแต่ละเซตมูลฐาน

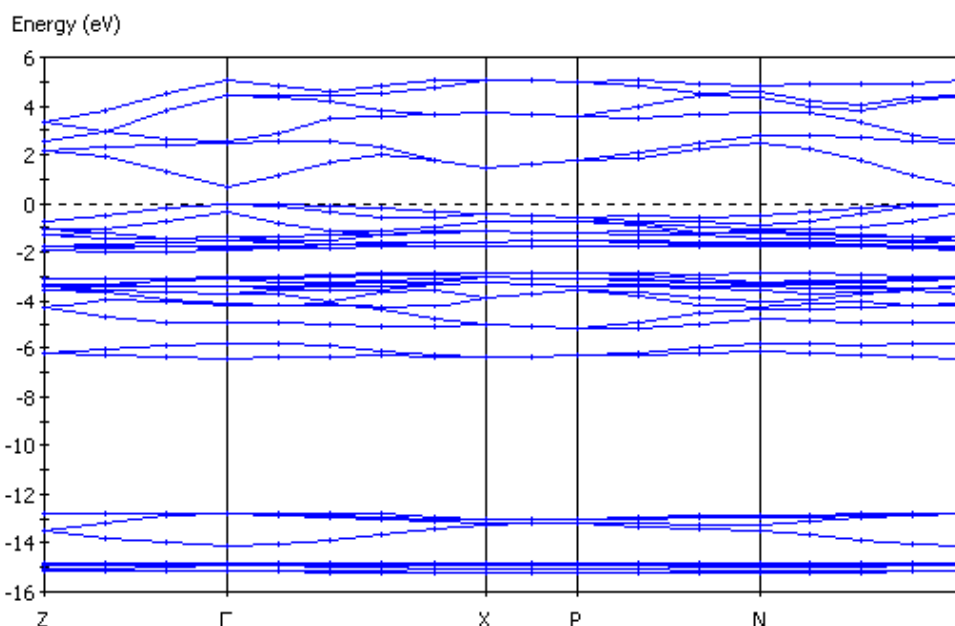
$$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.41)$$

สามารถหาพลังงานซึ่งเป็นค่าไอเกนจากสมการในปริภูมิส่วนกลับ

$$S_{ik}^{-1}F_{kj}\Psi(\vec{k}) = \epsilon_n(\vec{k})\Psi(\vec{k}) \quad (2.42)$$

จากนั้นนำค่าไอเกน  $\epsilon_n(\vec{k})$  นี้ไปลงจุดในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  จะได้โครงสร้างแถบพลังงานออกมา ดังภาพที่ 2.12

CASTEP Band Structure  
Band gap is 0.668 eV



ภาพที่ 2.12 กราฟโครงสร้างแถบพลังงานใน 3 มิติของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  โครงสร้าง  
ซาลโคไฟไรต์ ที่ความดันบรรยากาศ

จากภาพที่ 2.12 ที่ตำแหน่งเส้นประพลังงาน 0 eV เป็นระดับเฟอร์มิ ที่จุดแกมมาจะมีช่องว่างเหนือระดับเฟอร์มิเรียกว่าช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งในกราฟนี้มีช่องว่างแถบพลังงาน 0.668 eV ส่วนที่จุด Z, X, P และ N เป็นจุดต่างๆ ที่อยู่ในปริภูมิส่วนกลับ (Reciprocal space) ใน 3 มิติ

#### 2.5.4 ผลของความดันต่อช่องว่างแถบพลังงาน

แถบพลังงานไดเรกต์ (direct band gap) เมื่อเพิ่มความดัน ช่องว่างแถบพลังงานจะกว้างขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูง อะตอมจะอยู่ชิดกัน ทำให้แถบพลังงาน ในช่วงแถบวาเลนซ์ (valance band) กับแถบการนำ (conduction band) อยู่ห่างกันมากขึ้น ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ส่วนแถบพลังงานอินไดเรกต์ (indirect band gap) เมื่อเพิ่มความดันไม่จำเป็นว่า ช่องว่างแถบพลังงานจะกว้างขึ้นหรือแคบลง

### 2.6 สมบัติเชิงแสง

#### 2.6.1 สมบัติการสะท้อนของแสง

ค่าการสะท้อนของแสง (Reflectivity: R) จะมีค่าอยู่ระหว่าง 0 ถึง 1 ซึ่งถ้ามีค่าใกล้ 0 ก็จะมีการสะท้อนน้อย เข้าไปในเนื้อวัตถุมาก ส่วนถ้ามีค่าใกล้ 1 ก็จะมีการสะท้อนมาก เข้าไปในเนื้อวัตถุน้อย ตามอัตราส่วนของตัวเลข ซึ่ง

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (2.43)$$

โดยที่

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad (2.44)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \wp \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad [30-32] \quad (2.45)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \psi_k^c | \hat{r} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - E) \quad (2.46)$$

เมื่อ  $N$  คือ ดัชนีการสะท้อนเชิงซ้อน ซึ่ง  $N = n + ik$

$n$  คือ ส่วนจริงของดัชนีการสะท้อนเชิงซ้อน

$k$  คือ ส่วนจินตภาพของดัชนีการสะท้อนเชิงซ้อน

$\varepsilon$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

$\varepsilon_1$  คือ ส่วนจริงของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

$\varepsilon_2$  คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก

$\omega$  คือ ความถี่เชิงมุมของแสง

$\wp$  คือ อินทิกรัลค่าหลักคوشي (Cauchy principal value integral)

$E_k^v$  คือ สถานะวาเลนซ์

$E_k^c$  คือ สถานะการนำ

ในการสะท้อนนี้ ส่วนที่สะท้อนก็จะให้แสงและสีออกมา ส่วนที่เข้าไปในเนื้อวัตถุก็จะมีกระบวนการดูดกลืนซึ่งจะกล่าวถึงในลำดับถัดไป

## 2.6.2 สมบัติการดูดกลืนของแสง

สัมประสิทธิ์การดูดกลืนของแสง ( $\alpha$ ) จะมีหน่วยเป็นส่วนกลับของความยาว ถ้าในระยะ  $d$  แสงถูกดูดกลืนไปจนเหลือแสง  $1/e$  เท่าของค่าเริ่มต้น แสดงว่า  $\alpha = 1/d$  ซึ่ง  $\alpha$  หาได้จาก

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.47)$$

เมื่อ  $k$  คือ ส่วนจินตภาพของดัชนีการสะท้อนเชิงซ้อน

$\omega$  คือ ความถี่เชิงมุมของแสง

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของแสง

$c$  คือ อัตราเร็วของแสง

อัตราส่วนของแสงที่ถูกดูดกลืนขึ้นอยู่กับ การสะท้อนของแสงและค่าการดูดกลืนของแสง

$$A = \frac{I_a}{I_0} = (1-R) \left( 1 - \frac{(1-R)e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \right) \quad (2.48)$$

ส่วนอัตราส่วนของการส่งผ่านของแสง คือ

$$T = \frac{I_t}{I_0} = \left( 1 - \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \right) \quad (2.49)$$

เมื่อนำอัตราส่วนการสะท้อน, การดูดกลืน และ การส่งผ่านมารวมกันจะได้ 1

$$R + A + T = \frac{I_r}{I_0} + \frac{I_a}{I_0} + \frac{I_t}{I_0} = 1 \quad (2.50)$$

- เมื่อ  $I_0$  คือ ปริมาณแสงเริ่มต้น  
 $I_r$  คือ ปริมาณแสงที่สะท้อน  
 $I_a$  คือ ปริมาณแสงที่ดูดกลืน  
 $I_t$  คือ ปริมาณแสงที่ส่งผ่าน

## บทที่ 3

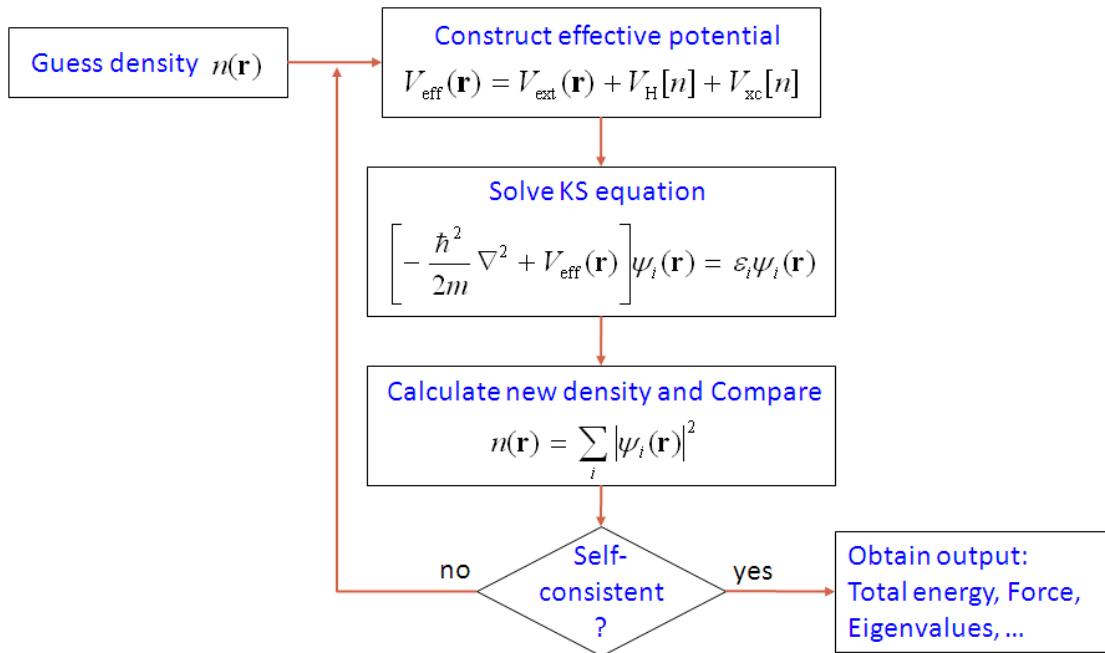
### เทคนิคการจำลอง

ในการจำลองสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> ในงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรม Material Studio 4.4 ซึ่งใช้ CASTEP ฟังก์ชัน GGA-PBE และศักย์เทียมอุลตราซอฟต์ (ultrasoft pseudopotential) โดยนำเอาทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น เป็นทฤษฎีหลักของการดำเนินการของโปรแกรม

#### 3.1 เทคนิคการใช้ทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่นในการจำลองโครงสร้างผลึก

ในโปรแกรม CASTEP ซึ่งใช้ในการจำลองโครงสร้างผลึกต่างๆ นั้นได้มีการหาฟังก์ชันคลื่นและพลังงานของแต่ละโครงสร้าง ซึ่งฟังก์ชันคลื่นและพลังงานดังกล่าวได้มาจากทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น โดยกำหนดฟังก์ชันคลื่นเป็นคลื่นระนาบ ซึ่งจำนวนระนาบคลื่นจะเป็นจำนวนอนันต์ จึงต้องมีพลังงานคutoff มาเป็นตัวกำหนดจำนวนระนาบ ส่วนแลตทิซที่ใช้ในการคำนวณนั้นเป็นแลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice)

##### 3.1.1 ขั้นตอนการคำนวณ



ภาพที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการคำนวณของทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น [33]

ในการคำนวณจะกำหนดค่าความหนาแน่น  $n(\vec{r})$  มาค่าหนึ่ง ซึ่งคำนวณจากฟังก์ชันคลื่นอย่างง่าย จากนั้นหา ศักย์ยังผลจากผลรวมของศักย์ทั้งหมด

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_H[n(\vec{r})] + V_{xc}[n(\vec{r})] + V_{e-ion}[n(\vec{r})] \quad (3.1)$$



จากนั้นหาฟังก์ชันคลื่นจากสมการโคห์น-ชาม

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (3.2)$$

เมื่อได้ฟังก์ชันคลื่นมาแล้วก็จะสามารถหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนได้ต่อไป

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.3)$$

ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนี้เป็นค่าความหนาแน่นที่ใกล้เคียงกว่าเดิม และทำวนซ้ำจนกว่าจะได้ค่าความหนาแน่นที่มีความใกล้เคียงกับความหนาแน่นก่อนหน้าและคำนวณพลังงานออกมา

### 3.1.2 วิธีการคำนวณ

การคำนวณจะใช้วิธีทำวนกลับเข้าหาตัวเอง (Self-consistent) โดยใช้ฟังก์ชันนัลการประมาณค่าความชันทั่วไป (GGA : Generalized-gradient Approximation) และฟังก์ชันนัลพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ของ เพอร์ดู-เบิร์ค-เอิร์นเซอร์ฮอฟ (PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof)

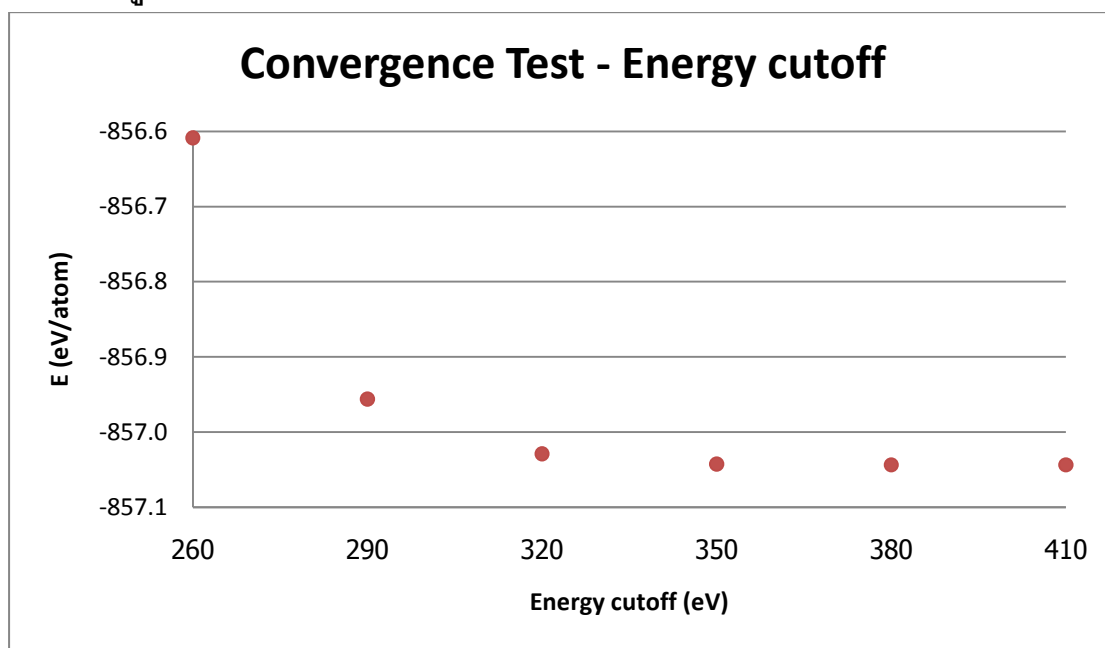
$$E_{XC}^{GGA,PBE}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{XC}[n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})]d^3\vec{r} \quad (3.4)$$

ส่วนความน่าเชื่อถือในการคำนวณนั้นจะใช้พลังงานคัตออฟ (Energy-cutoff) และ k-point ในค่าที่เหมาะสมซึ่งจะมีการทดสอบการลู่อู่เข้าในขั้นต่อไป

### 3.2 การทดสอบการลู่อู่เข้า (convergence test)

เนื่องจากการคำนวณโดยใช้ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น เป็นการคำนวณที่ใช้พารามิเตอร์เป็นจำนวนอนันต์ จึงต้องมีการกำหนดพลังงานคัตออฟและ k-point เพื่อเป็นการจำกัดจำนวนไม่ให้เป็นอนันต์ โดยที่ถ้าพลังงานคัตออฟและ k-point ยิ่งมากก็จะยิ่งทำให้ฟังก์ชันคลื่นและพลังงานมีค่าลู่อู่เข้า แต่มีปัญหาคือยิ่งพลังงานคัตออฟและ k-point มาก การใช้ทรัพยากรและเวลาก็ยิ่งมาก ซึ่งเป็นเหตุให้ต้องมีการทดสอบการลู่อู่เข้าเพื่อหาค่าพลังงานคัตออฟและ k-point ที่เหมาะสม

### 3.2.1 การลู่เข้าของพลังงานคัตออฟ



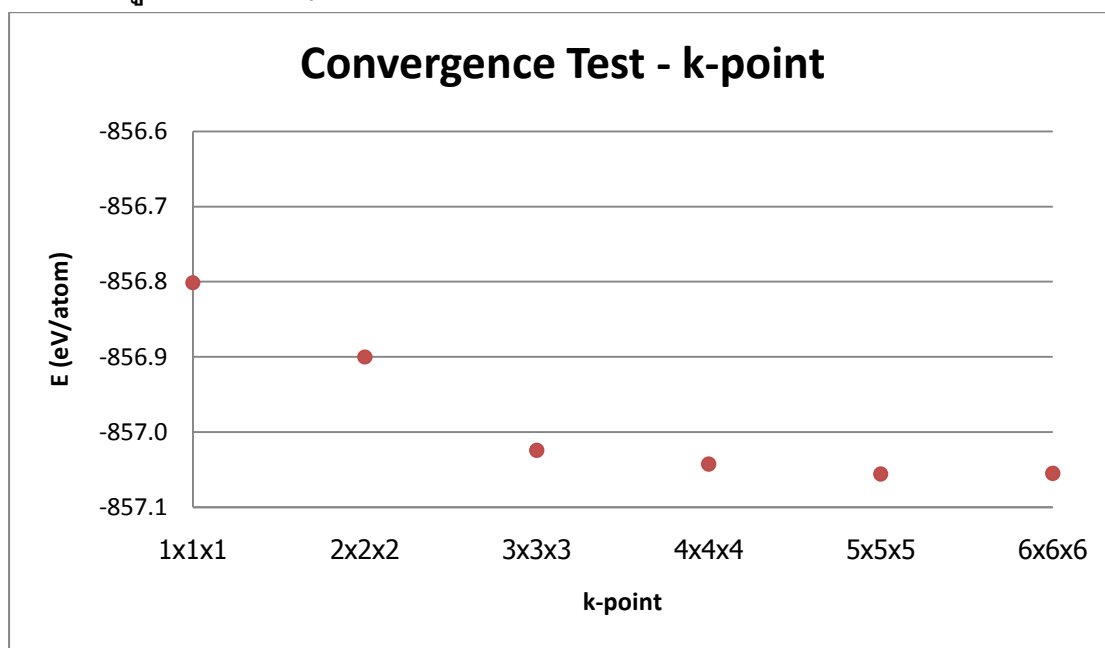
ภาพที่ 3.2 กราฟการลู่เข้าของพลังงานคัตออฟ

energy cut off (eV)	E/atom (eV)
260	-856.6085
290	-856.9560
320	-857.0291
350	-857.0425
380	-857.0437
410	-857.0436

ตารางที่ 3.1 ค่าการลู่เข้าของพลังงานคัตออฟ

พลังงานคัตออฟเป็นตัวกำหนดจำนวนคลื่นระนาบที่ใช้ในการคำนวณ หากจำนวนคลื่นระนาบมากก็จะคำนวณได้ด้วยความสะดวกมาก แต่จะใช้เวลาในทางกลับกัน เมื่อจำนวนคลื่นระนาบน้อยเวลาที่ใช้ในการคำนวณก็จะเร็วแต่จะมีความผิดพลาดสูง ในการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานคัตออฟนี้จะหาจุดที่ได้ความละเอียดพอควรแต่ใช้เวลาไม่นานนัก จากภาพที่ 3.2 และตารางที่ 3.1 ซึ่งทดสอบด้วยสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  โครงสร้างรีกซอลต์โดยมีพารามิเตอร์  $a = 5.3 \text{ \AA}$  k-point  $4 \times 4 \times 4$  จะเห็นว่าค่าพลังงานเริ่มลู่เข้าที่พลังงานคัตออฟ 350 eV โดยมีค่าผิดพลาดที่ที่ศนิยมตำแหน่งที่ 3 จึงใช้พลังงานคัตออฟค่านี้ในการคำนวณต่อไป

### 3.2.2 การลู่เข้าของค่า k-point



ภาพที่ 3.3 กราฟการลู่เข้าของ k-point

k-point	E/atom (eV)
1x1x1	-856.8013
2x2x2	-856.9001
3x3x3	-857.0241
4x4x4	-857.0425
5x5x5	-857.0557
6x6x6	-857.0548

ตารางที่ 3.2 ค่าการลู่เข้าของ k-point

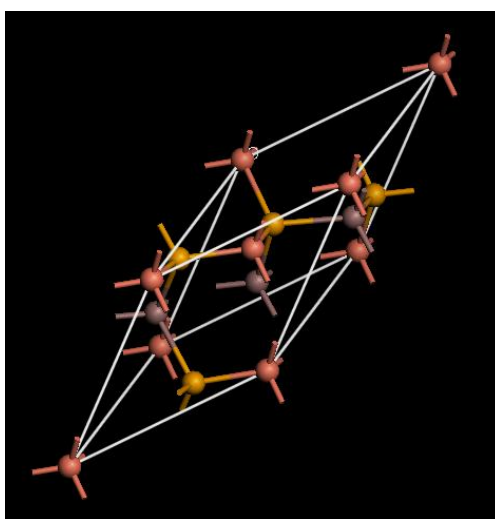
k-point เป็นการกำหนดเส้นกริดที่ใช้ในการคำนวณถ้าใช้ k-point มากก็จะได้จำนวนเส้นกริดมาก การคำนวณก็จะมีผลละเอียดยิ่งขึ้น แต่ก็ใช้เวลาคำนวณนาน ในทางกลับกันถ้าใช้ k-point น้อยก็ใช้เวลาคำนวณน้อยแต่จะไม่มีผลละเอียดยิ่งขึ้น เมื่อดูจากภาพที่ 3.3 และตารางที่ 3.2 ซึ่งทดสอบด้วยสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  โครงสร้างร็อกซอลต์โดยมีพารามิเตอร์  $a = 5.3 \text{ \AA}$  พลังงานคัตออฟ 350 eV จะเห็นว่าค่าพลังงานเริ่มลู่เข้าที่ k-point 4x4x4 โดยมีค่าผิดพลาดที่ทศนิยมตำแหน่งที่ 2 จึงใช้ k-point คำนวณต่อไป

### 3.3 ขั้นตอนการคำนวณ

เมื่อหากการลู่เข้าได้แล้ว ก็สามารถนำพลังงานคัตออฟและค่า k-point ที่มีความน่าเชื่อถือและไม่กินทรัพยากรมากเกินไป นั่นคือพลังงานคัตออฟ 350 eV ค่า k-point 4x4x4 มาใช้ในการจำลองสารประกอบโครงสร้างต่างๆ ต่อไป

#### 3.3.1 การจำลองโครงสร้างซาลโคไฟไรต์

ซาลโคไฟไรต์มีรูปร่างยูนิตเซลล์เต็มเป็นเตตระโกนอล ซึ่งเป็นยูนิตเซลล์ที่มีอะตอมทั้งหมด 16 อะตอม ทำให้เกิดการใช้ทรัพยากรมากและใช้เวลาจำลองนานมากจนเกินไป แต่โครงสร้างนี้มีรูปแบบพริมีทีฟเซลล์ที่มีอะตอมทั้งสิ้น 8 อะตอม ซึ่งมีจำนวนอะตอมน้อยลงครึ่งหนึ่งของยูนิตเซลล์เต็มซึ่งมีความสะดวกในเรื่องเวลาที่ใช้ในการจำลอง



ภาพที่ 3.4 รูปร่างของซาลโคไฟไรต์แบบพริมีทีฟเซลล์; แดง – Cu, เทา – In, เหลือง – Se

รูปร่างของซาลโคไฟไรต์แบบพริมีทีฟเซลล์ จะมีด้านทั้งสามเท่ากัน แต่มีมุมเท่ากันเพียงคู่เดียว โดยที่มุมที่เท่ากันมีมุมประมาณ  $130^\circ$  และอีกมุมหนึ่งมีค่าประมาณ  $70^\circ$  เนื่องจากรูปร่างนี้มีด้านทั้งสามเท่ากันจึงเหมาะที่จะใช้ค่า k-point ของทั้งสามแกนเป็นค่าเท่ากันซึ่งคือ 4x4x4

การจำลองโครงสร้างซาลโคไฟไรต์ในงานวิจัยนี้ เป็นการคำนวณความดันที่ใช้ในการเปลี่ยนโครงสร้างซึ่งเป็นความดันที่สูงกว่าความดันบรรยากาศมากๆ ดังนั้นจึงจำลองโครงสร้างนี้ตั้งแต่ความดัน 0 GPa และเพิ่มความดันทีละ 2 GPa จนกระทั่งถึงความดัน 10 GPa หลังจากนั้นเพื่อความสะดวกจึงจำลองโดยเพิ่มความดันทีละ 25% จนกระทั่งถึง 50 GPa ยกเว้น  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$  ซึ่งจำลองถึงความดันสูงสุดเพียง 20 GPa เนื่องจากที่ความดันสูงกว่านี้การจำลองจะไม่อยู่ในเส้นแนวโน้มของกราฟ ด้วยเหตุว่าที่ความดันสูงกว่านี้ในการจำลองเกิดตำแหน่งอะตอมผิดปกติจากที่ควรจะเป็น ส่วนวิธีการที่ใช้ในการจำลองเป็นแบบการหาค่าเหมาะที่สุดเชิงเรขาคณิต (geometry optimization) เนื่องจากที่ความดันสูงจริงๆ แล้วอะตอมจะมีการขยับตำแหน่ง

### 3.3.2 การจำลองโครงสร้างร็อกซอลต์

การจำลองโครงสร้างร็อกซอลต์นี้จะกำหนดยูนิทเซลล์ให้สเปซกรุปเป็น  $Fm\bar{3}m$  ที่เดียวเลยไม่ได้เนื่องจากสารประกอบสามธาตุมีไอออนบวกถึง 2 ชนิดคือธาตุหมู่ IB และธาตุหมู่ III ไม่เหมือนกับโซเดียมคลอไรด์ซึ่งมีไอออนบวกเพียงชนิดเดียวนั้นคือโซเดียม (Na) ทำให้สารประกอบสามธาตุโครงสร้างร็อกซอลต์ไม่ได้มีสเปซกรุปเป็น  $Fm\bar{3}m$  เสียทีเดียว จึงไม่สามารถสร้างยูนิทเซลล์แบบเป็นสเปซกรุป  $Fm\bar{3}m$  ได้ โดยมีวิธีแก้ไขความบกพร่องนี้โดยการกำหนดสเปซกรุปเป็น P1 ตั้งแต่แรก โดยใช้พารามิเตอร์  $a = b = c$  และมุมทั้งสามเป็น  $90^\circ$

เนื่องจากการกำหนดสเปซกรุปเป็น P1 ทำให้การจำลองแบบการหาค่าเหมาะที่สุดเชิงเรขาคณิตเกิดการเปลี่ยนแปลงพารามิเตอร์  $a, b, c$  มีค่าไม่เท่ากัน และมุมทั้งสามไม่เป็น  $90^\circ$  จึงต้องเปลี่ยนวิธีการจำลองให้เป็นแบบพลังงานจุดเดียว (single point energy) เพื่อที่จะตรึงค่า  $a, b, c$  และมุมทั้งสามไม่ให้มีค่าเปลี่ยนแปลงไป

วิธีการจำลองแบบพลังงานจุดเดี่ยวนี้ จะไม่สามารถกำหนดค่าความดันได้ตั้งแต่ที่แรก แต่ค่าที่กำหนดได้นั้นก็คือพารามิเตอร์  $a, b, c$  และมุมทั้งสาม ในการกำหนดนี้จะกำหนดให้มุมทั้งสามเป็น  $90^\circ$  ส่วนพารามิเตอร์  $a, b, c$  จะกำหนดให้มีค่าเท่ากันและมีการเปลี่ยนค่าทีละเท่าๆ กัน โดยที่ความดันไม่สูงมากนักจะกำหนดช่วงให้ห่างกัน  $0.05 \text{ \AA}$  และที่ความดันสูงมากๆ จะกำหนดช่วงให้ห่างกัน  $0.1 \text{ \AA}$

### 3.3.3 การจำลองโครงสร้างออร์โทโรมบิก

โครงสร้างออร์โทโรมบิกมีปัญหาเรื่องสารประกอบสามธาตุเช่นเดียวกับโครงสร้างร็อกซอลต์ จึงมีการกำหนดสเปซกรุปให้เป็น P1 เช่นเดียวกัน แต่ต่างกันว่าโครงสร้างนี้มีค่าพารามิเตอร์  $a \neq b \neq c$  จึงต้องมีการกำหนดค่าพารามิเตอร์เพิ่มขึ้นอีก 2 ตัว โดยจากแหล่งอ้างอิงที่ [2] พบว่าสารประกอบ  $CuInSe_2$  ที่ความดัน  $53.2 \text{ GPa}$  มีพารามิเตอร์  $a = 4.867 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.023 \text{ \AA}$  และ  $c = 4.980 \text{ \AA}$  ซึ่งโดยประมาณแล้วพบอัตราส่วน  $a : b : c \approx 49 : 51 : 50$  จึงได้กำหนดพารามิเตอร์  $c$  ให้เป็นค่าหลักและ  $a$  และ  $b$  มีค่าเป็น  $0.98$  และ  $1.02$  เท่าของ  $c$  โดยในการจำลองจะใช้ค่าพารามิเตอร์  $c$  ของโครงสร้างนี้มีค่าตรงกับค่าพารามิเตอร์  $a$  ของโครงสร้างร็อกซอลต์

นอกเหนือจากนี้ โครงสร้างนี้ยังมีการเลื่อนของระนาบด้วย เวลาจำลองจึงต้องกำหนดตำแหน่งอะตอมตามการเลื่อนระนาบของโครงสร้างนี้ โดยการหาตำแหน่งอะตอมที่มีความเสถียรที่สุด หรือมีพลังงานต่ำสุดนั่นเองจากการหาตำแหน่งอะตอมจะแบ่งได้เป็น 2 กรณีดังต่อไปนี้

กรณีศึกษาที่ 1 สำหรับสารประกอบ  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$

ธาตุหมู่	อะตอมที่	ตำแหน่งอะตอม		
		u	v	w
IB	1	0	0.31	0.75
IB	2	0.5	0.81	0.75
III	1	0	0.69	0.25
III	2	0.5	0.19	0.25
VI	1	0	0.2	0.25
VI	2	0.5	0.7	0.25
VI	3	0	0.8	0.75
VI	4	0.5	0.3	0.75

ตารางที่ 3.3 แสดงตำแหน่งอะตอมของ  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$   
โครงสร้าง  $\text{Cmcm}$

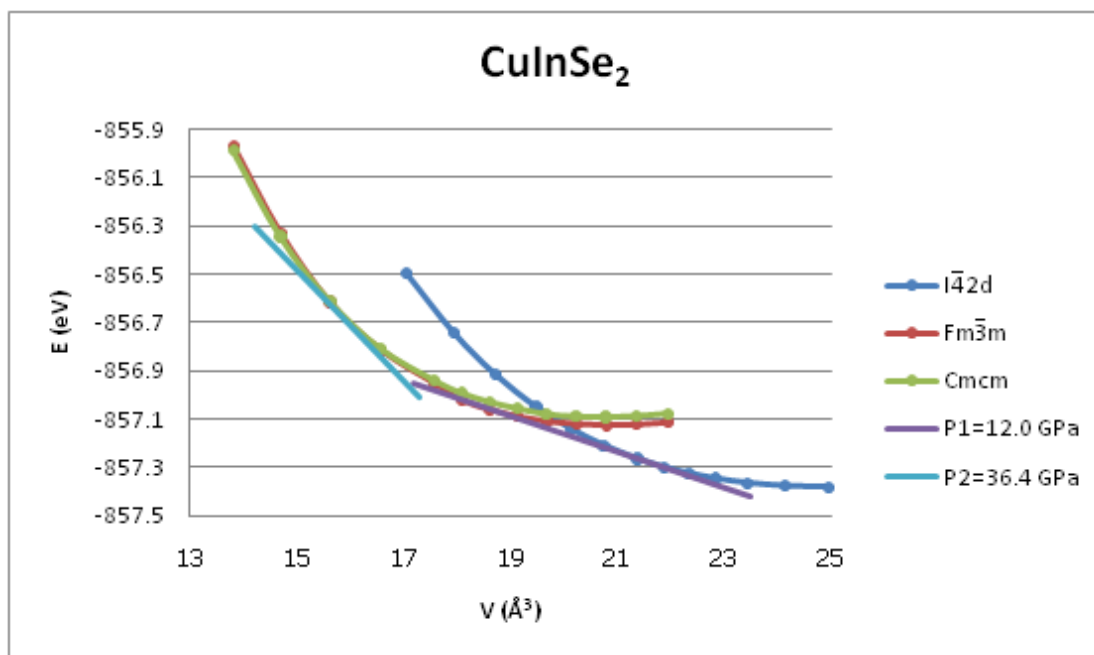
กรณีศึกษาที่ 2 สำหรับสารประกอบ  $\text{CuInS}_2$  และ  $\text{CuInTe}_2$

ธาตุหมู่	อะตอมที่	ตำแหน่งอะตอม		
		u	v	w
IB	1	0	0.32	0.75
IB	2	0.5	0.82	0.75
III	1	0	0.68	0.25
III	2	0.5	0.18	0.25
VI	1	0	0.19	0.25
VI	2	0.5	0.69	0.25
VI	3	0	0.81	0.75
VI	4	0.5	0.31	0.75

ตารางที่ 3.4 แสดงตำแหน่งอะตอมของ  $\text{CuInS}_2$  และ  $\text{CuInTe}_2$  โครงสร้าง  $\text{Cmcm}$

### 3.4 เทคนิคการวาดกราฟ (fit graph) ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับปริมาตร (E-V curve)

นำข้อมูลที่ได้จากการจำลองโครงสร้างมาลงจุดกราฟ (plot graph) จากนั้นวาดกราฟด้วยสมการของสถานะเบิร์ค-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan Equation of State) [27, 28] และหาความดันจากความชันร่วมของโครงสร้าง  $I\bar{4}2d$  กับ  $Fm\bar{3}m$  และโครงสร้าง  $Fm\bar{3}m$  กับ  $\text{Cmcm}$



ภาพที่ 3.5 ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบตัวอย่าง:  $\text{CuInSe}_2$

### 3.5 การจำลองแถบพลังงานและสมบัติเชิงแสง

ในการจำลองแถบพลังงานและสมบัติเชิงแสง ได้ใช้โปรแกรม Material Studio 5.5 โค้ด CASTEP ฟังก์ชัน GGA-PBE และคีย์เทียบมอดูลตราซอฟต์แวร์ คำนวณแบบพลังงานจุดเดียว เลือกสมบัติ (properties) เป็น สมบัติเชิงแสง (optical properties) พลังงานคัตออฟ 350 eV k-point สำหรับโครงสร้างซาลโคไฟไรต์  $4 \times 4 \times 5$  สำหรับโครงสร้างร็อกซอลต์และออร์โทโรมบิก  $4 \times 4 \times 4$

#### 3.5.1 การหาช่องว่างแถบพลังงาน

ในการหาช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) เข้าเมนูการวิเคราะห์ (Analysis) เลือกสมบัติเป็นโครงสร้างแถบ (Band structure)

สำหรับโครงสร้างซาลโคไฟไรต์ สารประกอบทั้ง 7 ชนิด คำนวณที่ความดัน 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12.5 และ 16 GPa

สำหรับโครงสร้างร็อกซอลต์ พารามิเตอร์  $a$  ที่ใช้ในการคำนวณมีดังต่อไปนี้  $\text{CuInSe}_2$  5.2 Å,  $\text{CuInS}_2$  5.0 Å,  $\text{CuInTe}_2$  5.6 Å,  $\text{CuAlSe}_2$  และ  $\text{CuGaSe}_2$  4.9 Å,  $\text{AgInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$  5.4 Å

สำหรับโครงสร้างออร์โทโรมบิก พารามิเตอร์  $c$  ที่ใช้ในการคำนวณมีดังต่อไปนี้  $\text{CuInSe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$  4.8 Å,  $\text{CuInS}_2$  และ  $\text{CuAlSe}_2$  4.6 Å,  $\text{CuInTe}_2$  5.2 Å,  $\text{CuGaSe}_2$  4.4 Å,  $\text{AgInSe}_2$  5.0 Å

#### 3.5.2 การจำลองสมบัติเชิงแสง

ในการจำลองสมบัติเชิงแสง เข้าเมนูการวิเคราะห์ เลือกสมบัติเป็นสมบัติเชิงแสง ในการวิเคราะห์นี้ จะวิเคราะห์สมบัติเชิงแสงในส่วนของ การสะท้อนและการดูดกลืนของโครงสร้าง

ซาลโคไฟโรต์เพียงโครงสร้างเดียว เนื่องจากอีก 2 โครงสร้างมีช่องว่างแถบพลังงานต่ำหรือไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน ไม่เหมาะที่จะนำมาสร้างเซลล์สุริยะ



## บทที่ 4

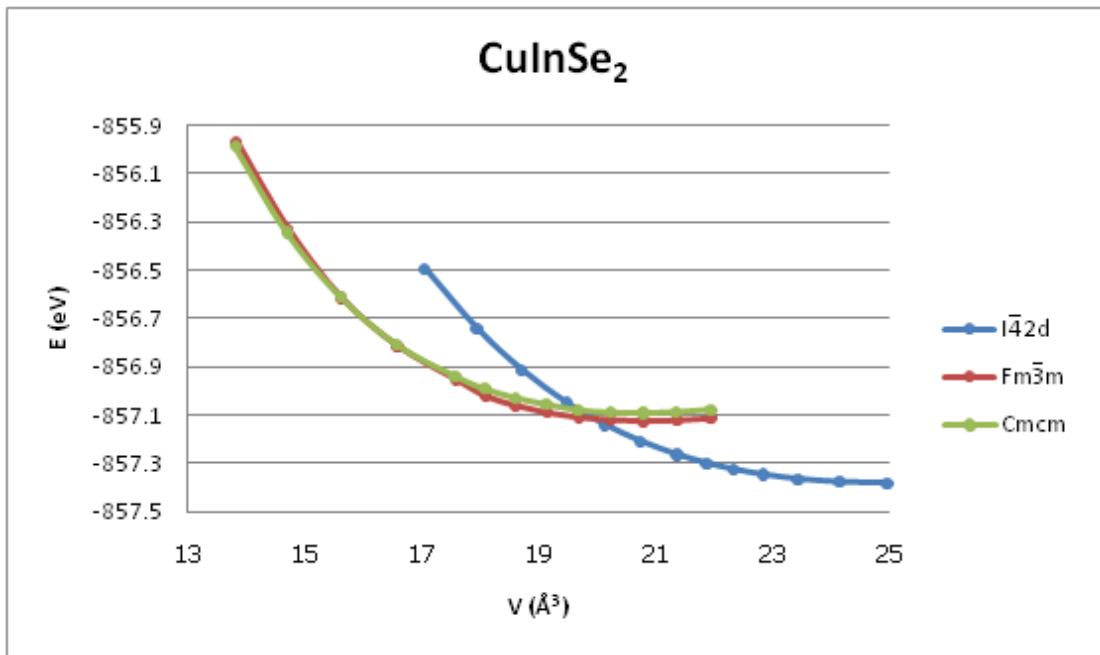
### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

ในงานวิจัยนี้ได้ทำสารประกอบทั้งหมด 7 ชนิด โดยแบ่งสารออกเป็น 3 กลุ่ม ได้แก่ สารประกอบกลุ่ม Cu-In-VI<sub>2</sub>, กลุ่ม Cu-III-Se<sub>2</sub> และกลุ่ม IB-In-Se<sub>2</sub> ซึ่งมีสารประกอบ CuInSe<sub>2</sub> เป็นสารหลัก โดยการเปลี่ยนสารที่อยู่หมู่เดียวกันทั้งหมด 3 หมู่ คือ หมู่ VI, หมู่ III และหมู่ IB ซึ่งมีผลการวิจัยดังต่อไปนี้

#### 4.1 สมบัติเชิงกลและอุณหพลศาสตร์ของ CuInSe<sub>2</sub> และสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub>

##### 4.1.1 ผลการคำนวณของ CuInSe<sub>2</sub>

ขั้นแรก เริ่มจากจำลองโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม CASTEP แล้วลงจุดกราฟ โดยเริ่มต้นจากสารประกอบแรกคือ CuInSe<sub>2</sub> โดยจำลองทั้งหมด 3 โครงสร้าง ดังภาพที่ 4.1



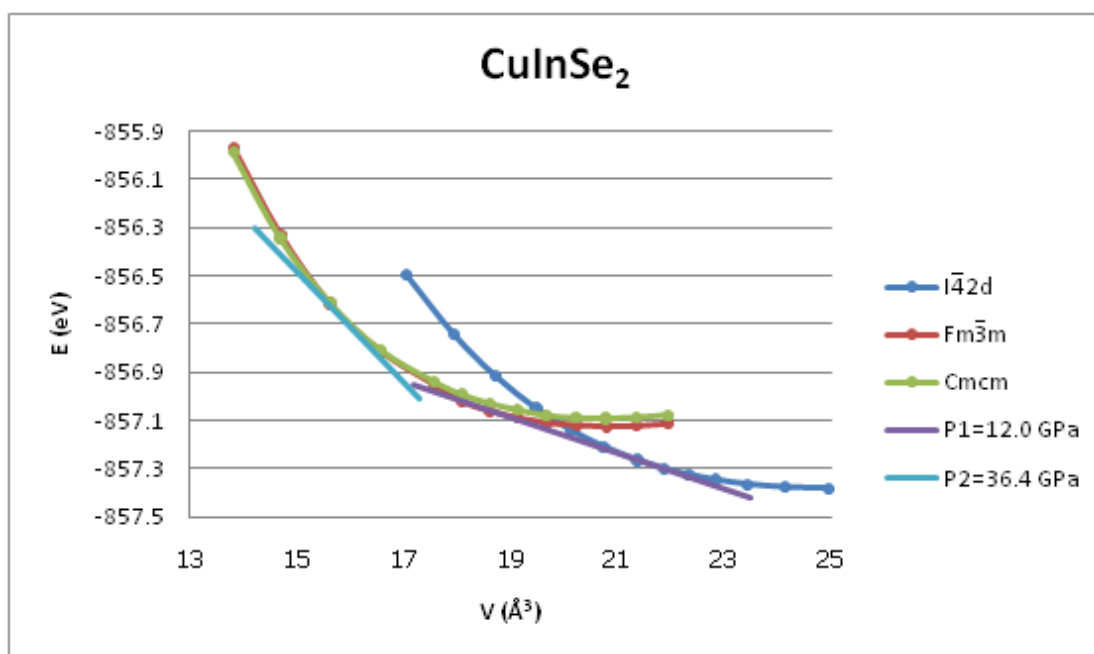
ภาพที่ 4.1 แสดงการลงจุดกราฟของสารประกอบ CuInSe<sub>2</sub> 3 โครงสร้าง

หลังจากจำลองสารประกอบ CuInSe<sub>2</sub> ด้วยโปรแกรม CASTEP แล้วก็ทำการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากัน [27, 28] ดังตารางที่ 4.1 โดยที่  $\Delta E_0$  คือผลต่างระหว่าง  $E_0$  ของโครงสร้างผลึก กับ  $E_0$  อ้างอิงซึ่งก็คือ  $E_0$  ของ I4̄2d ในที่นี้มีค่าเท่ากับ -857.381 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$I\bar{4}2d$	0.000	24.743	64.8	3.647
$Fm\bar{3}m$	0.255	20.800	80.8	3.680
Cmcm	0.289	20.768	73.3	4.019

ตารางที่ 4.1 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ  $\text{CuInSe}_2$

หลังจากวาดกราฟแล้วก็หาความชันร่วมของกราฟ ซึ่งก็คือค่าติดลบของความดัน โดยใช้โปรแกรม Maple จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 คือ 12.0 GPa และความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 คือ 36.4 GPa ดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$

จากนั้นมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เป็นการทดลองของนักวิจัยที่ผ่านๆ มา ดังตารางที่ 4.2 ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 มีความคลาดเคลื่อนต่ำกว่า 10% แต่การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 มีความคลาดเคลื่อนพอสมควร ซึ่งอาจจะเป็นเพราะกำหนดวิธีการจำลองที่แตกต่างกันในโครงสร้างที่ I และ II ตั้งแต่แรก แต่ก็ยังพอที่จะนำมาใช้เป็นแนวโน้มได้

	Experiment : CuInSe <sub>2</sub>			CASTEP
	EXP 1 (GPa)	EXP 2 (GPa)	EXP 3 (GPa)	(GPa)
I -> II	7.1 <sup>[3]</sup>	7.6 <sup>[4]</sup>	7.6 <sup>[2]</sup>	12.0
II -> III	39 <sup>[2]</sup>			36.4

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการคำนวณของ CuInSe<sub>2</sub> ด้วยโปรแกรม CASTEP เทียบกับผลการทดลอง

จากการคำนวณด้วยโปรแกรม Maple นอกจากความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นมาอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.3 และ 4.4

	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง (Å <sup>3</sup> /atom)	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง (Å <sup>3</sup> /atom)	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	21.448	18.459	13.93
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	11.116	10.989	1.14

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInSe<sub>2</sub>

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	1.718
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	4.312

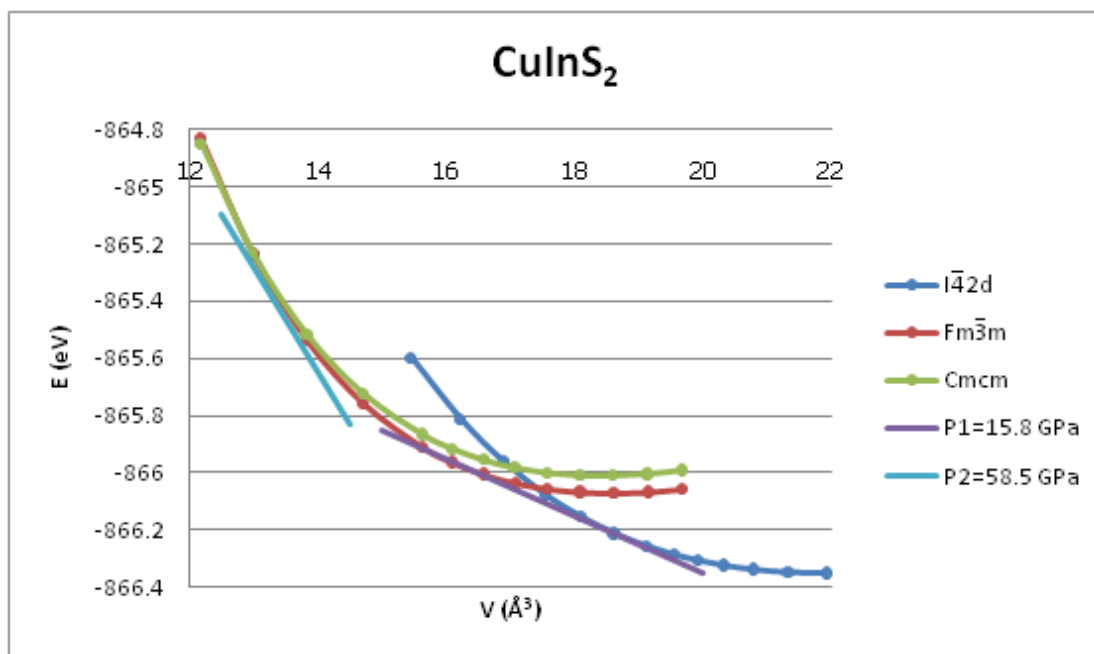
ตารางที่ 4.4 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInSe<sub>2</sub>

จากตารางที่ 4.3 พบว่าในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 มีการลดลงของปริมาตรมากถึง 14% แต่การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 ปริมาตรลดลงเพียงเล็กน้อยเนื่องจากในกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างมีความต่อเนื่องของโครงสร้าง ทำให้การเปลี่ยนโครงสร้างมีความค่อยเป็นค่อยไป

#### 4.1.2 ผลการคำนวณของสารประกอบสามธาตุ IB-III-VI<sub>2</sub> อีกร 6 ชนิด

สารประกอบสามธาตุอีกร 6 ชนิด มีกราฟและตารางอยู่รูปแบบใกล้เคียงกัน และรูปแบบใกล้เคียงกับกราฟและตารางของสารประกอบ CuInS<sub>2</sub> ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### 4.1.2.1 ข้อมูลกราฟและตารางต่างๆ ของสารประกอบ CuInS<sub>2</sub>



ภาพที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ CuInS<sub>2</sub>

จากกราฟนี้จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 เป็น 15.8 GPa และ 58.5 GPa ตามลำดับ ส่วน  $E_0(I\bar{4}2d)$  มีค่า -866.349 eV/atom ซึ่งในตารางที่ 4.5 จะตั้งค่า  $\Delta E_0(I\bar{4}2d)$  เป็น 0 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> /atom)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$I\bar{4}2d$	0.000	21.788	75.2	3.608
$Fm\bar{3}m$	0.279	18.539	84.9	4.030
$Cmcm$	0.339	18.500	76.4	4.327

ตารางที่ 4.5 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอริกันของ CuInS<sub>2</sub>

นอกจากในการคำนวณจะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.6 และ 4.7

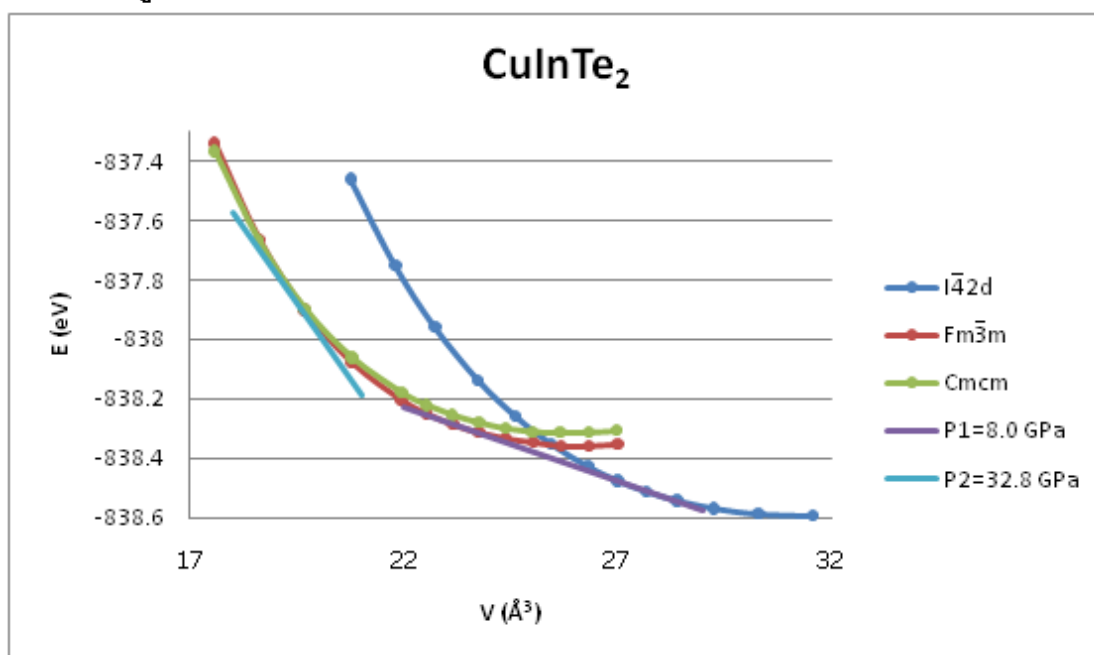
	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง (Å <sup>3</sup> /atom)	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง (Å <sup>3</sup> /atom)	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	18.595	16.109	13.37
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	13.144	12.990	1.17

ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInS<sub>2</sub>

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	1.977
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	5.817

ตารางที่ 4.7 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ CuInS<sub>2</sub>

#### 4.1.2.2 ข้อมูลกราฟและตารางต่างๆ ของสารประกอบ CuInTe<sub>2</sub>



ภาพที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ CuInTe<sub>2</sub>

จากกราฟนี้จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 เป็น 8.0 GPa และ 32.8 GPa ตามลำดับ ส่วน  $E_0(\bar{I}42d)$  มีค่า -838.592 eV/atom ซึ่งในตารางที่ 4.8 จะตั้งค่า  $\Delta E_0(\bar{I}42d)$  เป็น 0 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$\bar{I}42d$	0.000	31.252	51.3	3.820
Fm $\bar{3}m$	0.237	26.074	54.6	4.378
Cmcm	0.278	25.866	54.3	4.334

ตารางที่ 4.8 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเพิร์ก-เมอร์นากันของ  $\text{CuInTe}_2$

นอกจากในการคำนวณจะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นมาอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.9 และ 4.10

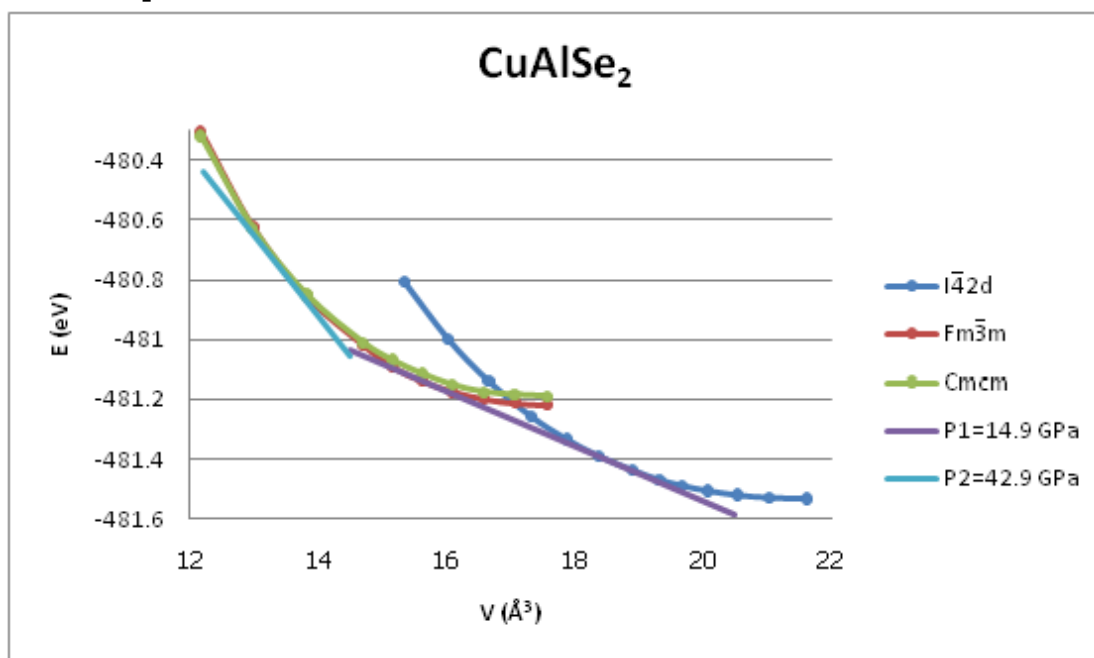
	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	27.618	23.256	15.79
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	19.201	19.006	1.02

ตารางที่ 4.9 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{CuInTe}_2$

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	1.466
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	4.704

ตารางที่ 4.10 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{CuInTe}_2$

### 4.1.2.3 ข้อมูลกราฟและตารางต่างๆ ของสารประกอบ CuAlSe<sub>2</sub>



ภาพที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ CuAlSe<sub>2</sub>

จากกราฟนี้จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 เป็น 14.9 GPa และ 42.9 GPa ตามลำดับ ส่วน  $E_0(I\bar{4}2d)$  มีค่า  $-481.220$  eV/atom ซึ่งในตารางที่ 4.11 จะตั้งค่า  $\Delta E_0(I\bar{4}2d)$  เป็น 0 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$I\bar{4}2d$	0.000	21.578	74.6	3.617
$Fm\bar{3}m$	0.313	17.651	95.5	3.522
Cmcmm	0.340	17.640	88.1	3.779

ตารางที่ 4.11 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ CuAlSe<sub>2</sub>

นอกจากในการคำนวณจะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.12 และ 4.13

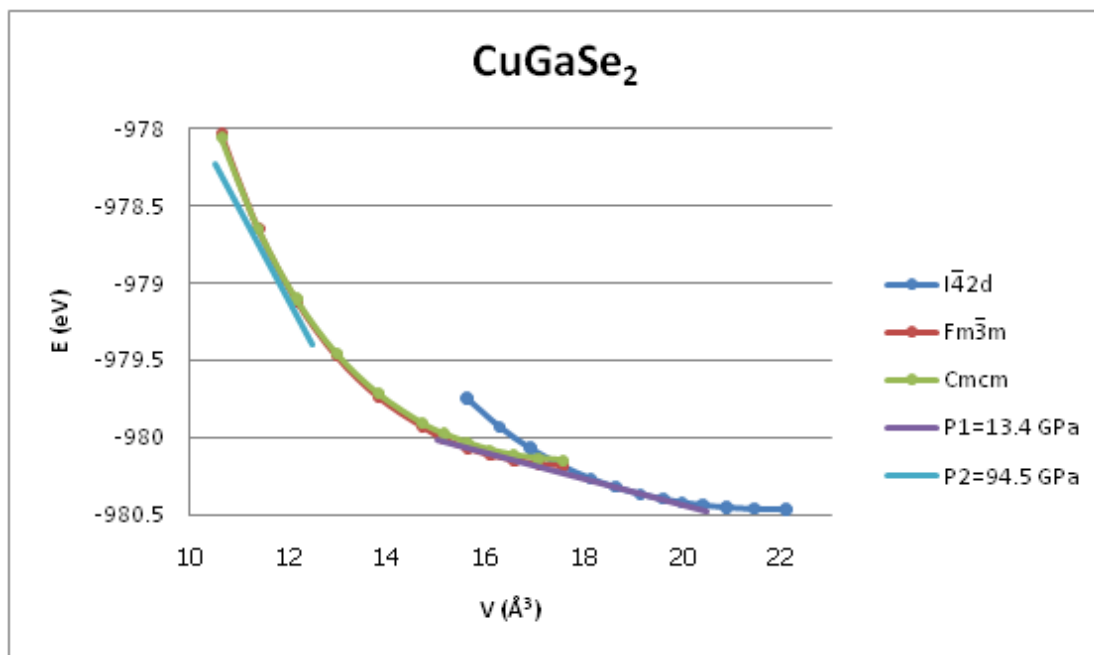
	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	18.544	15.577	16.00
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	9.444	9.346	1.03

ตารางที่ 4.12 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{CuAlSe}_2$

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	1.844
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	4.361

ตารางที่ 4.13 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{CuAlSe}_2$

#### 4.1.2.4 ข้อมูลกราฟและตารางต่างๆ ของสารประกอบ $\text{CuGaSe}_2$



ภาพที่ 4.6 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{CuGaSe}_2$



จากกราฟนี้จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 เป็น 13.4 GPa และ 94.5 GPa ตามลำดับ ส่วน  $E_0(\bar{I}42d)$  มีค่า -980.465 eV/atom ซึ่งในตารางที่ 4.14 จะตั้งค่า  $\Delta E_0(\bar{I}42d)$  เป็น 0 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$\bar{I}42d$	0.000	21.979	68.1	4.036
$Fm\bar{3}m$	0.276	18.093	91.9	3.696
$Cmcm$	0.313	18.020	92.8	3.631

ตารางที่ 4.14 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอร์นากันของ  $\text{CuGaSe}_2$

นอกจากในการคำนวณจะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.15 และ 4.16

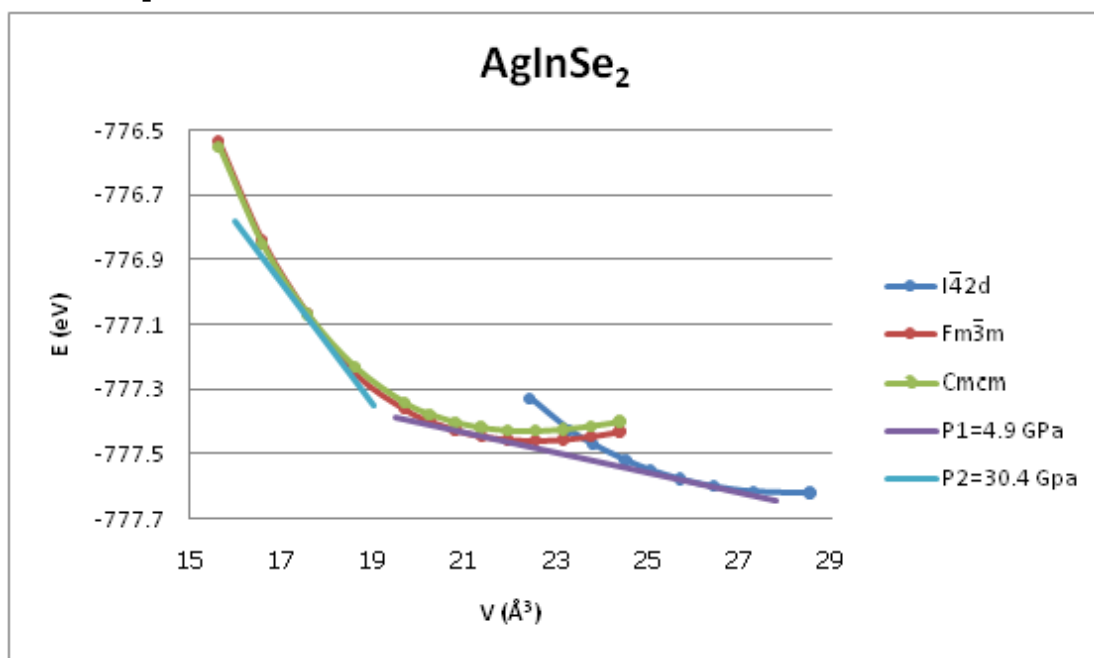
	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	18.991	16.094	15.26
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	11.523	11.448	0.65

ตารางที่ 4.15 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{CuGaSe}_2$

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	1.694
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	8.434

ตารางที่ 4.16 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{CuGaSe}_2$

#### 4.1.2.5 ข้อมูลกราฟและตารางต่างๆ ของสารประกอบ $\text{AgInSe}_2$



ภาพที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{AgInSe}_2$

จากกราฟนี้จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 เป็น 4.9 GPa และ 30.4 GPa ตามลำดับ ส่วน  $E_0(\text{I}\bar{4}2\text{d})$  มีค่า  $-777.621$  eV/atom ซึ่งในตารางที่ 4.17 จะตั้งค่า  $\Delta E_0(\text{I}\bar{4}2\text{d})$  เป็น 0 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ /atom)	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$\text{I}\bar{4}2\text{d}$	0.000	28.359	45.5	5.087
$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	0.162	22.498	75.1	3.912
$\text{Cmcm}$	0.191	22.408	70.8	4.140

ตารางที่ 4.17 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอริ์นากันของ  $\text{AgInSe}_2$

นอกจากในการคำนวณจะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.18 และ 4.19

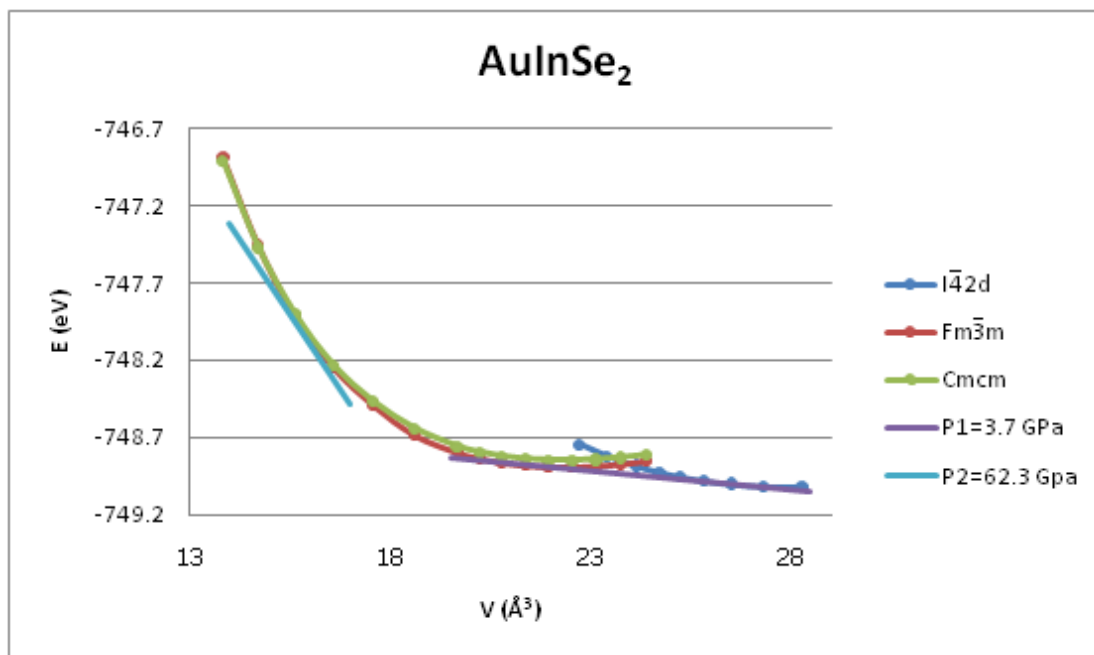
	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	26.000	21.217	18.39
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	17.538	17.390	0.85

ตารางที่ 4.18 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{AgInSe}_2$

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	0.834
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	3.876

ตารางที่ 4.19 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{AgInSe}_2$

#### 4.1.2.6 ข้อมูลกราฟและตารางต่างๆ ของสารประกอบ $\text{AuInSe}_2$



ภาพที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{AuInSe}_2$

จากกราฟนี้จะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 และครั้งที่ 2 เป็น 3.7 GPa และ 62.3 GPa ตามลำดับ ส่วน  $E_0(\bar{I}42d)$  มีค่า -749.019 eV/atom ซึ่งในตารางที่ 4.20 จะตั้งค่า  $\Delta E_0(\bar{I}42d)$  เป็น 0 eV/atom

	$\Delta E_0$ (eV/atom)	$V_0$ ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	$B_0$ (GPa)	$B_0'$
$\bar{I}42d$	0.000	28.105	59.3	3.918
Fm $\bar{3}m$	0.127	22.312	83.7	4.012
Cmcm	0.167	22.327	78.7	4.119

ตารางที่ 4.20 ข้อมูลที่ได้จากการวาดกราฟด้วยสมการสถานะของเบิร์ก-เมอรินากันของ  $\text{AuInSe}_2$

นอกจากในการคำนวณจะได้ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างแล้ว ยังจะได้พารามิเตอร์อื่นๆ เพิ่มขึ้นอีก ได้แก่ ปริมาตรและเอนทาลปีในช่วงที่เปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.21 และ 4.22

	ปริมาตรก่อน เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตรหลัง เปลี่ยนโครงสร้าง ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	ปริมาตร ลดลง (%)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	26.566	21.415	19.39
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	7.455	7.397	0.78

ตารางที่ 4.21 แสดงปริมาตรในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{AuInSe}_2$

	เอนทาลปีขณะเปลี่ยนโครงสร้าง เทียบกับระดับพลังงานอ้างอิง (eV/atom)
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 1	0.635
การเปลี่ยน โครงสร้างครั้งที่ 2	7.144

ตารางที่ 4.22 แสดงเอนทาลปีในช่วงการเปลี่ยนโครงสร้างของ  $\text{AuInSe}_2$

## 4.2 การวิเคราะห์ข้อมูลจากสมบัติเชิงกลและอุณหพลศาสตร์

### 4.2.1 โครงสร้างซาลโคไฟไรต์

โครงสร้างนี้เริ่มต้นที่ความดันบรรยากาศ สารประกอบแต่ละชนิดจะมีปริมาตรที่ต่างกักัน ซึ่ง  $\text{CuInSe}_2$  เป็นสารประกอบหลักที่สนใจมีปริมาตร  $24.743 \text{ \AA}^3/\text{atom}$  และสารประกอบ IB-III-VI<sub>2</sub> อื่นๆ มีความสัมพันธ์กับ  $\text{CuInSe}_2$  โดยแบ่งออกเป็น 3 กลุ่มดังตารางที่ 4.23

Cu-In-VI <sub>2</sub>	Volume ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	Cu-III-Se <sub>2</sub>	Volume ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )	IB-In-Se <sub>2</sub>	Volume ( $\text{\AA}^3/\text{atom}$ )
$\text{CuInS}_2$	21.788	$\text{CuAlSe}_2$	21.578	$\text{CuInSe}_2$	24.743
$\text{CuInSe}_2$	24.743	$\text{CuGaSe}_2$	21.979	$\text{AgInSe}_2$	28.359
$\text{CuInTe}_2$	31.252	$\text{CuInSe}_2$	24.743	$\text{AuInSe}_2$	28.105

ตารางที่ 4.23 ปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ

ในกลุ่มสารประกอบ Cu-In-VI<sub>2</sub> S มีรัศมีอะตอมเล็กสุด ตามมาเป็น Se และ Te มีรัศมีอะตอมใหญ่สุด เมื่อมาอยู่ในสารประกอบทำให้  $\text{CuInS}_2$  มีปริมาตรน้อยสุด ตามมาเป็น  $\text{CuInSe}_2$  และ  $\text{CuInTe}_2$  มีปริมาตรมากที่สุด ส่วนกลุ่มสารประกอบ Cu-III-Se<sub>2</sub> ก็จะมีแนวโน้มเช่นเดียวกับกลุ่มสารประกอบ Cu-In-VI<sub>2</sub> และสุดท้าย กลุ่มสารประกอบ IB-In-Se<sub>2</sub> มีแนวโน้มต่างจาก 2 กลุ่มแรกโดยที่  $\text{AgInSe}_2$  มีปริมาตรมากกว่า  $\text{AuInSe}_2$

สมบัติที่สำคัญอีกอย่างในงานวิจัยนี้คือมอดุลัสเชิงปริมาตรซึ่งเป็นค่าที่ได้มาจากการวาดกราฟด้วยสมการเบิร์ก-เมอร์นากัน สารประกอบตัวหลัก  $\text{CuInSe}_2$  มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรเป็น  $64.8 + 3.65P \text{ GPa}$  ซึ่ง 64.8 เป็นค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ ส่วนที่ความดันสูง ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรจะเพิ่มขึ้น 3.65 GPa ต่อความดัน 1 GPa

Cu-In-VI <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	Cu-III-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	IB-In-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)
$\text{CuInS}_2$	$75.2 + 3.61P$	$\text{CuAlSe}_2$	$74.6 + 3.62P$	$\text{CuInSe}_2$	$64.8 + 3.65P$
$\text{CuInSe}_2$	$64.8 + 3.65P$	$\text{CuGaSe}_2$	$68.1 + 4.04P$	$\text{AgInSe}_2$	$45.5 + 5.09P$
$\text{CuInTe}_2$	$51.3 + 3.82P$	$\text{CuInSe}_2$	$64.8 + 3.65P$	$\text{AuInSe}_2$	$59.3 + 3.92P$

ตารางที่ 4.24 มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างซาลโคไฟไรต์

เมื่อดูเทียบกับปริมาตรแล้วสารประกอบกลุ่ม Cu-In-VI<sub>2</sub> และ Cu-III-Se<sub>2</sub> ซึ่งปริมาตรเพิ่มขึ้นตามรัศมีอะตอม จะพบว่ามอดุลัสเชิงปริมาตรมีแนวโน้มสวนทางกับปริมาตร ส่วน

สารประกอบกลุ่ม IB-In-Se<sub>2</sub> ถึงแม้ปริมาณไม่ค่อยแปรตามรัศมีอะตอมเสียทีเดียว แต่ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรก็ยังมีทิศทางสวนทางกับปริมาตร โดย CuInSe<sub>2</sub> มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรสูงสุดตามมาคือ AuInSe<sub>2</sub> และ AgInSe<sub>2</sub> มีค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรต่ำสุด

#### 4.2.2 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1

เมื่อทำการเพิ่มความดันให้กับโครงสร้างซาลโคไฟไรต์ได้ช่วงหนึ่ง ก็จะมีการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างร็อกซอลล์ โดยที่ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างดังตารางที่ 4.25 และ 4.26

	The first phase transition pressure			
	Exp. 1 (GPa)	Exp. 2 (GPa)	Exp. 3 (GPa)	this work (GPa)
CuInSe <sub>2</sub>	7.1 <sup>[3]</sup>	7.6 <sup>[4]</sup>	7.6 <sup>[2]</sup>	12.0
CuInS <sub>2</sub>	9.6 <sup>[3]</sup>	9.5 <sup>[4]</sup>	-	15.8
CuInTe <sub>2</sub>	2.8 <sup>[5]</sup>	-	-	8.0
CuAlSe <sub>2</sub>	12.4 <sup>[6]</sup>	12.5 <sup>[7]</sup>	14.4 <sup>[8]</sup>	14.9
CuGaSe <sub>2</sub>	13.6 <sup>[5]</sup>	-	-	13.4

ตารางที่ 4.25 เปรียบเทียบผลการทดลองการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 กับงานวิจัยนี้

The first phase transition pressure					
Cu-In-VI <sub>2</sub>	(GPa)	Cu-III-Se <sub>2</sub>	(GPa)	IB-In-Se <sub>2</sub>	(GPa)
CuInS <sub>2</sub>	15.8	CuAlSe <sub>2</sub>	14.9	CuInSe <sub>2</sub>	12.0
CuInSe <sub>2</sub>	12.0	CuGaSe <sub>2</sub>	13.4	AgInSe <sub>2</sub>	4.9
CuInTe <sub>2</sub>	8.0	CuInSe <sub>2</sub>	12.0	AuInSe <sub>2</sub>	3.7

ตารางที่ 4.26 ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1

จากตารางที่ 4.25 จะพบว่าสารประกอบ 3 ตัวแรกค่อนข้างผิดไปจากผลการทดลอง ส่วนตัวที่ 4 และ 5 ค่อนข้างจะเป็นไปตามผลการทดลอง ส่วนสารประกอบ AgInSe<sub>2</sub> และ AuInSe<sub>2</sub> ไม่มีผลการทดลอง และจากตารางที่ 4.26 สารประกอบที่มีรัศมีอะตอมมากจะมีความดันการเปลี่ยนโครงสร้างน้อย

	Volume before phase transition (Å <sup>3</sup> /atom)	Volume after phase transition (Å <sup>3</sup> /atom)	Decrease volume (%)
CuInSe <sub>2</sub>	21.448	18.459	13.93
CuInS <sub>2</sub>	18.595	16.109	13.37
CuInTe <sub>2</sub>	27.618	23.256	15.79
CuAlSe <sub>2</sub>	18.544	15.577	16.00
CuGaSe <sub>2</sub>	18.991	16.094	15.26
AgInSe <sub>2</sub>	26.000	21.217	18.39
AuInSe <sub>2</sub>	26.566	21.415	19.39

ตารางที่ 4.27 ปริมาตรก่อนและหลังการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1

ในการเปลี่ยนโครงสร้าง ปริมาตรจะมีการลดลง ซึ่งโดยภาพรวมแล้วปริมาตรจะลดลงอยู่ในช่วงประมาณ 16% โดยไม่ขึ้นกับรัศมีอะตอมในสารประกอบ

#### 4.2.3 โครงสร้างรีออกซอลด์

ในโครงสร้างนี้ เราสนใจมอดุลัสเชิงปริมาตรเพียงอย่างเดียว ซึ่งมอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดันใดๆ จะแสดงในตารางที่ 4.28 และมอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดัน 23 GPa ในตารางที่ 4.29

Cu-In-VI <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	Cu-III-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	IB-In-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)
CuInS <sub>2</sub>	84.9 + 4.03P	CuAlSe <sub>2</sub>	95.5 + 3.52P	CuInSe <sub>2</sub>	80.8 + 3.68P
CuInSe <sub>2</sub>	80.8 + 3.68P	CuGaSe <sub>2</sub>	91.9 + 3.70P	AgInSe <sub>2</sub>	75.1 + 3.91P
CuInTe <sub>2</sub>	54.6 + 4.38P	CuInSe <sub>2</sub>	80.8 + 3.68P	AuInSe <sub>2</sub>	83.7 + 4.01P

ตารางที่ 4.28 มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างรีออกซอลด์ที่ความดันใดๆ

Cu-In-VI <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	Cu-III-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	IB-In-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)
CuInS <sub>2</sub>	177.6	CuAlSe <sub>2</sub>	176.5	CuInSe <sub>2</sub>	165.4
CuInSe <sub>2</sub>	165.4	CuGaSe <sub>2</sub>	177.0	AgInSe <sub>2</sub>	165.0
CuInTe <sub>2</sub>	155.3	CuInSe <sub>2</sub>	165.4	AuInSe <sub>2</sub>	176.0

ตารางที่ 4.29 มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างร็อกซอลต์ที่ความดัน 23 GPa

ที่ความดัน 23 GPa สารประกอบกลุ่ม Cu-In-VI<sub>2</sub> มอดุลัสเชิงปริมาตรจะมีทิศทางตรงข้ามกับรัศมีอะตอม ส่วนสารประกอบกลุ่ม Cu-III-Se<sub>2</sub> และ IB-In-Se<sub>2</sub> จะไม่เปลี่ยนแปลงตามรัศมีอะตอม

#### 4.2.4 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2

จากโครงสร้างร็อกซอลต์ เมื่อเพิ่มความดันอีกก็จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเป็นครั้งที่ 2 ไปเป็นโครงสร้างออร์โทโรมบิกที่ความดันค่าหนึ่ง ซึ่งแต่ละสารประกอบก็จะแตกต่างกันไป ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบระหว่างความดันการเปลี่ยนโครงสร้างกับมอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดัน 23 GPa ก็พบว่าทิศทางไปในทางเดียวกัน แต่ปัญหามืออยู่จุดหนึ่งคือ สารประกอบ CuAlSe<sub>2</sub> กับ CuGaSe<sub>2</sub> ซึ่งมอดุลัสเชิงปริมาตรต่างกันเพียงเล็กน้อย แต่ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างต่างกันมาก ทำให้ไม่สามารถสรุปได้ทีเดียวว่าความดันการเปลี่ยนโครงสร้างมีค่าขึ้นกับมอดุลัสเชิงปริมาตร

The second phase transition pressure					
Cu-In-VI <sub>2</sub>	(GPa)	Cu-III-Se <sub>2</sub>	(GPa)	IB-In-Se <sub>2</sub>	(GPa)
CuInS <sub>2</sub>	58.5	CuAlSe <sub>2</sub>	42.9	CuInSe <sub>2</sub>	36.4
CuInSe <sub>2</sub>	36.4	CuGaSe <sub>2</sub>	94.5	AgInSe <sub>2</sub>	30.4
CuInTe <sub>2</sub>	32.8	CuInSe <sub>2</sub>	36.4	AuInSe <sub>2</sub>	62.3

ตารางที่ 4.30 ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2

ในการเปรียบเทียบกับผลการทดลองนั้น มีสารให้เปรียบเทียบเพียงชนิดเดียวคือ CuInSe<sub>2</sub> โดยผลการทดลองคือ 39 GPa [2] ซึ่งเทียบกับงานวิจัยนี้คือ 36.4 GPa ถือว่ามีค่าใกล้เคียงกัน

ส่วนการลดลงของปริมาตรในการเปลี่ยนโครงสร้าง โดยภาพรวมแล้วจะอยู่ที่ประมาณ 1% ซึ่งมีความแตกต่างกับการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 1 โดยชัดเจน เนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งนี้เป็นเพียงการเลื่อนระนาบในโครงผลึกเท่านั้น



	Volume before phase transition (Å <sup>3</sup> /atom)	Volume after phase transition (Å <sup>3</sup> /atom)	Decrease volume (%)
CuInSe <sub>2</sub>	11.116	10.989	1.14
CuInS <sub>2</sub>	13.144	12.990	1.17
CuInTe <sub>2</sub>	19.201	19.006	1.02
CuAlSe <sub>2</sub>	9.444	9.346	1.03
CuGaSe <sub>2</sub>	11.523	11.448	0.65
AgInSe <sub>2</sub>	17.538	17.390	0.85
AuInSe <sub>2</sub>	7.455	7.397	0.78

ตารางที่ 4.31 ปริมาตรก่อนและหลังการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2

#### 4.2.5 โครงสร้างออร์โทโรมบิก

ในโครงสร้างนี้ เราสนใจสมบัติเพียงอย่างเดียวคือมอดุลัสเชิงปริมาตร เช่นเดียวกับโครงสร้างรีกซอลต์ โดยจะแสดงในตารางที่ 4.32 ซึ่งตัวเลขที่เป็นสัมประสิทธิ์ของความดันจะมีผลทำให้มอดุลัสเชิงปริมาตรเปลี่ยนไปค่อนข้างมาก เนื่องจากโครงสร้างนี้จะพบที่ความดันสูงๆ เช่น 50 GPa และ 100 GPa

Cu-In-VI <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	Cu-III-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)	IB-In-Se <sub>2</sub>	Bulk modulus (GPa)
CuInS <sub>2</sub>	76.4 + 4.33P	CuAlSe <sub>2</sub>	88.1 + 3.78P	CuInSe <sub>2</sub>	73.3 + 4.02P
CuInSe <sub>2</sub>	73.3 + 4.02P	CuGaSe <sub>2</sub>	92.8 + 3.63P	AgInSe <sub>2</sub>	70.8 + 4.14P
CuInTe <sub>2</sub>	54.3 + 4.33P	CuInSe <sub>2</sub>	73.3 + 4.02P	AuInSe <sub>2</sub>	78.7 + 4.12P

ตารางที่ 4.32 มอดุลัสเชิงปริมาตรของโครงสร้างออร์โทโรมบิกที่ความดันใดๆ

### 4.3 การวิเคราะห์ช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap)

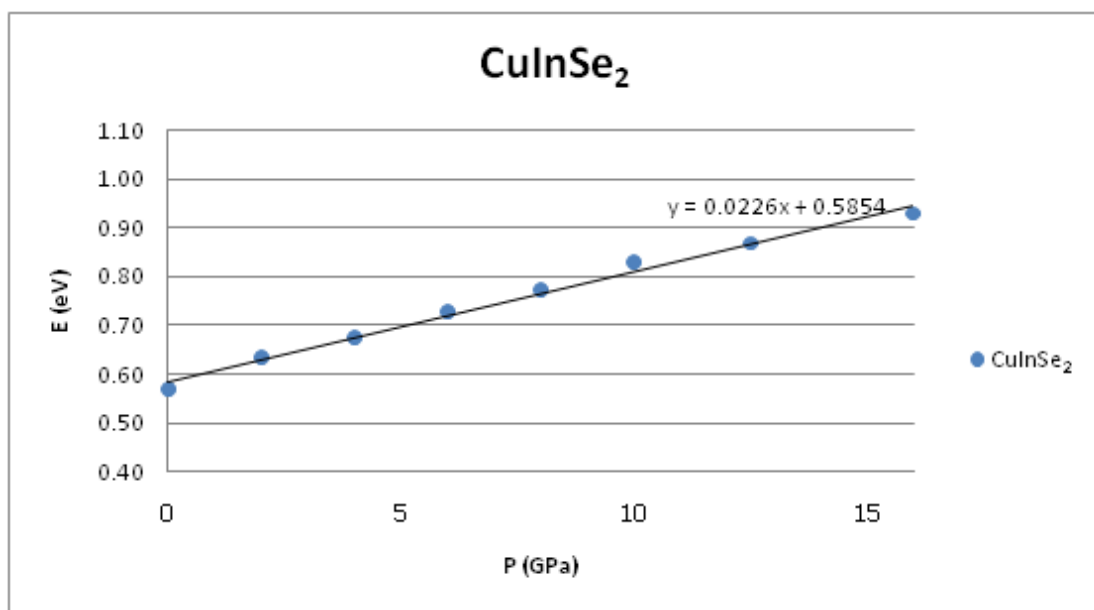
#### 4.3.1 ข้อมูลดิบจากการจำลองช่องว่างแถบพลังงาน

	Energy band gap (eV)									
	I42d at pressure (GPa)								Fm $\bar{3}$ m	Cmcm
	Ambient	2	4	6	8	10	12.5	16		
CuInSe <sub>2</sub>	0.569	0.634	0.674	0.729	0.773	0.829	0.869	0.930	no	no
CuInS <sub>2</sub>	0.668	0.734	0.793	0.851	0.908	0.954	1.005	1.092	no	no
CuInTe <sub>2</sub>	0.680	0.710	0.765	0.799	0.842	0.858	0.903	0.942	0.200	no
CuAlSe <sub>2</sub>	1.674	1.816	1.950	2.070	2.080	2.068	2.067	2.035	no	no
CuGaSe <sub>2</sub>	0.969	1.075	1.168	1.252	1.344	1.426	1.498	1.618	0.186	no
AgInSe <sub>2</sub>	0.938	0.932	0.982	1.033	1.079	1.127	1.223	1.274	0.035	no
AuInSe <sub>2</sub>	0.418	0.484	0.519	0.553	0.581	0.609	0.642	0.942	no	no

ตารางที่ 4.33 ข้อมูลดิบจากการจำลองช่องว่างแถบพลังงาน

จากตารางที่ 4.33 ให้ CuInSe<sub>2</sub> เป็นสารประกอบหลักที่จะศึกษา ซึ่งจากโครงสร้างซาลโคไพไรต์จะสามารถแบ่งประเภทของสารประกอบได้ 2 ประเภท คือ สารประกอบที่มีช่องว่างแถบพลังงานใกล้เคียงกับ CuInSe<sub>2</sub> ได้แก่ CuInS<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub>, AuInSe<sub>2</sub> และสารประกอบที่มีช่องว่างแถบพลังงานค่อนข้างมากกว่า CuInSe<sub>2</sub> ได้แก่ CuAlSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub>, AgInSe<sub>2</sub> ส่วนโครงสร้างร็อกซอลต์และโครงสร้างออร์โทโรมบิก โดยส่วนใหญ่จะไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน และในส่วนที่มีช่องว่างแถบพลังงานก็มีช่องว่างน้อยมาก จึงไม่นำ 2 โครงสร้างนี้มาเป็นประเด็นสำคัญ ในส่วนของโครงสร้างซาลโคไพไรต์จะกล่าวถึงในลำดับถัดไป

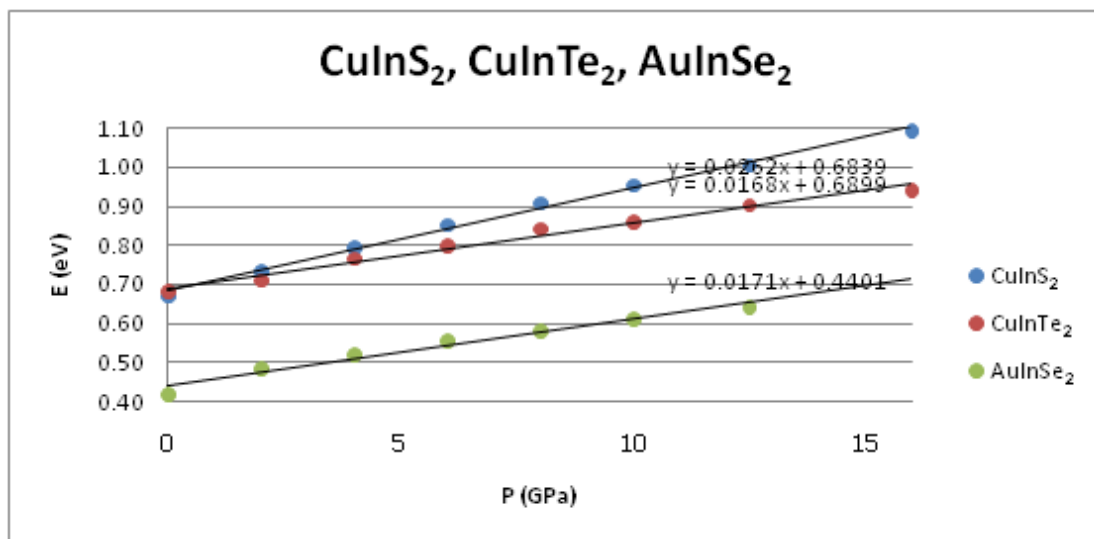
### 4.3.2 ช่องว่างแถบพลังงานของ $\text{CuInSe}_2$



ภาพที่ 4.9 กราฟแสดงช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันต่างๆ

จากภาพที่ 4.9 จะได้ช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศ 0.59 eV และอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงาน 22 meV/GPa

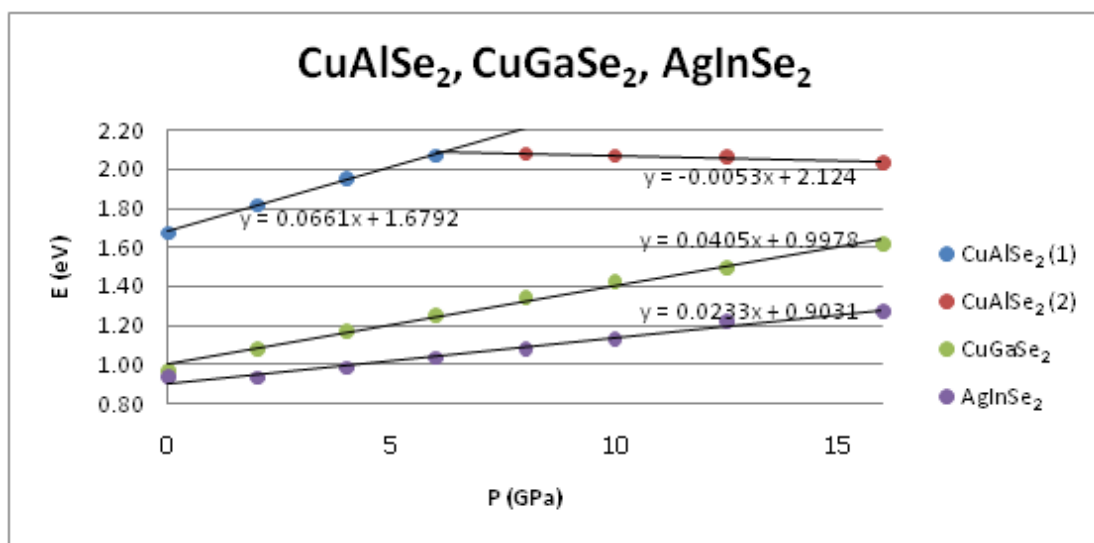
### 4.3.3 ช่องว่างแถบพลังงานของสารประกอบที่มีค่าใกล้เคียงกับ $\text{CuInSe}_2$



ภาพที่ 4.10 กราฟแสดงช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{AuInSe}_2$  ที่ความดันต่างๆ

จากภาพที่ 4.10 จะได้ช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$ ,  $\text{AuInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศ 0.68, 0.69, 0.44 eV และอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงาน 26, 17, 17 meV/GPa

### 4.3.3 ช่องว่างแถบพลังงานของสารประกอบที่มีค่าค่อนข้างมากกว่า $\text{CuInSe}_2$



ภาพที่ 4.11 กราฟแสดงช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  ที่ความดันต่างๆ

จากภาพที่ 4.11 จะได้ช่องว่างแถบพลังงานของ  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศ 1.00, 0.90 eV และอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงาน 41, 23 meV/GPa ส่วน  $\text{CuAlSe}_2$  แบ่งการพิจารณาออกเป็น 2 ช่วงคือช่วงที่ความดันต่ำกว่า 6.2 GPa และสูงกว่า 6.2 GPa ซึ่งที่ความดันบรรยากาศ มีช่องว่างแถบพลังงาน 1.68 eV และอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงานเป็น 66 meV และเมื่อความดันสูงกว่า 6.2 GPa จะมีอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงานเป็น -5 meV

จากผลการคำนวณสารประกอบโดยส่วนใหญ่เมื่อเพิ่มความดันแล้ว ช่องว่างแถบพลังงานจะกว้างขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดันจะทำให้อะตอมอยู่ชิดกันมากขึ้น เมื่ออะตอมอยู่ใกล้ชิดกัน แถบพลังงานไดเรกต์ (direct band gap) ในช่วงแถบวาเลนซ์ (valance band) กับแถบการนำ (conduction band) จะแยกห่างกันมากขึ้น ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกว้าง ส่วนสารประกอบ  $\text{CuAlSe}_2$  พอถึงช่วงความดัน 6.2 GPa แถบพลังงานอินไดเรกต์ (indirect band gap) จะแคบลงมาจนเท่ากับแถบพลังงานไดเรกต์ และแคบลงเรื่อยๆ ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานลดลง

#### 4.3.4 เปรียบเทียบผลการจำลองช่องว่างแถบพลังงานกับการทดลอง

	Band Gap at Ambient (eV)		
	EXP 1	EXP 2	CASTEP
CuInSe <sub>2</sub>	0.99 <sup>[3]</sup>	0.96 <sup>[9]</sup>	0.59
CuInS <sub>2</sub>	1.48 <sup>[3]</sup>	1.55 <sup>[10]</sup>	0.68
CuInTe <sub>2</sub>	0.94 <sup>[5]</sup>		0.69
CuAlSe <sub>2</sub>	2.6 <sup>[11]</sup>	2.5 <sup>[12]</sup>	1.68
CuGaSe <sub>2</sub>	1.67 <sup>[5]</sup>		1.00
AgInSe <sub>2</sub>		1.24 <sup>[9]</sup>	0.90
AuInSe <sub>2</sub>			0.44

ตารางที่ 4.34 เปรียบเทียบช่องว่างแถบพลังงานที่ความดันบรรยากาศ

จากตารางที่ 4.34 ค่าที่ได้จากการจำลองส่วนใหญ่จะมีค่าประมาณ 60% ของค่าการทดลอง

	Derivative Band Gap (meV/GPa)	
	EXP 1	CASTEP
CuInSe <sub>2</sub>	30 <sup>[3]</sup>	22
CuInS <sub>2</sub>	24 <sup>[3]</sup>	26
CuInTe <sub>2</sub>	22 <sup>[5]</sup>	17
CuAlSe <sub>2</sub> (1)	47; P < 6.7 GPa <sup>[11]</sup>	66; P < 6.2 GPa
CuAlSe <sub>2</sub> (2)	-29; P > 6.7 GPa <sup>[11]</sup>	-5; P > 6.2 GPa
CuGaSe <sub>2</sub>	50 <sup>[5]</sup>	41
AgInSe <sub>2</sub>	27 <sup>[13]</sup>	23
AuInSe <sub>2</sub>		17

ตารางที่ 4.35 เปรียบเทียบอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงาน

จากตารางที่ 4.35 ค่าที่ได้จากการจำลองส่วนใหญ่จะมีค่าผิดพลาดประมาณ 30% ของค่าการทดลอง ยกเว้นอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงานของ CuAlSe<sub>2</sub> ที่ความดันสูงกว่า 6.2 GPa ซึ่งมีค่าผิดพลาดถึง 6 เท่า

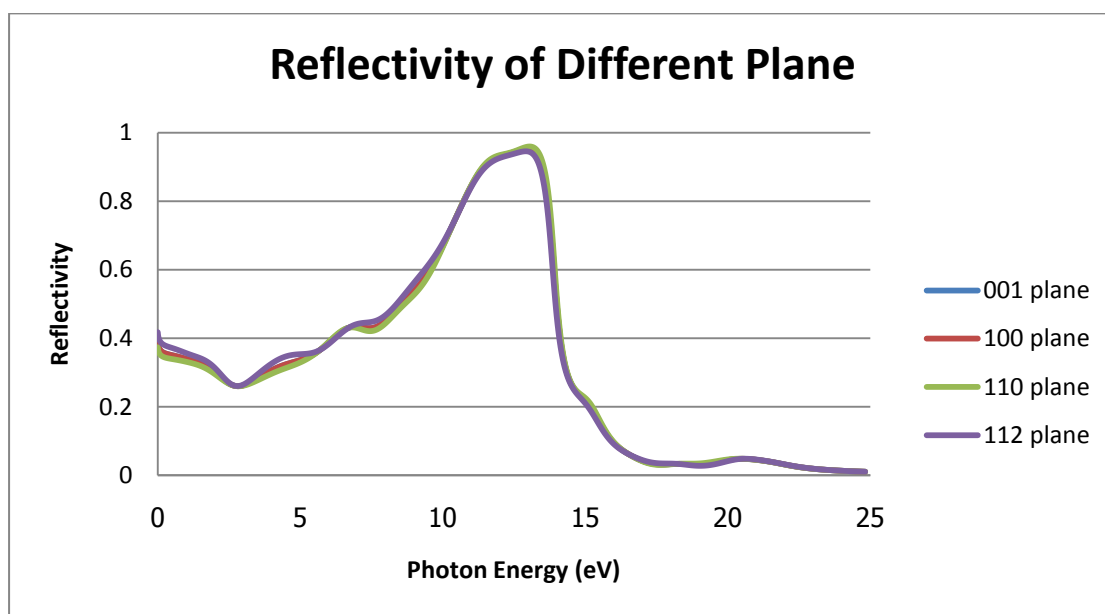
เนื่องจากค่าผิดพลาดที่เกิดขึ้นได้จากโปรแกรมการคำนวณ ไม่ว่าจะเป็นโปรแกรมใดๆ ก็ตาม ทำให้การจำลองในครั้งนี้เกิดค่าความผิดพลาด ทั้งในส่วนช่องว่างแถบพลังงานที่ความดันบรรยากาศ และอนุพันธ์ของช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งได้กล่าวมาก่อนหน้านี้แล้ว

#### 4.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงแสง

ในงานวิจัยนี้ได้หาสมบัติเชิงแสงด้วยกัน 2 อย่าง คือ การสะท้อนและการดูดกลืน ซึ่งจะกล่าวถึงในลำดับถัดไป

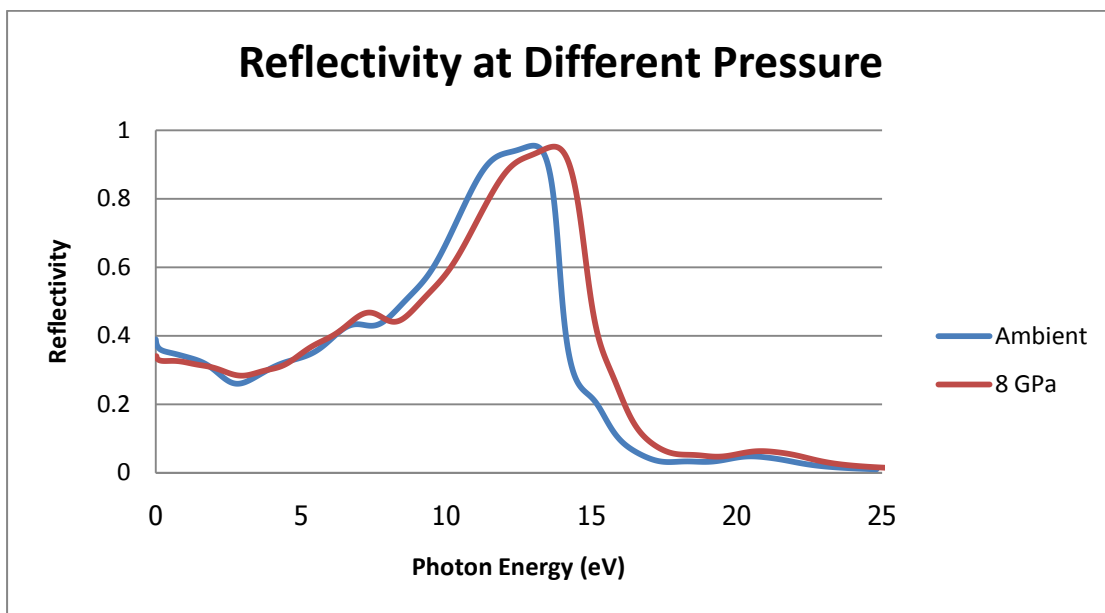
##### 4.4.1 การวิเคราะห์การสะท้อนของแสง

แสงช่วงที่มีพลังงานโฟตอน 1.6 – 3.2 eV เป็นแสงที่ตามนุษย์มองเห็น สารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  มีการสะท้อน 30% ส่วนช่วงที่มีการสะท้อนประมาณ 90% อยู่ในช่วง 11 – 13 eV เป็นช่วงรังสี UV



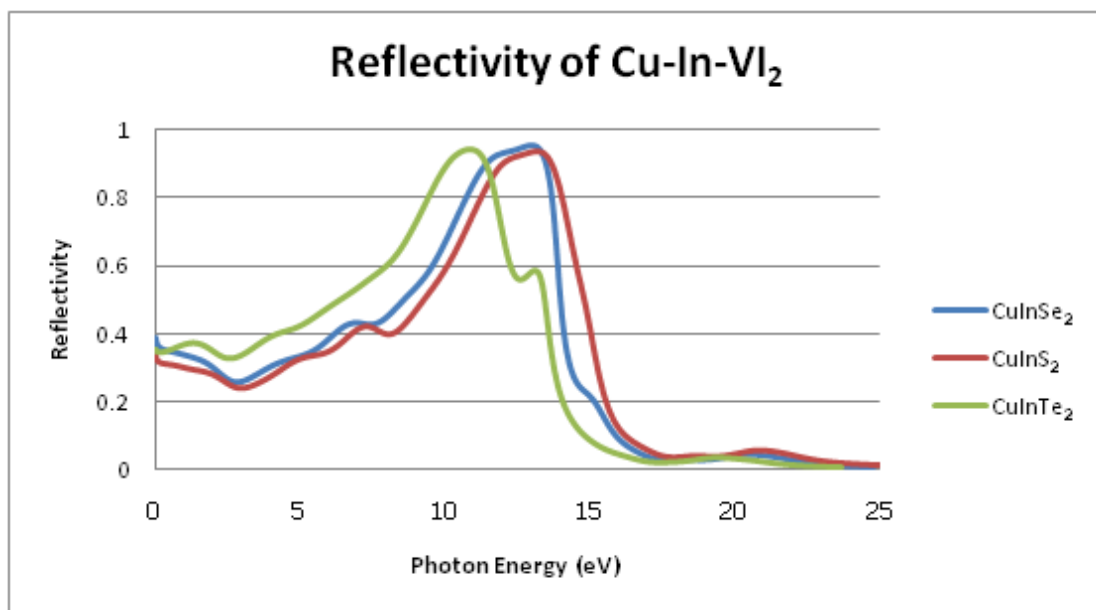
ภาพที่ 4.12 การสะท้อนของแสงของแต่ละระนาบของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศ

ความแตกต่างกันของการสะท้อนของแต่ละระนาบถือว่ามีน้อยมาก โดยเฉพาะระนาบ 001 และ 100 ซึ่งมีความแตกต่างกันที่ทศนิยมตำแหน่งที่ 6 ทำให้เส้นกราฟทั้งสองเส้นทับกันพอดี



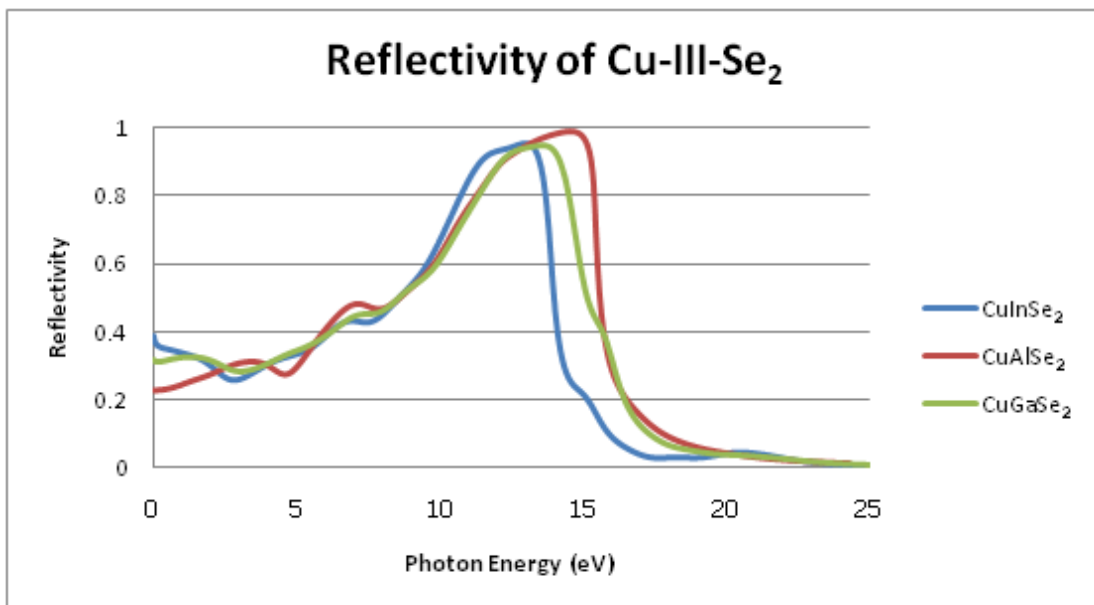
ภาพที่ 4.13 การสะท้อนของระนาบ 001 ของ CuInSe<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศและความดัน 8 GPa

ในการเพิ่มความดันไม่ค่อยมีผลกับแสงที่ตามนุษย์มองเห็น แต่จะมีผลกับช่วงรังสี UV โดยเลื่อนช่วงพลังงานโฟตอนที่สะท้อน 90% จาก 11 – 13 eV ไปเป็น 12 – 15 eV



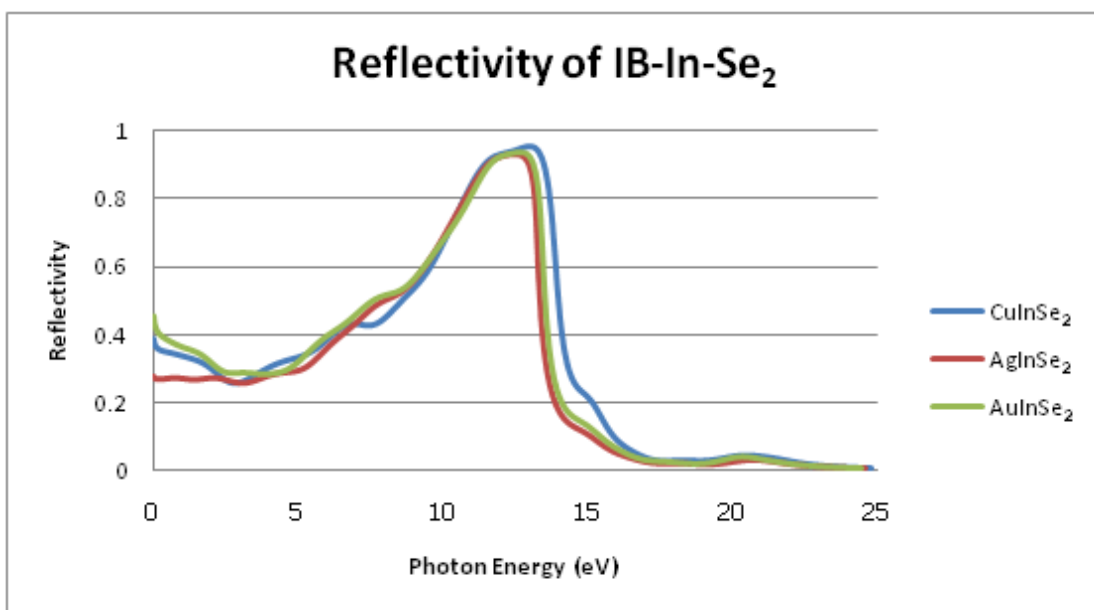
ภาพที่ 4.14 การสะท้อนของแสงของระนาบ 001 ของ Cu-In-VI<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

ในการเปลี่ยนธาตุหมู่ 6 ของสารประกอบ การเปลี่ยนจาก Se ไปเป็น S ไม่ค่อยเห็นผลการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ส่วนการเปลี่ยนจาก Se ไปเป็น Te สามารถเป็นผลการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจน



ภาพที่ 4.15 การสะท้อนของแสงของระนาบ 001 ของ Cu-III-Se<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

ในการเปลี่ยนธาตุหมู่ 3 ของสารประกอบ ช่วงที่จะเห็นผลการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจนคือช่วงรังสี UV และแสงช่วงที่ตามนุษย์มองเห็นก็มีการเปลี่ยนแปลงบ้าง



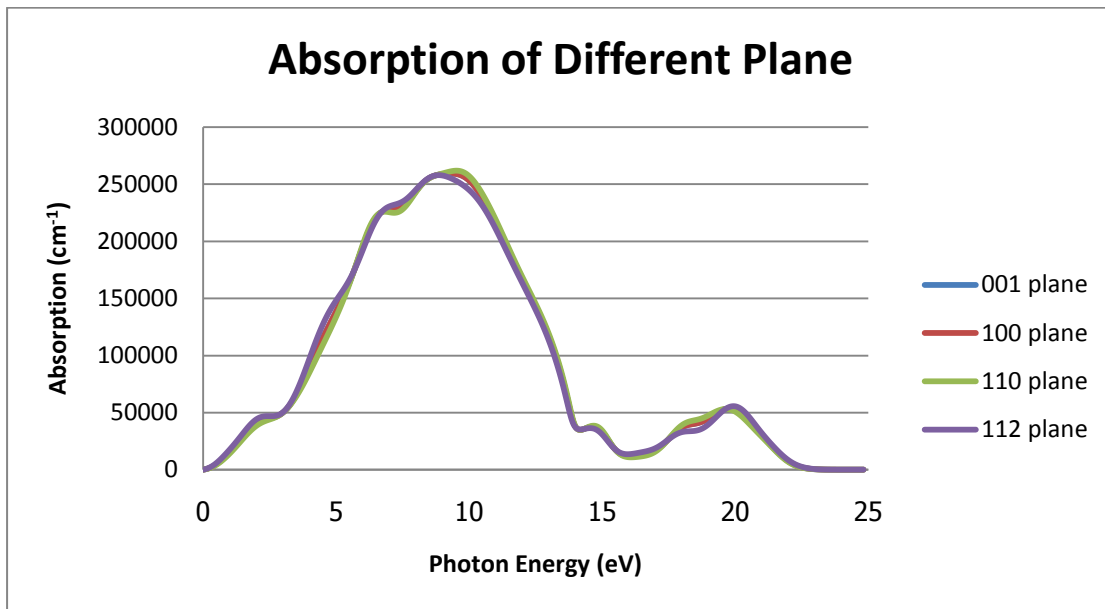
ภาพที่ 4.16 การสะท้อนของแสงของระนาบ 001 ของ IB-In-Se<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

ในการเปลี่ยนธาตุหมู่ 1B ของสารประกอบ สารประกอบทั้งสามแทบจะมีกราฟใกล้เคียงกัน แต่เมื่อดูแสงที่ตามนุษย์มองเห็นก็ถือว่ามีเปลี่ยนแปลง



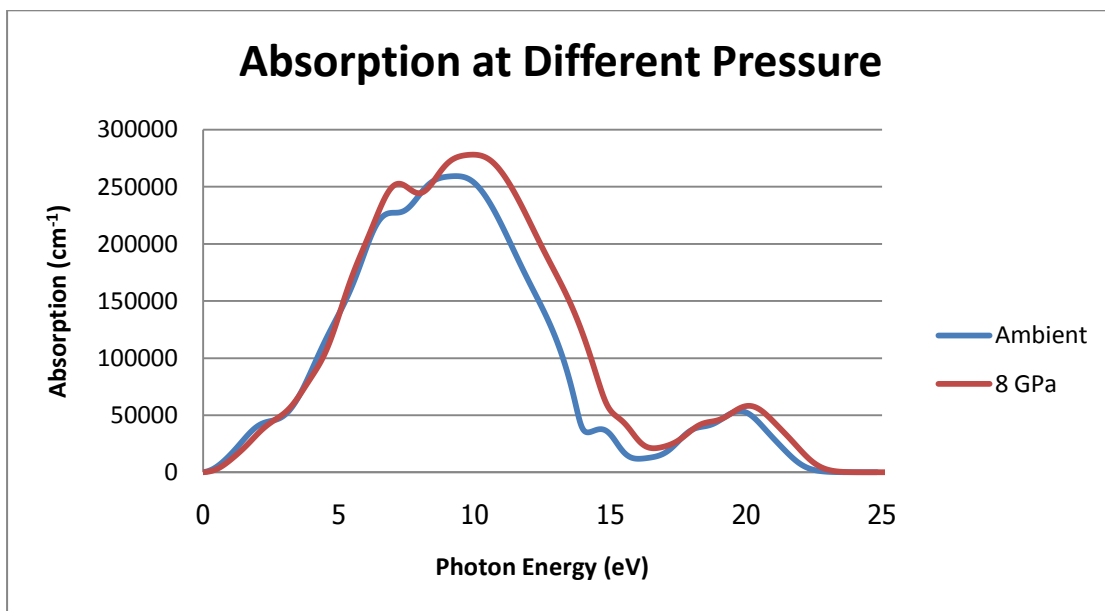
#### 4.4.2 การวิเคราะห์การดูดกลืนของแสง

สำหรับสารประกอบ  $\text{CuInSe}_2$  แสงที่ตามนุษย์มองเห็นมีการซับซ้อนน้อยกว่าเมื่อเทียบกับรังสี UV คือมีการดูดกลืนอยู่ในช่วง  $30,000 - 50,000 \text{ cm}^{-1}$  ส่วนรังสี UV ช่วงที่มีการดูดกลืนมากคือช่วง  $7 - 11 \text{ eV}$  มีการดูดกลืนประมาณ  $250,000 \text{ cm}^{-1}$



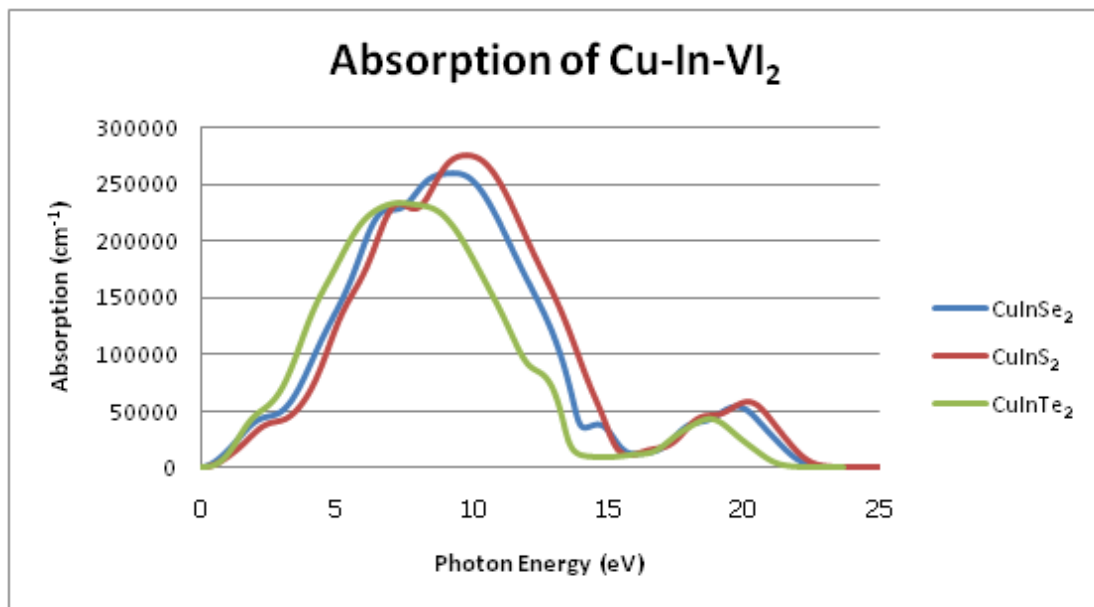
ภาพที่ 4.17 การดูดกลืนของแสงของแต่ละระนาบของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศ

ความแตกต่างกันของการดูดกลืนของแต่ละระนาบถือว่าน้อยมาก โดยเฉพาะระนาบ 001 และ 100 เมื่อนำมาสร้างกราฟแล้วจะเห็นว่ากราฟทั้งสองซ้อนทับกันพอดี



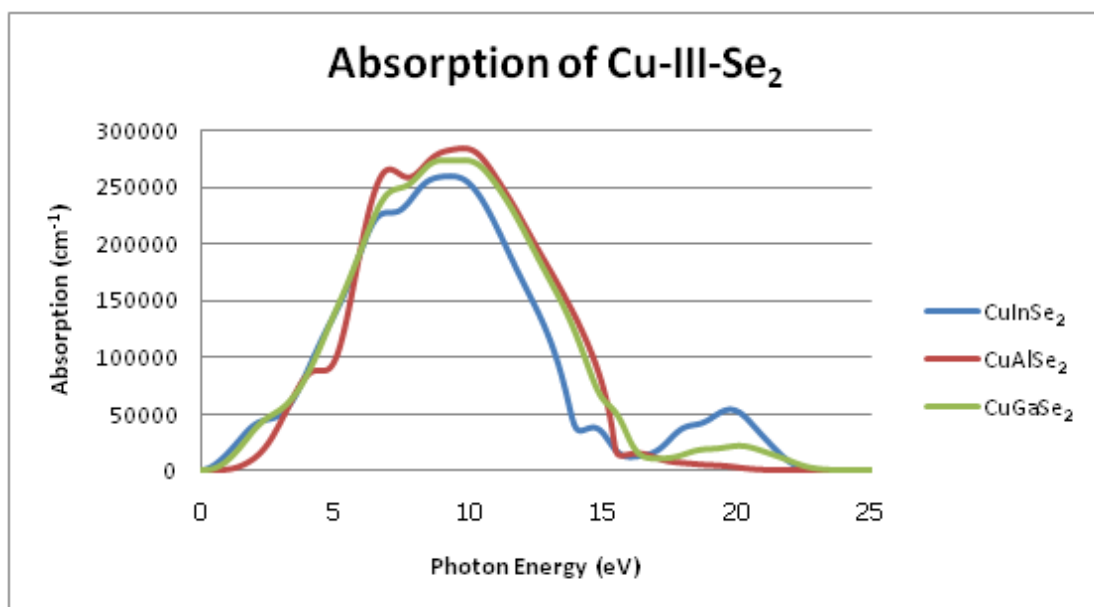
ภาพที่ 4.18 การดูดกลืนของระนาบ 001 ของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศและความดัน 8 GPa

ในการเพิ่มความดันไม่ค่อยมีผลกับแสงที่ตามนุษย์มองเห็น แต่จะมีผลกับช่วงรังสี UV โดยเลื่อนช่วงพลังงานโฟตอนที่ดูดกลืน  $250,000\text{ cm}^{-1}$  จาก 7 – 11 eV ไปเป็น 7 – 12 eV



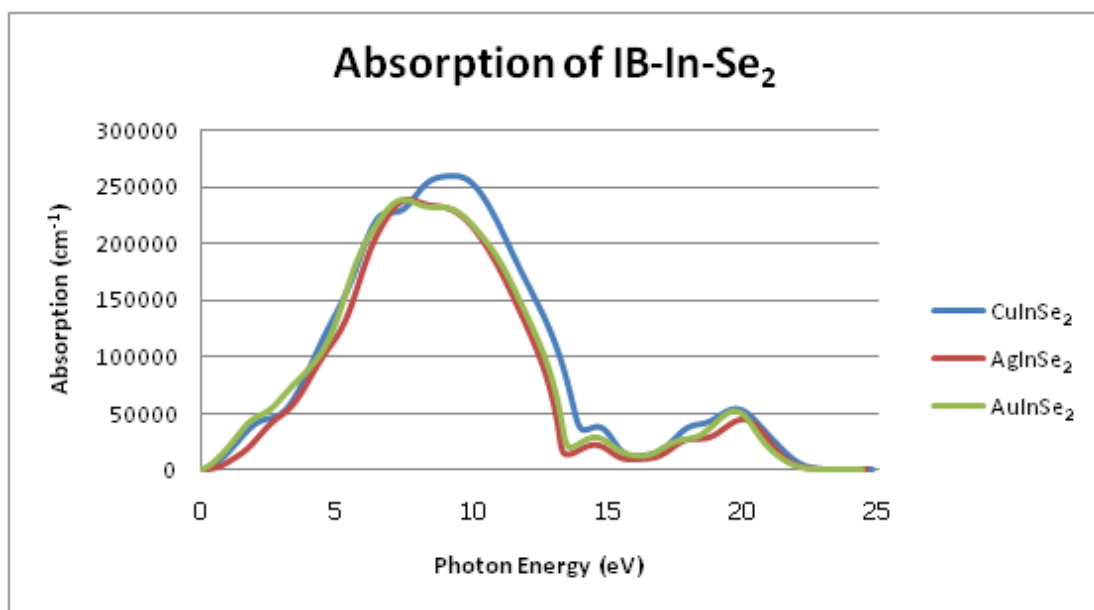
ภาพที่ 4.19 การดูดกลืนของแสงของระนาบ 001 ของ Cu-In-VI<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

ในการเปลี่ยนธาตุหมู่ 6 ของสารประกอบ การเปลี่ยนจาก Se ไปเป็น S ไม่ค่อยเห็นผลการเปลี่ยนแปลงอย่างชัดเจน ส่วนการเปลี่ยนจาก Se ไปเป็น Te สามารถเป็นผลการเปลี่ยนแปลงได้อย่างชัดเจน



ภาพที่ 4.20 การดูดกลืนของแสงของระนาบ 001 ของ Cu-III-Se<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

ในการเปลี่ยนธาตุหมู่ 3 ของสารประกอบ การเปลี่ยนจาก In ไปเป็น Ga จะเห็นการเปลี่ยนแปลงได้ในช่วงรังสี UV ส่วนการเปลี่ยนจาก In ไปเป็น Al จะเห็นช่วงการเปลี่ยนแปลงได้ทุกช่วงพลังงานฟoton ซึ่งในช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็นจะมีการดูดกลืนลดลงอย่างมาก



ภาพที่ 4.21 การดูดกลืนของแสงของระนาบ 001 ของ IB-In-Se<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

ในการเปลี่ยนธาตุหมู่ 1B ของสารประกอบ ในช่วงรังสี UV AgInSe<sub>2</sub> กับ AuInSe<sub>2</sub> จะมีแนวโน้มไปทางเดียวกันซึ่งแตกต่างจาก CuInSe<sub>2</sub> ส่วนในช่วงแสงที่ตามนุษย์มองเห็น AgInSe<sub>2</sub> จะเห็นว่าการดูดกลืนลดลงได้อย่างชัดเจน

## บทที่ 5

### สรุปและอภิปรายผลการวิจัย

#### 5.1 สมบัติเชิงกลและอุณหพลศาสตร์

ในการจำลองครั้งนี้ สารประกอบที่มีอะตอมที่รัศมีอะตอมมาก มักจะมีความดันการเปลี่ยนโครงสร้างน้อย แต่ก็ไม่เสมอไปได้แก่ สารประกอบ  $\text{CuGaSe}_2$  จะมีความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 มากกว่า  $\text{CuAlSe}_2$  และ สารประกอบ  $\text{AuInSe}_2$  จะมีความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 มากกว่า  $\text{AgInSe}_2$  ซึ่งใน 2 กรณีนี้อาจจะต้องดูมอดูลัสเชิงปริมาตรประกอบด้วยการดูมอดูลัสเชิงปริมาตรนั้นพบว่าสารประกอบดังกล่าวค่อนข้างจะมีแนวโน้มที่ดี

ความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งแรกโดยสารประกอบส่วนใหญ่อยู่ในช่วง 8 – 16 GPa ยกเว้น  $\text{AgInSe}_2$  กับ  $\text{AuInSe}_2$  ซึ่งมีความดันการเปลี่ยนโครงสร้าง 4.9 และ 3.7 GPa ส่วนความดันการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่ 2 อยู่ในช่วง 30 – 95 GPa โดยส่วนใหญ่จะอยู่ต่ำกว่า 60 GPa

ส่วนผลการจำลองเมื่อเทียบกับผลการทดลองแล้ว สารประกอบบางชนิดจะมีความสอดคล้องกันได้ดี ส่วนอีกบางชนิดมีผลห่างกันค่อนข้างปานกลาง แต่เมื่อมาดูเป็นแนวโน้มแล้ว ก็ยังมีความสอดคล้องกันอยู่

#### 5.2 ช่องว่างแถบพลังงาน

ช่องว่างแถบพลังงานนั้นไม่ขึ้นกับรัศมีอะตอม ซึ่งสารประกอบที่มีช่องว่างแถบพลังงานแคบ คือ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInTe}_2$  และ  $\text{AuInSe}_2$  ส่วนสารประกอบที่มีช่องว่างแถบพลังงานกว้าง คือ  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  และ  $\text{AgInSe}_2$  ซึ่งถ้านำสารประกอบดังกล่าวไปเจือใส่ใน  $\text{CuInSe}_2$  ผลที่จะเกิดขึ้นก็ควรจะทำให้สารที่ถูกเจือนั้นมีช่องว่างแถบพลังงานที่สูงขึ้น

สำหรับสารประกอบที่นำมาศึกษา ยกเว้น  $\text{CuAlSe}_2$  ในการเพิ่มความดันนั้นช่องว่างแถบพลังงานก็จะกว้างขึ้นจนถึงช่วงที่มีการเปลี่ยนโครงสร้าง ซึ่งสารประกอบส่วนใหญ่จะมีช่องว่างแถบพลังงานลดลงอย่างรวดเร็ว จนกระทั่งไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน ซึ่งหมายความว่าสารประกอบเปลี่ยนสภาพจากสารกึ่งตัวนำไปเป็นสารตัวนำ

ส่วน  $\text{CuAlSe}_2$  นั้น ในการเพิ่มความดันขณะที่เป็นโครงสร้างซาลโคไพไรต์นั้นมี 2 ช่วงคือ ช่วงแรกช่องว่างแถบพลังงานจะกว้างขึ้นเรื่อยๆ เมื่อถึงความดัน 6.2 GPa ก็จะมีช่องว่างแถบพลังงานลดลงและพอเปลี่ยนโครงสร้างก็ไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน

ส่วนผลการจำลอง เมื่อเทียบกับผลการทดลองแล้ว ค่าที่ได้จากการจำลองส่วนใหญ่จะมีค่าประมาณ 60% ของค่าการทดลอง

### 5.3 สมบัติเชิงแสง

สมบัติของแสงที่ศึกษาในงานวิจัยนี้มีอยู่ด้วยกัน 2 ชนิด โดยมีผลสรุปดังนี้

#### 5.3.1 สมบัติการสะท้อนของแสง

สารประกอบที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ช่วงพลังงานโฟตอนของแสงที่สะท้อนมากจะอยู่ในช่วงรังสี UV โดยระนาบจะไม่มีผลต่อค่าการสะท้อนของแสง ความดันจะทำให้ช่วงพลังงานโฟตอนของแสงที่สะท้อนสูงขึ้น การเปลี่ยนสารประกอบจาก  $\text{CuInSe}_2$  ไปเป็น  $\text{CuInTe}_2$  ช่วงพลังงานโฟตอนของรังสี UV ที่สะท้อนจะต่ำลง และ  $\text{CuAlSe}_2$  ช่วงพลังงานโฟตอนของรังสี UV ที่สะท้อนจะสูงขึ้น ส่วนสารประกอบที่เหลือช่วงพลังงานโฟตอนของแสงที่สะท้อนจะใกล้เคียงกับ  $\text{CuInSe}_2$

#### 5.3.2 สมบัติการดูดกลืนของแสง

สารประกอบที่ศึกษาในงานวิจัยนี้ช่วงพลังงานโฟตอนของแสงที่ดูดกลืนมากจะอยู่ในช่วงรังสี UV โดยระนาบจะไม่มีผลต่อค่าการดูดกลืนของแสง ความดันจะทำให้รังสี UV ถูกดูดกลืนสูงขึ้น การเปลี่ยนสารประกอบจาก  $\text{CuInSe}_2$  ไปเป็น  $\text{CuInTe}_2$  ช่วงพลังงานโฟตอนของรังสี UV ที่ดูดกลืนจะต่ำลง และ  $\text{CuAlSe}_2$  แสงที่ตามนุษย์มองเห็นจะมีการดูดกลืนต่ำลง ส่วนสารประกอบที่เหลือแนวโน้มการดูดกลืนของแสงจะใกล้เคียงกับ  $\text{CuInSe}_2$

### 5.4 การประยุกต์ใช้กับเซลล์สุริยะ

ในการสร้างเซลล์สุริยะ ช่องว่างแถบพลังงานที่เหมาะสมจะอยู่ต่ำกว่า 1.6 eV ซึ่งเป็นพลังงานโฟตอนที่ต่ำที่สุดของแสงที่ตามนุษย์มองเห็น และที่พลังงานมากกว่านี้ไม่มากนักก็จะเป็นแสงสีเหลือง ซึ่งตรงกับแสงอาทิตย์ อีกอย่างหนึ่ง คือ สารประกอบที่มีการสะท้อนน้อยและการดูดซับมากในช่วงความถี่ 1.6 – 3.2 eV มีแนวโน้มที่จะนำมาทำเซลล์สุริยะได้ดี

#### 5.4.1 ที่ความดันบรรยากาศ

จากข้อมูลการจำลองมีสารประกอบ 3 ชนิดที่มีการสะท้อนแสงน้อยได้แก่  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuAlSe}_2$  และ  $\text{AgInSe}_2$  และสารประกอบที่มีการดูดกลืนแสงมาก คือ  $\text{AuInSe}_2$  ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

##### 5.4.1.1 การใช้สารประกอบ $\text{CuInS}_2$

$\text{CuInS}_2$  มีการสะท้อนแสงน้อย มีช่องว่างแถบพลังงานแคบในการจำลอง แต่ในการทดลอง [3, 10] มีช่องว่างแถบพลังงานกว้างพอสมควร ซึ่งน่าสนใจที่จะเปลี่ยน Se ไปเป็น S

#### 5.4.1.2 การใช้สารประกอบ $\text{CuAlSe}_2$

การใช้ธาตุ Al แทน In มีข้อดี คือ มีราคาถูก มีการสะท้อนแสงน้อย แต่มีข้อเสีย คือ มีการดูดกลืนแสงได้น้อยกว่าสารประกอบอื่นอยู่ครั้งหนึ่ง ซึ่งเหมาะในการใช้ทำเซลล์สุริยะที่มีความหนา มากกว่า  $1 \mu\text{m}$  เท่านั้น หากบางกว่านี้จะได้เซลล์สุริยะที่มีประสิทธิภาพต่ำ

#### 5.4.1.3 การใช้สารประกอบ $\text{AgInSe}_2$

การใช้ธาตุ Ag แทน Cu อาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่งเนื่องจาก  $\text{AgInSe}_2$  มีการสะท้อนแสงน้อย แต่ในการใช้ Ag อาจจะมีราคาสูง

#### 5.4.1.4 การใช้สารประกอบ $\text{AuInSe}_2$

$\text{AuInSe}_2$  เป็นสารประกอบที่มีการดูดกลืนแสงมาก แต่การเปลี่ยนธาตุจาก Cu เป็น Au อาจจะมีปัญหาเรื่องราคาสูง

### 5.4.2 ที่ความดันสูง

ในการเพิ่มความดันของสารประกอบทั้ง 7 ชนิด ช่องว่างแถบพลังงานจะเพิ่มขึ้นถึงความดันค่าหนึ่ง และเมื่อถึงจุดหนึ่งที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างรวมไปถึงสารประกอบ  $\text{CuAlSe}_2$  ที่ความดันสูงกว่า  $7.2 \text{ GPa}$  แต่ยังไม่เปลี่ยนโครงสร้าง ช่องว่างแถบพลังงานจะแคบลง การทำเซลล์แสงอาทิตย์จะต้องมีกระบวนการอัดความดันให้ถึงค่าหนึ่งที่เหมาะสมที่สุด พลังงานที่ได้จากเซลล์สุริยะจะมีค่ามากที่สุด

## รายการอ้างอิง

- [1] Rowley, P., et al. Quantum dots manufactured in bulk quantities. Nanoco technologies [Online]. Available from: <http://www.nanocotechnologies.com> [19 May 2012]
- [2] Bovornratanaraks, T., V. Saengsuwan, V., Yoodee, K., McMahon, M. I., Hejny, C., and Ruffolo, D. J. J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) : 355801.
- [3] Gonzalez, J., and Rincon, C. Journal of Applied Physics 65 (1989) : 2031.
- [4] Tinoco, T., Polian, A., Gómez, D., and Itié, J. P. Basic Solid State Physics 198 (1996) : 433.
- [5] Gonzalez, J., and Rincón, C. Journal of Physics and Chemistry of Solids 51 (1990) : 1093.
- [6] Roa, L., Chervin, J. C., Itié, J. P., Polian, A., Fauthier, M., and Chevy, A. Basic Solid State Physics 211 (1999) : 455.
- [7] Kumar, Ravhi S., Sekar, A., Victor Jaya, N., Natarajan, S., and Chichibu, S. Journal of Alloys and Compounds 312 (2000) : 4.
- [8] Jayalakshmi, V., Davapriya, S., Murugan, R., and Palanivel, B. J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) : 669.
- [9] Shay, J. L., Tell, B., Kasper, H. M., and Schiavone, L. M. Phys. Rev. B 7 (1973) : 4485–4490.
- [10] Tell, B., Shay, J. L., and Kasper, H. M. Phys. Rev. B 4 (1971) : 2463–2471.
- [11] Roa, L., Chervin, J. C., Chevy, A., Davila, M., Grima, P., and González, J. Basic Solid State Physics 198 (1 November 1996) : 99–104.
- [12] Honeyman, W.N. Journal of Physics and Chemistry of Solids 30 (August 1969) : 1935–1940.
- [13] Jayaraman, A., Narayanamurti, V., Kasper, H. M., Chin, M. A., Maines, R. G. Physical Review B (Solid State) 14 (15 October 1976) : 3516-3519.
- [14] Periodic table of the element. Elements database [Online]. 2012. Available from: <http://www.elementsdatabase.com> [28 July 2011]
- [15] Heyes, S. J. Structures of simple inorganic solids [Online]. Available from: <http://www.chem.ox.ac.uk> [18 January 2010]

- [16] Pluengphon, P., Bovornratanaraks, T., Vannarat, S., Yoodee, K., Ruffolo, D., Pinsook, U. Solid State Communications 152 (2012) : 775–778.
- [17] Pluengphon, P., Bovornratanaraks, T., Vannarat, S., and Pinsook, U. J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) : 095802 (6pp).
- [18] Born, M., and Oppenheimer., R. Annals of Physics 84 (1927) : 457.
- [19] Thomas., L. H. Proc. Cambridge Philos. Soc. 23 (1927) : 542.
- [20] Fermi., E. Z. Phys. 48 (1928) : 73.
- [21] Hohenberg, P., and Kohn., W. Physical Review B 136 (1964) : 864.
- [22] Khon, W., and Sham., L.J. Physical Review A 140 (1965) : 1133.
- [23] Kleinman, L., and Bylander., D.M. Physical Review Letter 48 (1982) : 1425.
- [24] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., and Joannopoulos, J. D. Reviews of Modern Physics 64 (October 1992).
- [25] Huang., K. Statistical Mechanics 2<sup>nd</sup> ed. Singapore : John Wiley & Sons, 1987.
- [26] Thangavel, R., Prathiba, G., Anto Naanci, B., Rajagopalan, M., and Kumar., J. Computational Materials Science 40 (2007) : 193.
- [27] Birch, F. Phys. Rev. 71 (1947) : 809.
- [28] Murnaghan, F. D. The compressibility of media under extreme pressures. Proceedings of the National Academy of Sciences, 30 (1944) : 244-247.
- [29] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics 7<sup>th</sup> ed. Singapore : John Wiley & Sons, 1996.
- [30] Kuzmenko, A. B. Review of Scientific Instruments 76 (2005) : 083108.
- [31] Kramers, H. A. Nature 117 (1926) : 775.
- [32] de Kronig, R., J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) : 547.
- [33] Kotmool, K. Structural Phase Transitions of AgGaTe<sub>2</sub> and AgInTe<sub>2</sub> under High Pressure. Master's Thesis, Department of Physics, Faculty of Sciences, Chulalongkorn University, 2008.



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายทวีสิน ฤกษ์ขจรนามกุล เกิดเมื่อวันที่ 4 สิงหาคม พ.ศ.2524 ที่จังหวัดสมุทรสงคราม ปัจจุบันมีภูมิลำเนาอยู่ที่กรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปี พ.ศ.2550

### การนำเสนอผลงาน

1-2 มีนาคม 2555 T. Rerkhajornnamkul, T. Bovornratanaraks and S. Chatraphorn. High Pressure Structure Simulation of  $\text{CuInSe}_2$  and IB-III-VI<sub>2</sub> Ternary Compounds. The First ASEAN Plus Three Graduate Research Congress 2012.