

รายงานฉบับสมบูรณ์
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุพื้นฐาน
โดยเทคนิคสภาวะรุนแรง

รองศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตน์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทสรุปผู้บริหาร

โครงการวิจัยนี้ต้องการศึกษาเสถียรภาพและสมบัติเชิงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐาน โดยมุ่งเน้นที่ความพยายามใช้ข้อมูลจากการทดลองและการคำนวณเชิงทฤษฎีในการวิเคราะห์สมบัติและทำนายแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง วัสดุที่ได้ทำการศึกษาในปีที่สามของโครงการนี้คือ Sr และ AgInTe_2 เนื่องจากจัดอยู่ในกลุ่มที่มีการเปลี่ยนวิถุภาคเชิงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงที่หลากหลายมากเนื่องจากการเกิดการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนจากชั้นอิเล็กตรอน (orbital) s ไปยังชั้น d รวมทั้งยังมีโครงสร้างที่ได้รับการค้นพบ แต่ยังไม่สามารถระบุสมมาตรที่ชัดเจนอีกเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะใน Sr ซึ่งเป็นการศึกษาต่อเนื่องจากโครงการที่ได้รับการสนับสนุนในปีแรก โดยในปัจจุบันได้ทำการศึกษาในช่วงระดับกลางของความดัน (20 GPa - 40 GPa) ซึ่งได้รับการตรวจสอบโดยการคำนวณ ab initio โดยใช้ Perdew Burke Ernzerhof (PBE) ฟังก์ชันนอล พบว่า โครงสร้าง fcc เปลี่ยนวิถุภาคเชิงโครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนวิถุภาคเชิงโครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับศักย์ของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าแอนทัลไพของโครงสร้าง β -tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักย์ของ sX-LDA ฟังก์ชันนอลทำให้ผลของสตรอนเชื่อมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักย์ของ PBE ฟังก์ชันนอลไม่สอดคล้องกับการทดลองโดยผลการวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร AIP Advance แล้ว นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ร่วมมือกับนักวิจัยในต่างประเทศในการศึกษาเชิงทฤษฎีถึงผลเชิงสัมพันธภาพในโลหะ TI รวมทั้งการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงอีกด้วย โดยได้ทำการศึกษาที่ความดันสูงถึง 200 GPa และพบว่าที่ความดันสูงมากนั้นผลของสัมพันธภาพจะมีสูงมากขึ้นเรื่อยๆต่อการทำนายความดันที่จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง และได้ทำการเสนอแนะรูปแบบการคำนวณที่เป็นมาตรฐานสำหรับการศึกษาโลหะที่มีความหนาแน่นสูงเพื่อให้การศึกษาเชิงทฤษฎีมีความแม่นยำมากยิ่งขึ้น โดยปัจจุบันผลงานวิจัยชิ้นนี้อยู่ระหว่างการพิจารณาเพื่อตีพิมพ์ และวัสดุอีกชนิดที่ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมในช่วงท้ายของโครงการนี้คือโลหะออกไซด์ ZnO ซึ่งมีการใช้งานอย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ทั้งส่วนของอุปกรณ์ตรวจรับ (Sensor) และส่วนประกอบสารกึ่งตัวนำต่างๆมากมาย ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาแนวทางการเกิดรูปร่างของอนุภาคในระดับนาโนแบบต่างๆของ ZnO โดยพิจารณาจากพลังงานพื้นผิว ผลงานวิจัยชิ้นนี้เป็นการศึกษาต่อยอดจากโครงการในปีที่หนึ่งที่ได้ศึกษาแนวทางสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO และทำการอธิบายเชิงทฤษฎีเป็นผลสำเร็จตรงกับรายงานที่ได้มีการสังเคราะห์จริง ผลงานวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์แล้วในวารสาร Journal of Applied Physics ที่มี Impact Factor 2.185

บทที่ 1 บทนำ

การทดลองทางฟิสิกส์เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุ โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทางอุณหภูมิศาสตร์อันได้แก่อุณหภูมิและความดันเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสาขาวิชามาเป็นเวลานานแล้ว ขณะที่การทดลองส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญเนื่องจากเทคโนโลยีในการควบคุมอุณหภูมินี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางอย่างไรก็ตามในระยะสิบปีที่ผ่านมาการทดลองทางด้านความดันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูงโดยใช้ Diamond Anvil Cell การทดลองโดยใช้ตัวแปรเป็นความดันนี้มีข้อดีในการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์และในการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อุณหภูมิคือ การเพิ่มความดันนั้นเป็นการลดปริมาตรหรือกล่าวได้ว่าเป็นการนำอะตอมโมเลกุลของสารให้เข้ามาใกล้กันมากขึ้นโดยแรงทางกลศาสตร์เพียงอย่างเดียว ทำให้การเปลี่ยนแปลงสถานะหรือการสร้างพันธะเกิดจากการปฏิกริยาระหว่างอะตอมที่ได้รับแรงกระทำให้อยู่ใกล้กันมากกว่าที่สภาวะความดันปกติ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมินั้นเป็นการกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยทางอ้อม กล่าวคือเมื่ออะตอมหรือโมเลกุลมีการสั่นมากขึ้นเนื่องจากการได้รับการกระตุ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิก็นจะมีการเคลื่อนตัวเข้าใกล้กันและเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง อย่างไรก็ตามในกรณีนี้พลังงานรวมของระบบจะถูกรบกวนอย่างมากจากการสั่นที่เพิ่มขึ้นทำให้อาจกล่าวได้ว่าการศึกษากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นตัวแปรที่มีผลโดยตรงและมีการรบกวนระบบน้อยกว่าคือความดัน ภายใต้สภาวะความดันสูงผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลึก การศึกษาโครงสร้างทางผลึกวิทยาของวัสดุภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงซึ่งรวมเรียกว่าสภาวะรุนแรง (Extreme Conditions) จึงเป็นกระบวนการสำคัญอันจะนำไปสู่ความเข้าใจฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง เช่น การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแถบพลังงานและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลำดับชั้นต่างๆอันเป็นผลเนื่องมาจากความดันและอุณหภูมิ ในปัจจุบันเมื่อความสนใจของการศึกษาและพัฒนาวัสดุมีมากขึ้นเพื่อสนองตอบความต้องการในการใช้งานประยุกต์ต่างๆ รวมทั้งการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโน เหล่านี้ล้วนต้องการความเข้าใจในสมบัติทางฟิสิกส์ และ โครงสร้างของวัสดุที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ กัน โครงการวิจัยนี้ต้องการสร้างรากฐานงานวิจัยทางด้านฟิสิกส์ภายใต้สภาวะรุนแรงในประเทศไทยโดยมุ่งเน้นที่การนำเทคโนโลยีทางด้านนี้มาศึกษาโครงสร้างของโลหะ ซึ่งเป็นการนำเอาเทคโนโลยีในการวิจัยทางด้านนี้มาใช้ในการศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์ซึ่งเป็นสาขาที่ได้รับความสนใจสูงแต่การศึกษาโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันนี้ยังมีน้อยมากในประเทศไทยเมื่อเทียบกับในระดับนานาชาติทั้งที่ผลการศึกษามีประโยชน์ต่อการพัฒนาเทคโนโลยีของวัสดุโดยเฉพาะกับวัสดุระดับนาโนได้อย่างชัดเจน

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของธาตุโลหะและวัสดุพื้นฐาน ซึ่งเป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยของหัวหน้าโครงการซึ่งมีผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติแล้วอย่างมากมาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งคือการระบุโครงสร้างของ Sr ภายใต้ความดันสูงนั้นจำนวนสามโครงสร้างจากทั้งหมดที่มีการรายงานห้าโครงสร้างเป็นผลงานวิจัยที่หัวหน้าโครงการ [1-3] ซึ่งในจำนวนนี้เป็นวารสารที่มี Impact Factor 3.475 ถึงสองบทความด้วยกัน นอกจากนั้นแล้วยังได้มีการขยายการศึกษาไปสู่สารกึ่งตัวนำ GaAs ซึ่งเป็นวัสดุต้นแบบที่นำไปพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แล้วพบว่าเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีช่วงกว้างของการตอบสนองต่อความยาวคลื่นแสงในช่วงต่างๆมากที่สุด [4] และมีผลงานตีพิมพ์ไปแล้วถึงสองบทความ [5-6] สำหรับในส่วนของการใช้ทฤษฎีและการคำนวณเพื่อทำนายสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุนั้นนอกเหนือจากการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สังเกตได้จากการทดลองแล้วโครงการนี้ยังต้องการขยายขอบเขตการวิจัยไปสู่การทำนายสมบัติของธาตุโลหะหมู่ IA ในสถานะของเหลวภายใต้ความดันสูงอีกด้วย ผลที่ได้จากการวิจัยนี้สามารถนำไปบูรณาการกับศาสตร์อื่นๆ ได้อย่างกว้างขวางเนื่องจากเครื่องมือที่พัฒนานี้จะเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษาและสังเคราะห์วัสดุอื่นๆ ภายใต้ความดัน เช่น โลหะ และสารกึ่งตัวนำที่จะได้นำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่างๆต่อไป หรือแม้แต่นำไปพัฒนายาให้มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างออกไปเพื่อปรับสภาพการออกฤทธิ์ในร่างกายมนุษย์ให้เหมาะสมซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับ ความสนใจสูงและเริ่มมีการทำวิจัยโดยใช้เทคนิคนี้แล้วกับการพัฒนาบางชนิดในต่างประเทศ [7]

Diamond Anvil Cell เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สร้างสภาวะความดันสูงสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการ ที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในงานวิจัยทางด้านความดันเนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก มีความทนทานสูงและมีอายุการใช้งานยาวนานและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการทดลองวัดค่าทางฟิสิกส์ได้หลายรูปแบบ[8] สำหรับในประเทศไทยการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างเนื่องมาจากความดันยังมีน้อยมากและยังไม่มียานวิจัยที่มีการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ การนำเอาเทคโนโลยีการทดลองทางด้านนี้มาใช้ในประเทศจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนางานวิจัยทางด้านนี้ให้ทัดเทียมกับนานาชาติ ในระยะเวลาสิบปีที่ผ่านมานี้เทคโนโลยีทางด้านนี้ในระดับนานาชาติได้มีการพัฒนาไปอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูง[9] เนื่องจากการเข้าใจในโครงสร้างผลึกของวัสดุเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติของวัสดุหรือนำไปสู่การทำนายสมบัติในกรณีที่มีการวัดค่าทางการทดลองไม่สามารถกระทำได้ การศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับการวิจัยวัสดุที่อยู่ภายใต้ความดัน ในช่วงเวลาไม่นานมานี้ การศึกษาโครงสร้างของธาตุโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะความดันสูงได้รับการสนใจอย่างมากเนื่องจากธาตุหลายชนิดมีการเปลี่ยนทั้งโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ซิลิกอน(Si)เป็นธาตุหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจอย่างมากจากการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงโดยมีรายงานการวิจัยพบว่าซิลิกอนมีโครงสร้างต่างๆ ที่ความดันสูงถึงหกโครงสร้างในช่วงความดันสูงถึง 50 GPa และมีการค้นพบว่าโครงสร้างสถานะที่

สองที่ความดัน 12 GPa ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลนั้นมีสมบัติเป็นโลหะ[10,11] ปรัชญาการนี้สามารถอธิบายได้จากการที่ความดันมีผลทำให้อะตอมเคลื่อนตัวเข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้นและมีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปซึ่งนอกจากมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกแล้วยังมีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการนำไฟฟ้าด้วย สำหรับการเปลี่ยนแปลงสมบัติภายใต้ความดันสูงนี้ไฮโดรเจน (H) ซึ่งมีการทำนายว่าจะมีสมบัติเป็นโลหะที่ความดันสูงก็ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในทางการทดลอง[12]โดยที่ถ้าไฮโดรเจนกลายเป็นธาตุที่มีสมบัติเป็นโลหะจริงตามที่ได้รับการทำนายก็จะเป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบามากและมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม

สำหรับงานวิจัยศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะหมู่ IA และ IIA ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางจากทั้งนักทดลองและนักทฤษฎีเนื่องจากภายใต้ความดันสูงโลหะเหล่านี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของอิเล็กตรอน กล่าวคือจากเดิมแบบที่มีลักษณะ s ไปเป็นแบบที่มีลักษณะ d [13-15] ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของพันธะในโครงสร้างผลึกจากเดิมที่เป็นแบบไม่มีทิศทางมาเป็นแบบมีทิศทาง ส่งผลให้จากเดิมที่โครงสร้างผลึกเป็นแบบชิดกันมากที่สุด (close pack) มาเป็นโครงสร้างแบบที่อะตอมมิได้มีการจัดเรียงตัวแบบอยู่ใกล้กันมากที่สุดปรากฏการณ์นี้ทำให้ธาตุโลหะเหล่านี้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างมากภายใต้ความดันสูง อย่างไรก็ตาม โครงสร้างทางผลึกวิทยาของธาตุเหล่านี้ภายใต้ความดันสูงมีความซับซ้อนมากและส่วนใหญ่ก็ได้รับการระบุโครงสร้างที่ชัดเจนเมื่อไม่นานมานี้ ยกตัวอย่างเช่น Li-III [16], Rb-IV and Rb-VI[17], Cs-V[18], Sr-III[2], Sr-IV [1], Sr-V[3] and Ba-IV[19] สำหรับโครงสร้างที่มีความแตกต่างจากกรณีทั่วไปคือในโครงสร้างของ Sr-V และ Ba-IV กล่าวคือจากการศึกษาโครงสร้างพบว่าอะตอมของธาตุเหล่านี้มีการแยกตัวออกเป็นสองประเภทหรือมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนแตกต่างกันแล้วมีโครงสร้างแบบ Incommensurate ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของซีโอไลต์และได้รับความสนใจอย่างมากเนื่องจากเป็นครั้งแรกที่มีการค้นพบว่าภายใต้ความดันสูงอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนต่างกันและมีโครงสร้างของผลึกคล้ายกับโครงสร้างของสารประกอบที่มีส่วนประกอบของอะตอมมากกว่าหนึ่งชนิดได้

สำหรับงานวิจัยทางด้านการแพทย์และเภสัชศาสตร์นั้นมีการใช้ Diamond Anvil Cell ในการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยา เช่นการปลูกผลึกของยาพาราเซตามอลที่ภายใต้ความดันสูงจากสารละลายพาราเซตามอล[20] พบว่ามีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างที่อุณหภูมิต่ำ [7] รวมทั้งยังเสนอแนวทางสังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างกึ่งเสถียรที่สภาวะปกติ ภายใต้ความดันอีกด้วย สาเหตุหลักของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารเหล่านี้เกิดจากปัจจัยหลักประการหนึ่งคือการที่ลำดับชั้นของอิเล็กตรอนของอะตอมเกิดการเปลี่ยนแปลง การเข้าใจกลไกและระบบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงนี้เป็นส่วนสำคัญในการสังเคราะห์วัสดุที่มีสมบัติเฉพาะ และมีส่วนในการผลักดันการศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับการ

เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ดังนั้นการเสริมสร้างงานวิจัยทางด้านนี้จึงเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของโลหะและสารกึ่งตัวนำ หรือแม้แต่ในทางเภสัชศาสตร์ และการแพทย์

บทที่ 2 ทฤษฎีพื้นฐาน

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเจอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวใน ศักย์ต่างๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเจอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่ง ผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่นๆของอิเล็กตรอนเดี่ยว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนหลายๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้ สมการชโรดิงเจอร์หลายอนุภาค

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad 2.1$$

โดย \hat{H} คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

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

เมื่อ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ \vec{R} และ \vec{r} คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ พจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วย พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอน กับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ แต่ การแก้ปัญหของสมการนี้เป็นไปได้ยาก เนื่องจากระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว จะทำให้ฟังก์ชันคลื่น มีระดับชั้นความเสรีถึง $3N$ จึงมีการเสนอแนวคิดที่นิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนั้น ψ จึงขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [21] จากการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ ฟังก์ชัน คลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอน ดังนั้น แฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

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

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาค การประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้น โดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) [22] ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายเป็นผลคูณของ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่น ของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ทรีและฟอกส์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของ

Slater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหาสมมติปฏิสมมาตรของอิเล็กตรอนสามารถเขียนได้ในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad 2.4$$

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ตรีฟอกค์สามารถอธิบายระบบเล็กๆที่มีสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ ระเบียบวิธีของฮาร์ตรีฟอกค์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาในระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ดังนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็งเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นประกอบด้วย พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหาในระบบหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์ แต่มีการประมาณค่าในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ โดยฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น [23]

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

1. สำหรับระบบที่มีอนุภาคที่มีแรงกระทำต่อกัน อยู่ภายใต้ศักย์ภายนอก $V_{ext}(r)$ พลังงานของระบบที่สถานะพื้นจะเป็นฟังก์ชันนัลแบบหนึ่งต่อหนึ่งของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $n_0(r)$

$$E = E[n(r)] \quad 2.5$$

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

$$E_0 = E[n_0(\bar{r})] \leq E[n(\bar{r})] \quad 2.6$$

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหามหาสมการชโรดิงเงอร์ได้

สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

จากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชาม [24] เขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้ดังนี้

$$E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad 2.7$$

โดย T_s คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

U คือ พลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือ พลังงานฮาร์ตรี และพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

E_{xc} คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ซึ่งไม่สามารถหาค่าแน่นอนตรงได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้นโคห์นและชามได้หาค่าค่าสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเจอร์ เรียก สมการ โคห์น-ชาม เขียนได้ดังนี้

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

ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาระบบอิเล็กตรอนเดี่ยวที่อยู่ภายใต้ศักย์ยังผล (Effective potential) $V_{eff}(\vec{r})$ เท่านั้น โดยพจน์ศักย์ยังผลเขียนอยู่ในรูป

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad 2.9$$

โดย $V_{ext}(\vec{r})$ คือ ศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

$V_H(\vec{r})$ คือ ศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือศักย์ฮาร์ตรี

$V_{xc}(\vec{r})$ คือ ศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่าศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการโคห์น-ชามที่ต้องทราบค่าศักย์ยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหาระบบสมการโคห์น-ชาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) มาพิจารณาซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ ดังสมการ

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad 2.10$$

โดย \vec{k} คือ เวกเตอร์คลื่น (wave vector) ซึ่งภายใต้เงื่อนไขของทฤษฎีบทของบล็อค ค่าเจาะจงและฟังก์ชันคลื่น ต้องเป็นไปตามสมการ

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad 2.11$$

โดย \vec{G} คือ เวกเตอร์ของโครงผลึกส่วนกลับ (Reciprocal lattice vector) และค่า \vec{G} ที่มากที่สุดสัมพันธ์กับพลังงานคัทออฟ (cut off energy)

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 \vec{G}_{max}^2}{2m} \quad 2.12$$

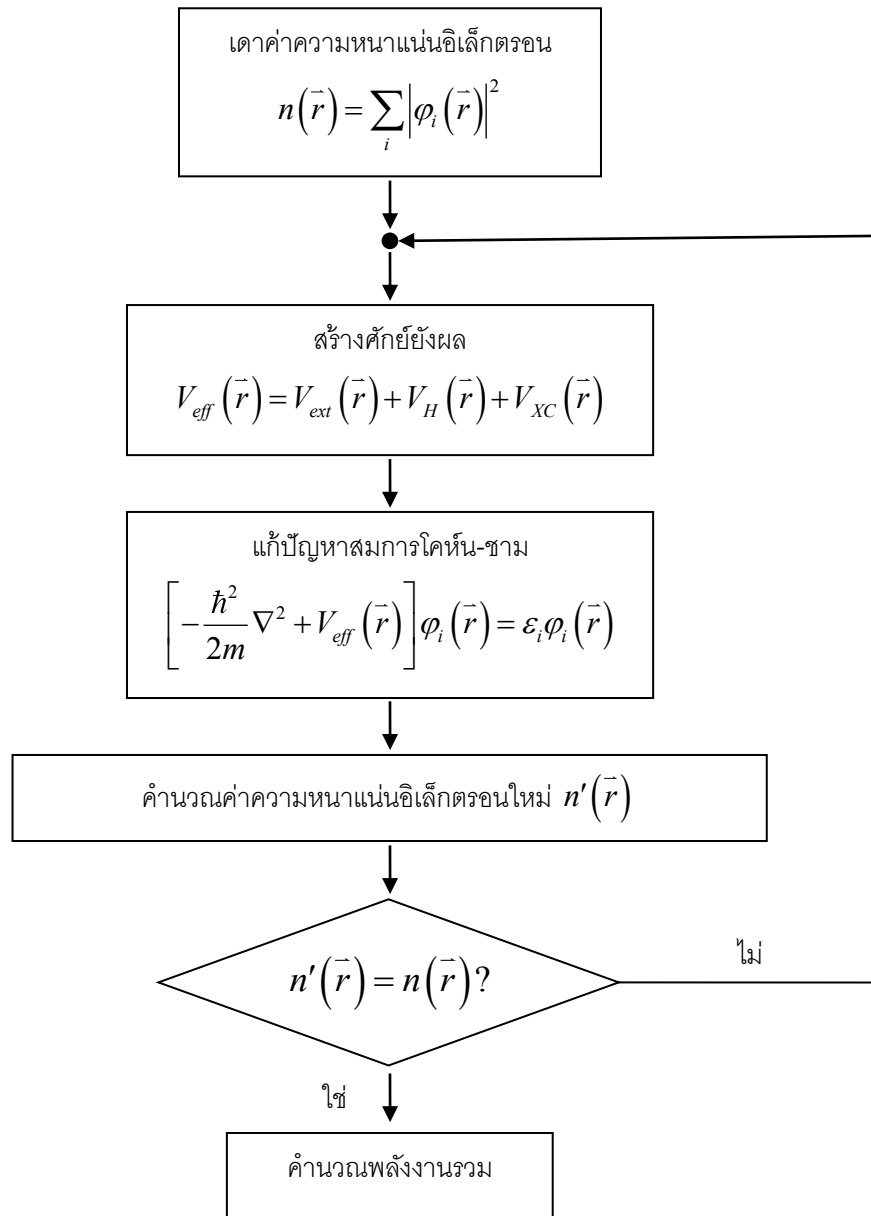
และฟังก์ชันคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชันคลื่นได้ในลักษณะ

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_j c_j(\vec{k}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad 2.13$$

โดย $c_j(\vec{k})$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของฐานนั้นๆ ซึ่งค่าเริ่มต้นของค่า $c_j(\vec{k})$ จะสุ่มตัวเลขเพื่อนำมาคำนวณหาค่าความหนาแน่นอิเล็กตรอนจากสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad 2.14$$

เพื่อนำไปสร้างศักย์ยังผลในสมการ 2.9 จากนั้นจึงแก้ปัญหาสมการโคห์น-ฮามในสมการ 2.8 โดยใช้เมทริกซ์ ซึ่งจะได้ค่าเจาะจงออกมาและเซตคำตอบของ $\{c_j\}$ ใหม่ จึงนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ในสมการ 2.14 แล้วเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเก่า เมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากเดิม จะหยุดกระบวนการ และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนั้นจะเป็นค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้น หลังจากนั้นจะใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนี้ไปคำนวณหาพลังงานรวมของระบบที่สถานะพื้นในสมการ 2.7 แต่ถ้าเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแล้วพบว่าค่าทั้งสองต่างกัน จะนำค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนไปสร้างศักย์ยังผลและเข้าสู่กระบวนการทำซ้ำต่อไปจนกว่าค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในรอบก่อน สามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ดังภาพที่ 2.4

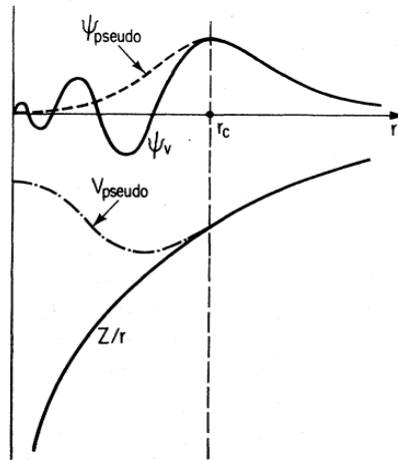


ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์

การประมาณค่าศักย์เทียม

เนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอก (valence electron) มักส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์มากกว่าอิเล็กตรอนแกน (core electron) จึงมีการเสนอศักย์เทียมมาแทนศักย์ยังผล เพื่อลดจำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ โดยลักษณะของศักย์เทียมแสดงได้ดังภาพที่ 2.5 โดยศักย์เทียมจะมีลักษณะฟังก์ชันคลื่นหลังจากระยะอิเล็กตรอนแกนเหมือนกับฟังก์ชันคลื่นจริง และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของศักย์เทียมที่ระยะก่อนระยะอิเล็กตรอนแกนจะเท่ากับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจริง เมื่อนำมาพิจารณาในสมการ

2.13 จะเห็นว่า ลักษณะฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมเป็นผลรวมของคลื่นระนาบซึ่งใช้จำนวนคลื่นระนาบน้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นจริง



ภาพที่ 2.5 เส้นทึบแสดงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน เส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียมโดย r_c คือ ระยะของอิเล็กตรอนแกน (core electron) [25]

โดยทั่วไป ศักย์เทียม จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกดังสมการ

$$n(\vec{r}) = \sum_n \left[|\phi_n(\vec{r})|^2 + \sum_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \langle \phi_n | \beta_j \rangle \langle \beta_i | \phi_n \rangle \right] \quad 2.15$$

ซึ่ง β_i คือ ฟังก์ชันหลักที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่งของนิวเคลียส และ $Q_{ij}(\vec{r})$ คือ ฟังก์ชันเสริมหาได้จาก

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) - \phi_j^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) \quad 2.16$$

โดย ϕ_i คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทั้งหมด และ ϕ_j คือ ฟังก์ชันคลื่นเทียม ในงานวิจัยชิ้นนี้ได้พิจารณาความแตกต่างในการเลือกใช้ศักย์เทียมแบบอัลตราซอฟต์ (ultrasoft pseudopotential) ซึ่งจะไม่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\vec{r}) = 0$ และแบบนอร์ม-คอนเซอเวทีฟ (norm-conservative pseudopotential) ที่พิจารณาเงื่อนไข $Q_{ij}(\vec{r}) = 0$ เข้าไปด้วย

การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นพจน์ที่ไม่สามารถหาค่าแน่นอนตรงได้ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) [24] และแบบผลต่าง

ทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) [26] สำหรับการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) โดยสมมุติพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง \vec{r} มีค่าเท่ากับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ทราบค่าแล้วในอิเล็กตรอนแก๊ส สามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

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

และ

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{\partial (n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r})))}{\partial n(\vec{r})} \quad 2.18$$

กับ

$$\varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) \equiv \varepsilon_{\text{homo}}[n(\vec{r})] \quad 2.19$$

โดย $\varepsilon_{\text{homo}}[n(\vec{r})]$ คือ พจน์ของพลังงานแลกเปลี่ยนสหสัมพันธ์ต่ออนุภาคของอิเล็กตรอนแก๊สที่มีความหนาแน่นสม่ำเสมอ ซึ่งมีการคิดค้นอธิบาย $\varepsilon_{XC}(n(\vec{r}))$ โดยใช้ระเบียบวิธีที่ต่างกันออกไป ในงานวิจัยนี้เลือกฟังก์ชันนัลชนิด CA-PZ (Ceperley, Alder - Perdew and Zunger) [27] และสำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนของการประมาณแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) ซึ่งสามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

$$E_{XC}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int d^3r n(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) \quad 2.20$$

เป็นการพัฒนาจากการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (LDA) โดยการเพิ่มพจน์ของอนุพันธ์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน $\nabla n(\vec{r})$ โดยเลือกฟังก์ชันนัลชนิด PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) [28]

พลังงานคัทออฟและ K-point

จำนวนของเซตฐาน (G_j) ถูกนิยามโดยพลังงานคัทออฟ ซึ่งถ้าจำนวนของเซตฐาน (G_j) มีมากมายไม่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยจากสมการโคห์น-ชามที่ถูกต้องแม่นยำ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เนื่องจากขอบเขตของการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องประมาณค่าพลังงานคัทออฟที่เหมาะสม

จำนวนของ k-point เป็นสัดส่วนกับปริมาตรของเซลล์พื้นฐาน (primitive cell) ในของแข็ง จำนวนของโคห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ขึ้นอยู่กับขนาดของการเลือกใช้จำนวน k-point สำหรับ

ระเบียบวิธีของมอนทอร์สท์-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [29] สามารถเขียนฟังก์ชัน $f(\vec{r})$ ตลอดทั้งเซลล์ หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ได้ดังนี้

$$f(\vec{r}) = \frac{V}{8\pi^3} \int_{BZ} F(\vec{k}) d\vec{k} = \sum_j w_j F(\vec{k}_j) \quad 2.21$$

เมื่อ $F(\vec{k})$ คือฟูเรียร์ทรานสฟอร์มของ $f(\vec{r})$
 V คือ ปริมาตรของเซลล์
 w_j คือ ปัจจัยถ่วง

สามารถเขียนกระจาย k-point อย่างสม่ำเสมอในพื้นที่ได้เป็น $\vec{k}_j = x_{1j}\vec{b}_1 + x_{2j}\vec{b}_2 + x_{3j}\vec{b}_3$ โดย \vec{b}_i คือเวกเตอร์ในปริภูมิส่วนกลับ (reciprocal space) การเลือกใช้จำนวน k-point ที่มากมายไม่มีที่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยที่ถูกต้องแม่นยำ ซึ่งในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้ จึงต้องเลือกใช้จำนวน k-point ที่เหมาะสมในการคำนวณ

สมการสถานะ (Equation of state)

จากการแก้ปัญหามสมการโคห์น-ฮามจนได้ผลเฉลยเพื่อนำไปหาค่าพลังงานรวมของระบบที่ปริมาตรต่างๆ โดยพลังงานรวมสามารถเขียนอยู่ในรูปของปริมาตร เรียกว่า สมการสถานะ ซึ่งสมการสถานะที่นิยมใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงอุณหภูมิคงที่ คือ สมการสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan Equation of state) [30] โดยเริ่มจากเมอร์นาแกนคิดค้นสมการสถานะของเมอร์นาแกน (Murnaghan Equation of state) ดังแสดงในสมการ

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 2.22$$

โดย E_0 คือ พลังงานรวมที่ความดันเป็นศูนย์
 V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์
 B_0 คือ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์
 B'_0 คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน ที่ความดันเป็นศูนย์

หลังจากนั้นมีการพัฒนาสมการสถานะของเมอร์นาแกนโดยเบิร์ชและเมอร์นาแกน ดังนี้

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0 V_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad 2.23$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกนลำดับที่สาม (the third order Birch-Murnaghan equation of state) จาก $-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = P$ ทำให้ได้สมการสถานะซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร คือ

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad 2.24$$

พลังงานเสรีกิบบส์ (Gibbs free energy, G) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงได้จากสมการ

$$G = E + PV - TS \quad 2.25$$

และ

$$G = H - TS \quad 2.26$$

โดย S คือ เอนโทรปี

H คือ เอนทัลปี

สำหรับทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นซึ่งคำนวณที่อุณหภูมิต่ำเป็นศูนย์ ดังนั้นพลังงานเสรีกิบบส์จะลดเหลือเพียงเอนทัลปี โดยโครงสร้างที่เสถียรที่ความดันต่างๆสามารถสังเกตได้จากเอนทัลปีที่ต่ำสุด การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างลำดับที่หนึ่ง (first order phase transition) จะเกิดขึ้นภายใต้เงื่อนไข $\Delta G = 0$ และ $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$ โดยที่ปริมาตรจะต้องมีค่าไม่ต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา ในขณะที่การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างลำดับที่สอง (second order phase transition) ปริมาตรจะมีค่าต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา

การคำนวณสมบัติทางไฟฟ้า

หลังจากการแก้ปัญหามสมการ โคห์น-ฮาม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผล ซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ในสมการ 2.8 และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอริบาย ได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่น \vec{k} สามารถหาได้โดย

$$\langle \psi_{nk} | H | \psi_{nk} \rangle = E_{nk} \quad 2.27$$

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน

(density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใดๆ สามารถหาได้จากผลรวมของ โครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้นๆ

การคำนวณสมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดโพลีกริกที่สามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2 \quad 2.28$$

โดย ε_2 คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดโพลีกริก สามารถหาได้จาก

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, \nu, c} \left| \langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^\nu \rangle \right|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^\nu - E) \quad 2.29$$

ซึ่ง ดรชนีหักเห (N) คือ อัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

$$N = n + ik \quad 2.30$$

ในส่วนของจินตภาพของดรชนีหักเหจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$$\eta = \frac{k\omega}{c} \quad 2.31$$

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุ และสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad 2.32$$

บทที่ 3 รายละเอียดการคำนวณ

เพื่อความสมบูรณ์ เราจะกล่าวถึงรายละเอียดทางเทคนิคของการคำนวณพอสังเขป โดยฟังก์ชันศักย์แบบ PAW จะกำหนดให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงาน 4s 4p 5s เป็นอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence states) และรัศมีของนิวเคลียสของสตรอนเทียมใช้รัศมีเทียมนที่ 2.5 อังสตรอม สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สพ oyh สัมพันธ์ เราใช้ฟังก์ชันนัลแบบ generalized-gradient approximation (GGA) และ Spin exchange local density approximation (sx-LDA) ในการอธิบาย สำหรับพารามิเตอร์อื่นๆ ในการคำนวณได้แก่ ค่า energy cutoff กำหนดไว้ที่ 500 eV การเลือกจุดใน irreducible Brillouin zone เพื่อการอินทิเกรตใช้วิธี Monkhorst-Pack scheme โดยเลือก 195 จุดสำหรับโครงสร้างแบบ fcc และ bcc 168 จุด สำหรับ Sr-III และ 60 จุด สำหรับ Sr-IV และ 81 จุดสำหรับ Sr-V

ความเสถียรของโครงสร้างที่สภาวะความดันสูงนั้นจะพิจารณาจาก เอนทัลปี (enthalpy) ที่ความดันใดๆ โดยสถานะที่เสถียรที่สุดจะมีเอนทัลปีต่ำสุด การคำนวณจะให้ค่าพิกัดพลังงานกับปริมาตรอย่างน้อย 10 พิกัด ผู้วิจัยต้องนำชุดของพิกัดนี้มาคำนวณสมการสถานะ (equation of states, EOS) โดยใช้สมการของ Birch-Murnaghan

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

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การคำนวณเอนทัลปีต่อไป โดยเมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรแล้วจะได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้า เช่น โครงสร้างแถบพลังงานโดยอาศัยทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้แล้วโดยละเอียดในบทที่สอง

ส่วน ZnO และ AgInTe₂ นั้นใช้หลักการเช่นเดียวกันกับ Sr ในการทดสอบการดูดซับ จากนั้นจึงดำเนินการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชันนัลแบบ generalized-gradient approximation (GGA) ในการศึกษา

บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างของโลหะ stronเทียมจาก FCC เป็น BCC

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะ stronเทียมทั้งสองโครงสร้างที่คำนวณ ไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน

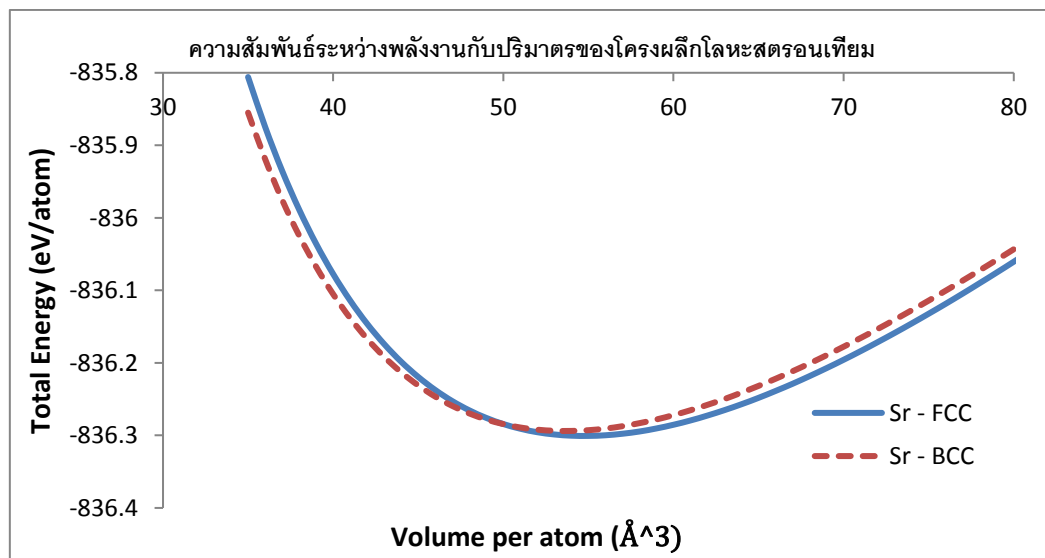
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

โดยตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

	โครงสร้างแบบ FCC	โครงสร้างแบบ BCC
B_0 (GPa)	6.9543×10^{-2}	6.8208×10^{-2}
B'_0	3.3211	3.5021
E_0 (eV)	-836.2992	-836.2923
V_0 (Å ³)	54.8176	53.6727

ตารางที่ 4.1 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ Å³

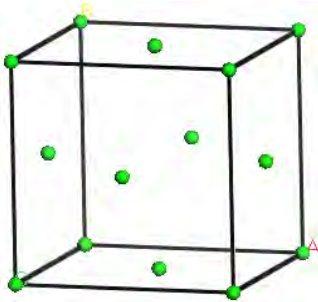
เมื่อนำชุดข้อมูลทั้งสองมาลงจุดเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยอะตอมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอม



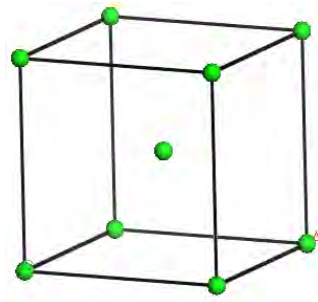
รูป 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะ stronเทียม 2 โครงสร้าง

ในห้องปฏิบัติการ โลหะ stronเทียมจะมีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ สภาวะแวดล้อมปกติ แต่เมื่อบีบอัดปริมาตรของโลหะ stronเทียมด้วยความดันจากภายนอก โลหะ stronเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็น BCC จากรูป 4.1 จะเห็นว่า เมื่อลดขนาดของปริมาตรจนถึงจุดที่

เส้นโค้งทั้งสองตัดกัน โลหะสตรอนเทียมมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC เนื่องจากโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC จะมีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยอะตอมต่ำกว่าโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ที่ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอมเท่ากัน เมื่อพิจารณาจากความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเชิงโครงสร้าง โดยคำนวณผ่านโปรแกรม Maple พบว่า โลหะสตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC ที่ค่าความดันประมาณ 1.02 GPa โดยตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้ออกจากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะ



รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกแบบ BCC ของโลหะ

	ค่าที่คำนวณ ได้	ค่าที่วัดได้ จากการทดลอง [1]
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มี ลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ ความดัน 0 GPa (Å)	6.0273	6.0785
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มี ลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ขณะเกิดการ เปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC เป็น BCC (Å)	4.6416	4.4069
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยน สถานะทางโครงสร้าง (GPa)	1.02	3.50

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่มาจากการคำนวณและจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ

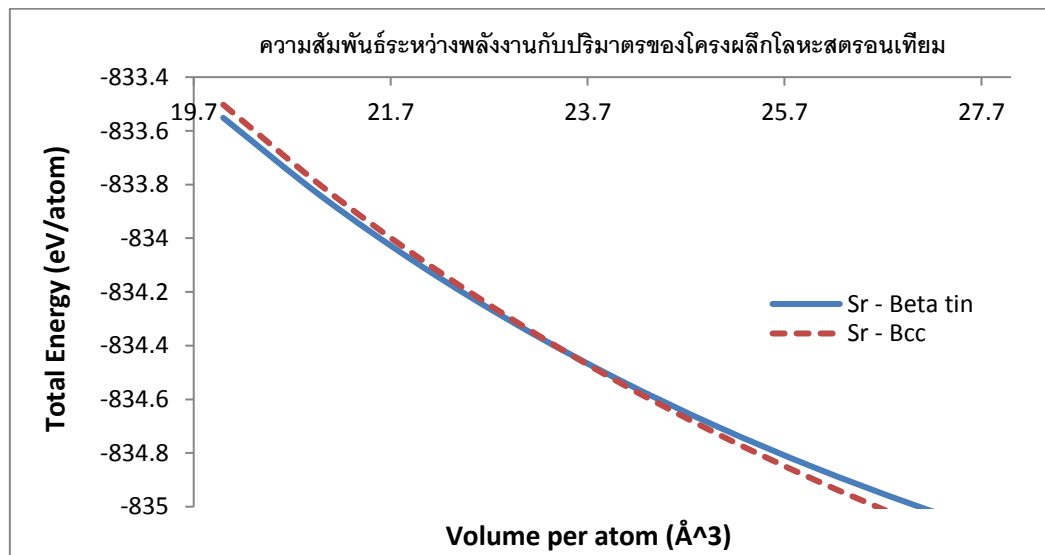
ที่มาของข้อมูลจากการทดลอง:

[1] T. Bovornratamaraks (2001). **High-Pressure Structural Studies of Strontium**. Ph.D. The University of Edinburgh.

จากตารางที่ 4.2 ที่สภาวะปกติ ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่คำนวณได้มีค่า 6.0273 \AA เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองซึ่งมีค่า 6.0785 \AA จะเห็นว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าเพียง 0.84% ของค่าที่วัดได้จากการทดลอง ทั้งนี้ค่าความดันที่เหินยวนทำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ที่ได้จากการคำนวณนั้นมีค่าต่ำกว่าค่าที่วัดได้จากการทดลองประมาณ 2.50 GPa เนื่องจากว่าในการคำนวณแบบ “แอ็บ อินนิโซ” เราพิจารณาระบบที่สถานะพื้น (อุณหภูมิ 0 K) และใช้การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ ส่งผลให้พจน์พลศาสตร์ของนิวเคลียสไม่ถูกนำมาพิจารณา ดังนั้นโดยทั่วไป ค่าความดันที่ได้จากการคำนวณจึงควรให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าความดันที่วัดได้จากการทดลองซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ และเมื่อพิจารณาโลหะสตรอนเทียมขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ที่คำนวณได้คือ 4.6416 \AA ซึ่งมีค่ามากกว่าเพียง 5.3% ของค่าคงที่แลตทิซที่วัดได้จากการทดลอง ดังนั้นวิธีการคำนวณแบบ “แอ็บ อินนิโซ” สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจากโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ได้

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างสู่ Sr-III

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ β - tin ที่ได้จากการไปเข้ารूपด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน และนำมาเปรียบเทียบกับชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ได้กราฟดังรูปที่ 4.4



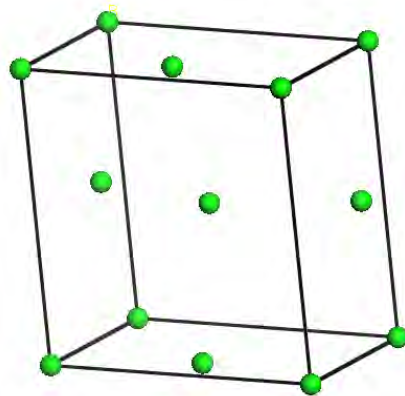
รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟของทั้ง 2 โครงสร้างถูกแสดงในตารางที่ 4.3

	โครงสร้างแบบ β – tin	โครงสร้างแบบ BCC
B_0 (GPa)	7.5017×10^{-2}	1.2568×10^{-1}
B'_0	2.5613	1.8934
E_0 (eV)	-836.0259	-836.2847
V_0 (\AA^3)	52.3182	50.3188

ตารางที่ 4.3 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์น่าแกน ในหน่วย eV และ \AA^3

เช่นเดียวกับการทดลองที่ 1 จากรูป 4.4 เห็นว่า หลังจากที่โลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบ BCC ถ้าเราเพิ่มความดันในระบบให้สูงขึ้น โลหะสตรอนเทียม จะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งหรือมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก BCC ไปสู่ Sr-III ซึ่งเชื่อว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบ β – tin ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้าง จาก BCC ไปสู่ Sr-III เมื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Maple พบว่าค่าความดันดังกล่าวมีค่าประมาณ 31.96 GPa ทั้งนี้การเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้มาจากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการถูกแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่ 4. 5 โครงสร้างผลึกแบบ β – tin ของโลหะสตรอนเทียม

ค่าคงที่แลตทิซ	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
a (Å)	5.50004	5.53002
c (Å)	2.99334	2.96748
c/a	0.5442	0.5366

ตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอน (β – tin) ที่ความดัน 35 GPa

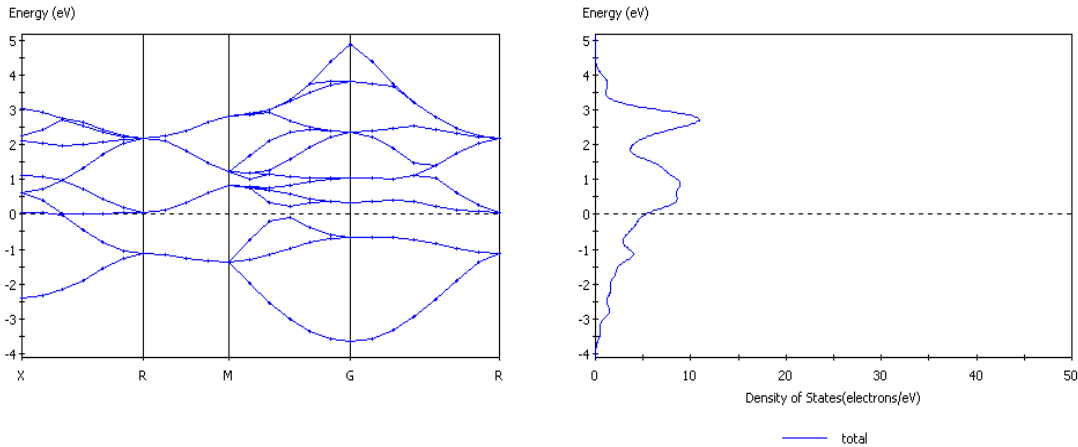
	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง (GPa)	31.96	24.4 - 26.8

ตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ β – tin

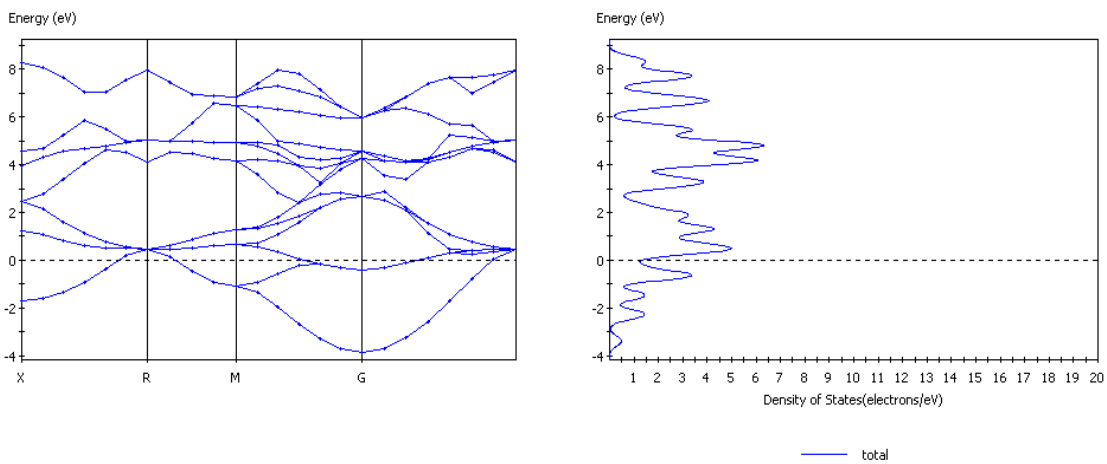
จากตารางที่ 4 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ที่ได้จากการคำนวณของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ β – tin มีค่าใกล้เคียงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยมีความแตกต่างกันไม่เกิน 1 % นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่าง c/a ที่คำนวณได้ ณ ความดัน 35 GPa มีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากการทดลองเพียง 1.4 % ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การคำนวณแบบ “แฮ็บ อินนิซิ” สามารถนำมาใช้คำนวณโครงสร้างแบบ β – tin ของโลหะสตรอนเทียมได้ เพราะฉะนั้นค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ β – tin ก็ควรจะสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลง (ความชัน) ของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ [ค] เช่นเดียวกับในกรณีการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ FCC เป็น BCC จากตารางที่ 4.5 ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ BCC สู่ β – tin ที่คำนวณได้มีค่า 31.96 GPa ในขณะที่ค่าความดันที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 24.4 ถึง 26.8 GPa ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากที่ความดันสูงขึ้น (ปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมเล็กกว่า 23 Å³ ลงมาโดยประมาณ) ค่าพลังงานรวมของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC และ β – tin มีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยค่าความต่างของพลังงานรวมอยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 0.04 eV ค่าการเปลี่ยนแปลงของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์จึงมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าความดันที่คำนวณได้เกิดความผิดพลาดและมีค่าสูงกว่าค่าความดันที่ได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตาม จากการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า ช่วงความดันที่ Sr-III เริ่มปรากฏจนกระทั่งเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งมีค่าอยู่ระหว่าง 24.4 ถึง 37 GPa ประกอบกับที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า ค่าความดันที่

เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างสู่ β -tin ที่ได้จากการคำนวณคือ 31.96 GPa นั้นอยู่ในช่วงความดันดังกล่าว ดังนั้นค่าความดันที่ได้จากการคำนวณนี้สามารถยอมรับได้

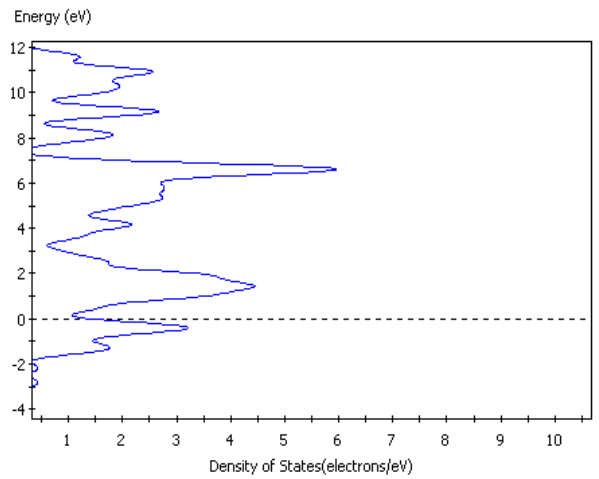
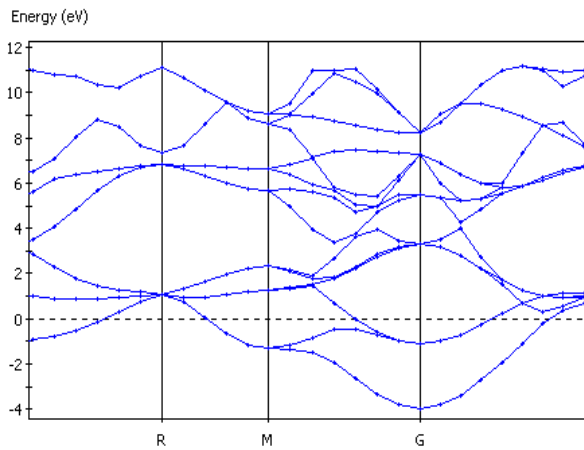
โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ



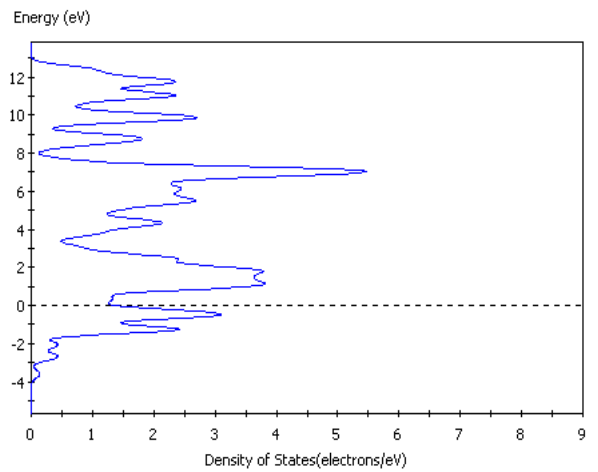
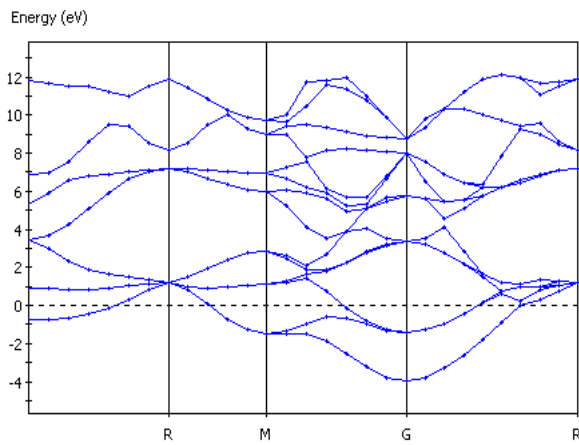
รูป 4.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ สตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 5 electrons/eV



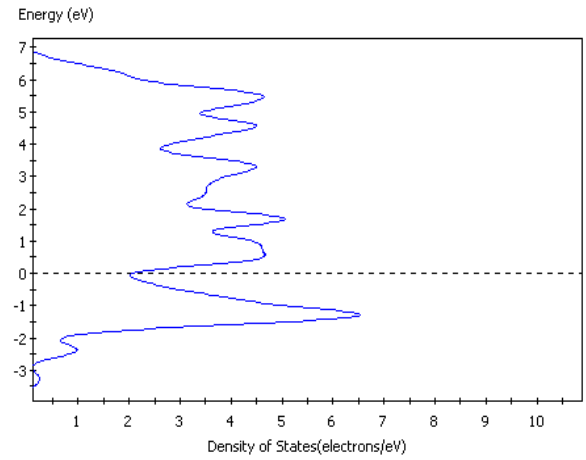
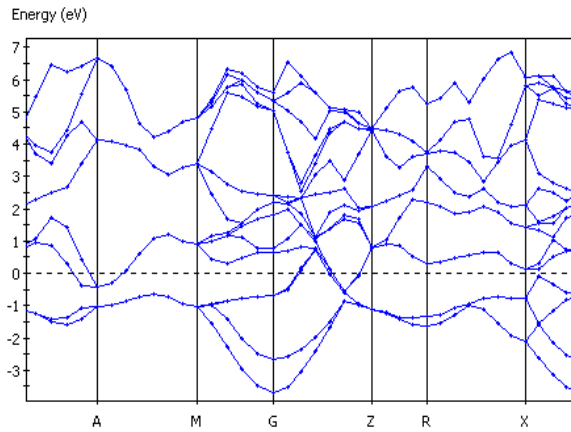
รูป 4.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



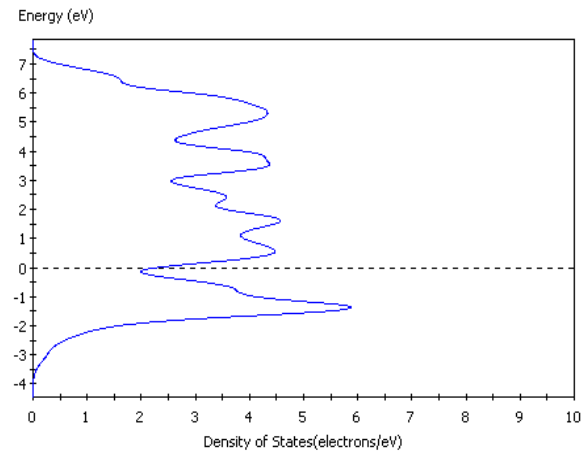
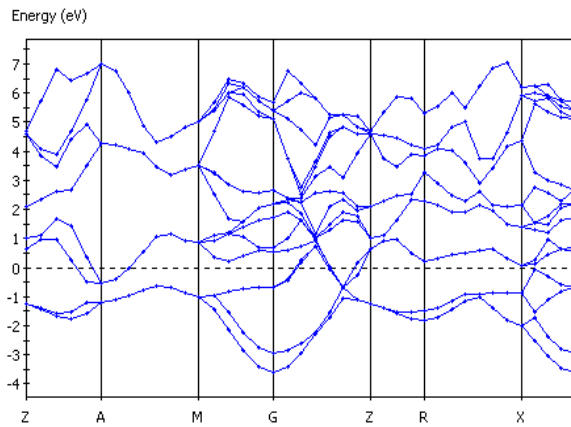
รูป 4.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
 สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 17.0 GPa
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



รูป 4.9 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
 สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 23.0 GPa
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่าประมาณ 1 electron/eV



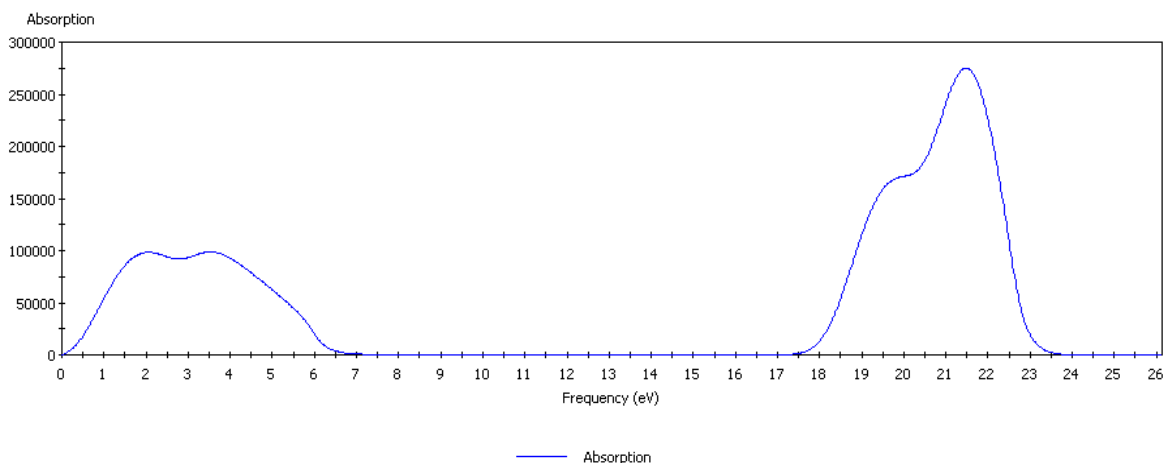
รูป 4.10 แสดง โครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
 สตรอนเทียม (β - tin) ที่ความดัน 32.0 GPa
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV



รูป 4.11 แสดง โครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ
 สตรอนเทียม (β - tin) ที่ความดัน 37.0 GPa
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV

รูป 4.6 ถึง 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียม ภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันปกติ (รูป 4.6) จะเห็นว่าระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) นั้นปรากฏอยู่ที่กึ่งกลางแถบพลังงาน โดยระดับพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงาน Fermi จะถูกเติมเต็มด้วยอิเล็กตรอน ในขณะที่ระดับพลังงานที่อยู่เหนือกว่าระดับพลังงาน Fermi ขึ้นไปจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย และไม่มีปรากฏของช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) โครงสร้างแถบพลังงานลักษณะนี้เป็นโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ เพราะฉะนั้นจึงบอกได้ว่าโลหะสตรอนเทียมประพฤติตัวเป็นโลหะ ณ สภาวะความดันปกติ ซึ่งโครงสร้างแถบพลังงานลักษณะดังกล่าวยังคงปรากฏในโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC และ β -tin (รูป 4.6 ถึง 4.11) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ β -tin พบว่าที่ระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) ค่าความหนาแน่นสถานะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ หรือก็คือมีสถานะให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ ซึ่งให้เห็นว่าโลหะสตรอนเทียมมีสภาพความเป็นโลหะซึ่งให้ผลที่สอดคล้องจากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงาน ดังนั้นจึงบอกได้ว่า ถึงแม้โลหะสตรอนเทียมจะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงแต่โลหะสตรอนเทียมยังคงประพฤติตัวเป็นโลหะดังเช่นที่สภาวะปกติ

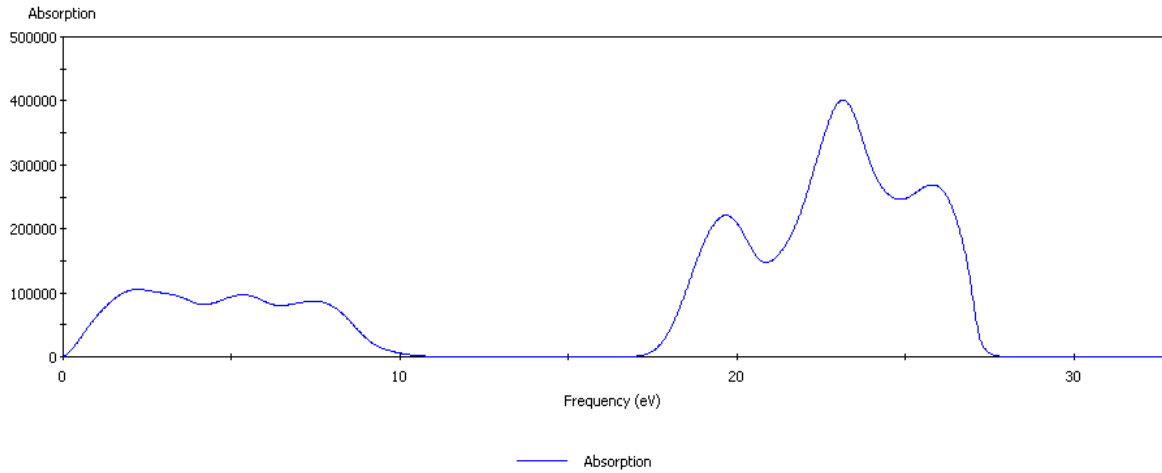
สมบัติทางแสง (Optical properties) จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม CASTEP



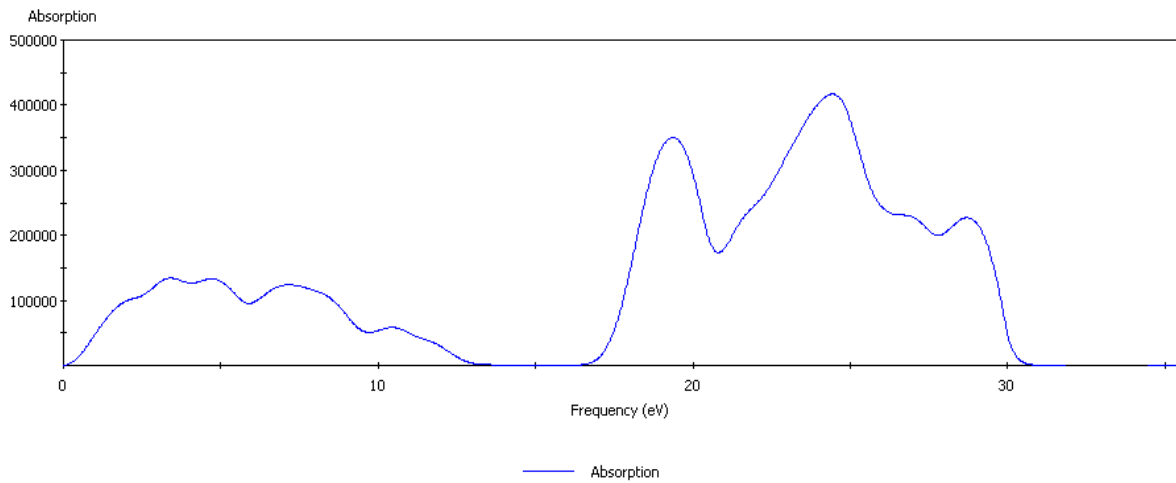
รูป 4.12 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่

ความดัน 0 GPa

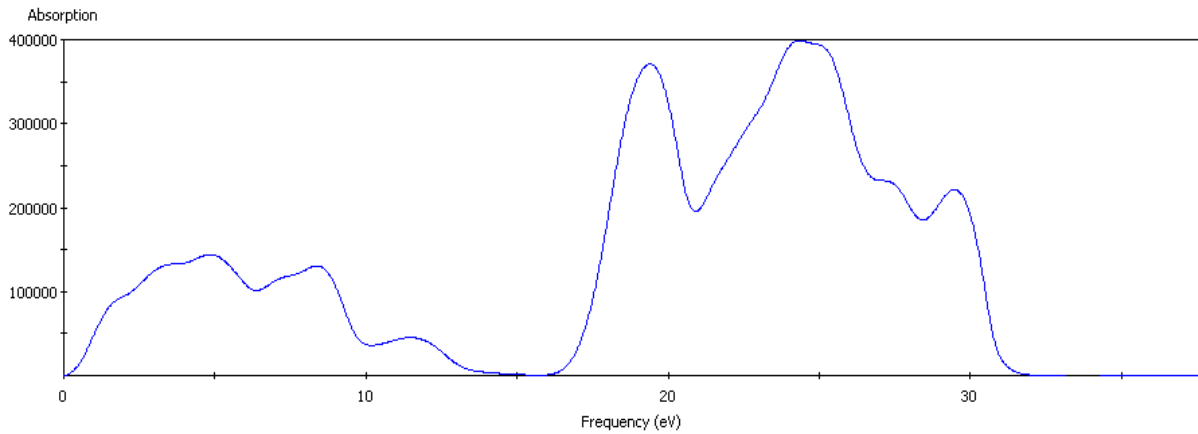
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 23.5 eV



รูป 4.13 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่
ความดัน 3.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.5 eV

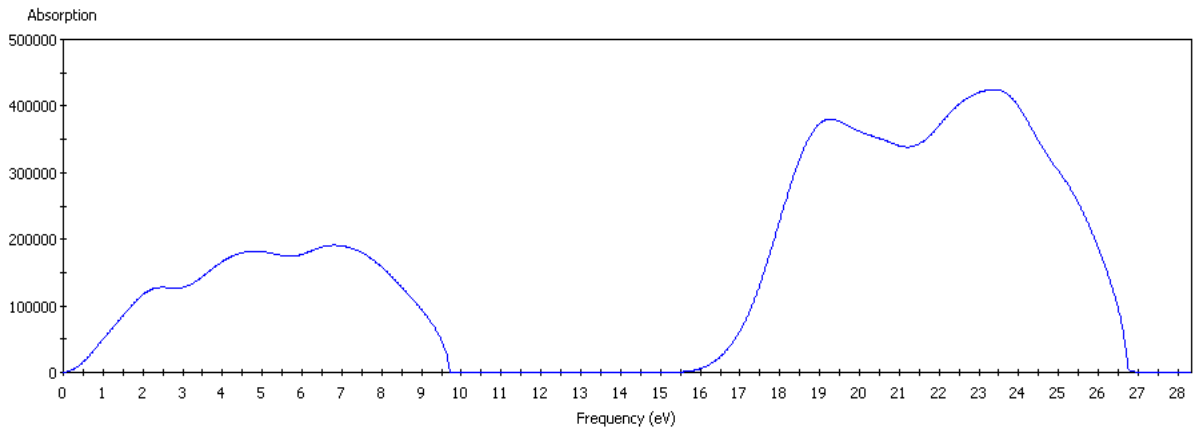


รูป 4.14 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่
ความดัน 17.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 30.5 eV



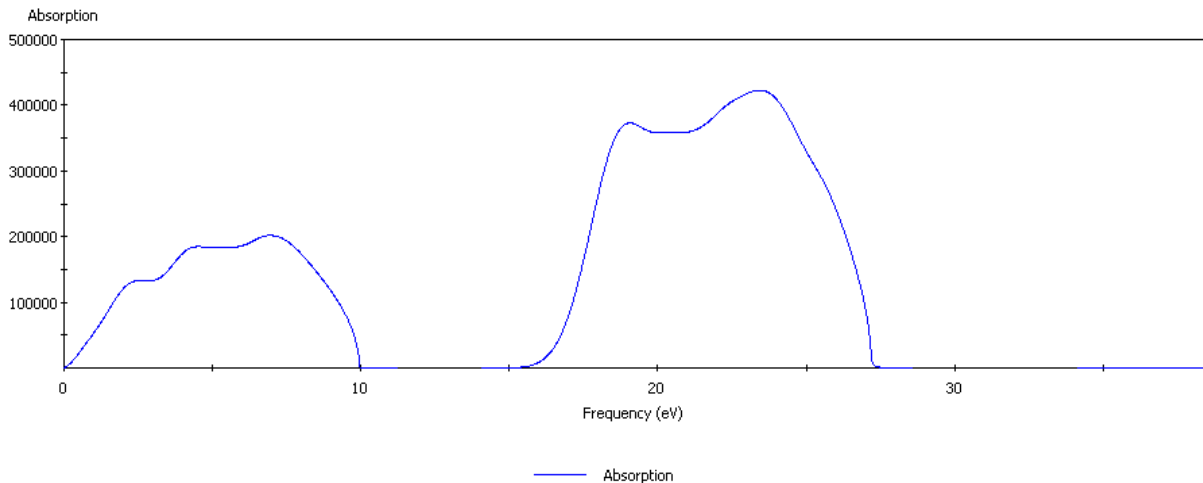
— Absorption

รูป 4.15 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่
ความดัน 23.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 31.5 eV



— Absorption

รูป 4.16 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (β - tin)
ที่ความดัน 32.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 26.5 eV

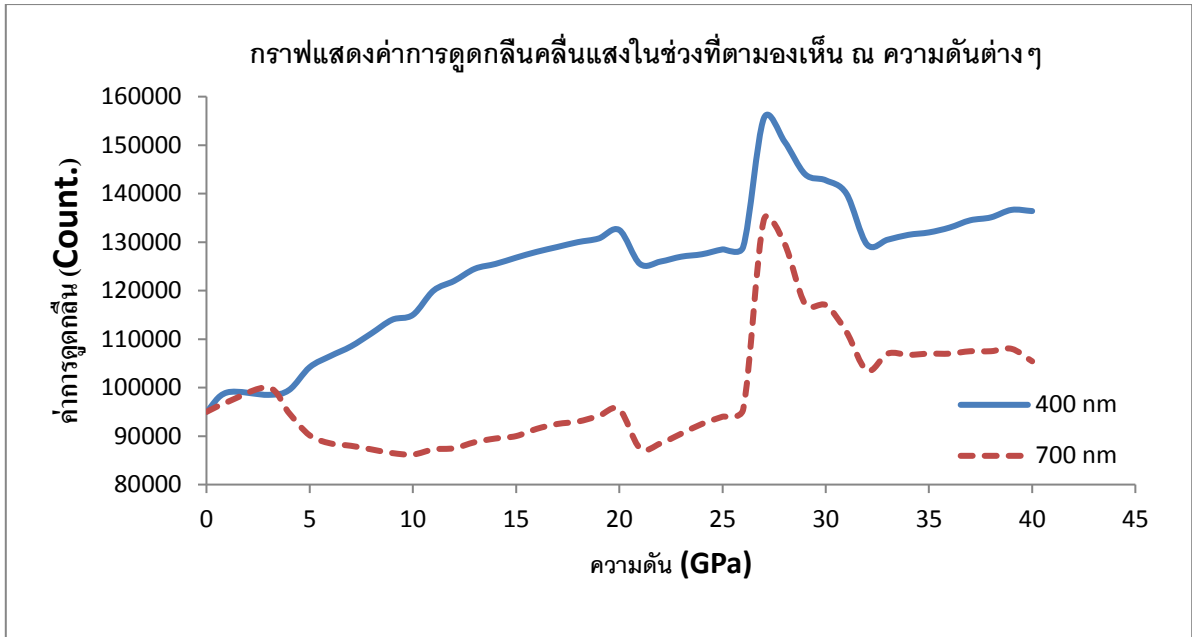


รูป 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (β - tin) ที่ความดัน 37.0 GPa โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.0 eV

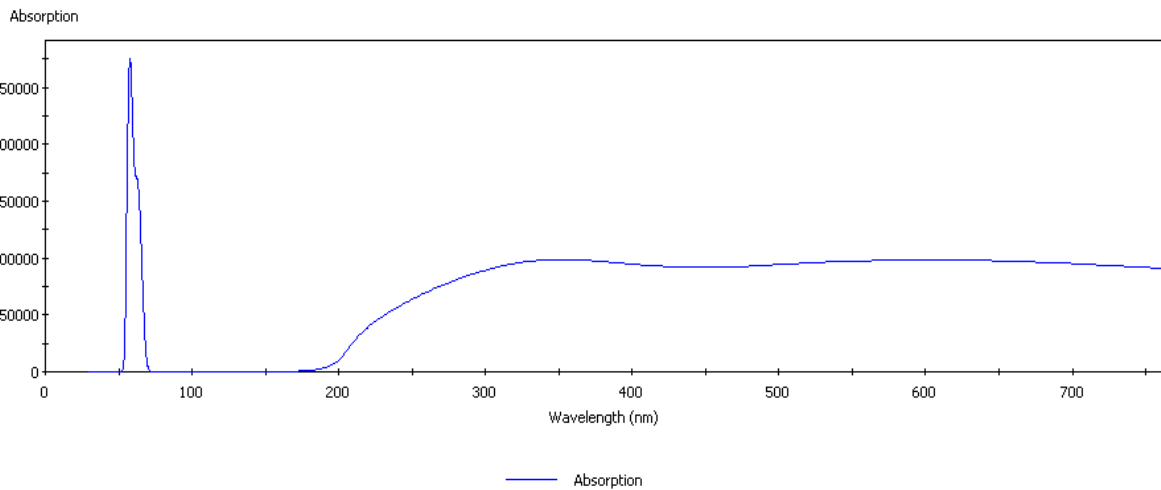
รูป 4.12 ถึง 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์พบว่า ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โลหะสตรอนเทียมดูดกลืนได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC และมีค่าลดลงเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างไปเป็น β -tin ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบ β -tin ทั้งนี้ในช่วงความดันที่โลหะสตรอนเทียมทั้ง 3 โครงสร้าง(FCC, BCC และ β -tin) มีความเสถียร ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนโดยโลหะสตรอนเทียมจะมีค่าสูงขึ้นและมีช่วงพลังงานของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้กว้างขึ้นตามค่าความดันที่เพิ่มขึ้น

การดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียม

จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของโลหะสตรอนเทียมภายใต้ความดันต่างๆ เมื่อพิจารณาค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง 400-700 nm ซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และนำมาลงจุดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนและความดัน ได้กราฟดังรูป 4.18

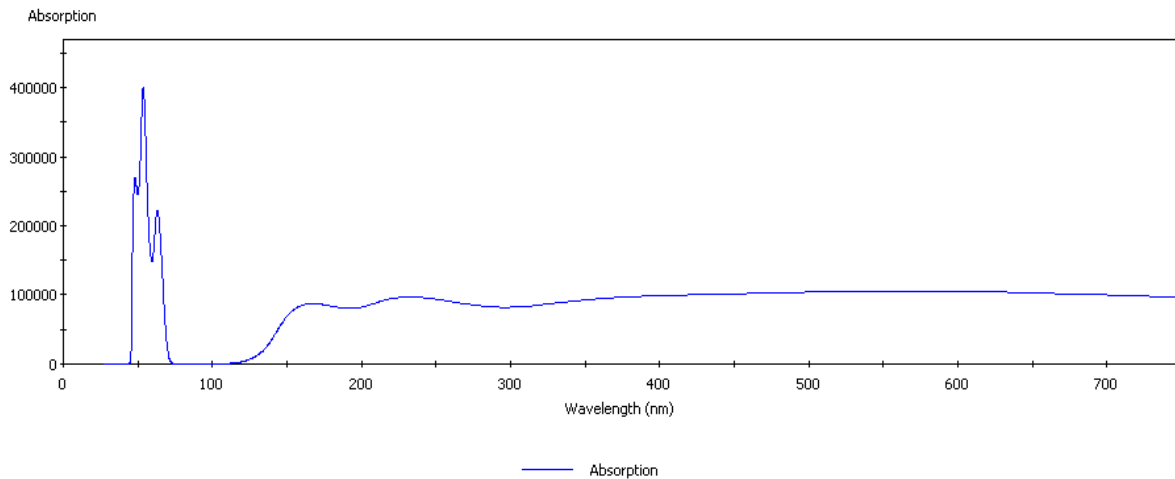


รูป 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ณ ความดันต่างๆ ของโลหะสตรอนเทียม

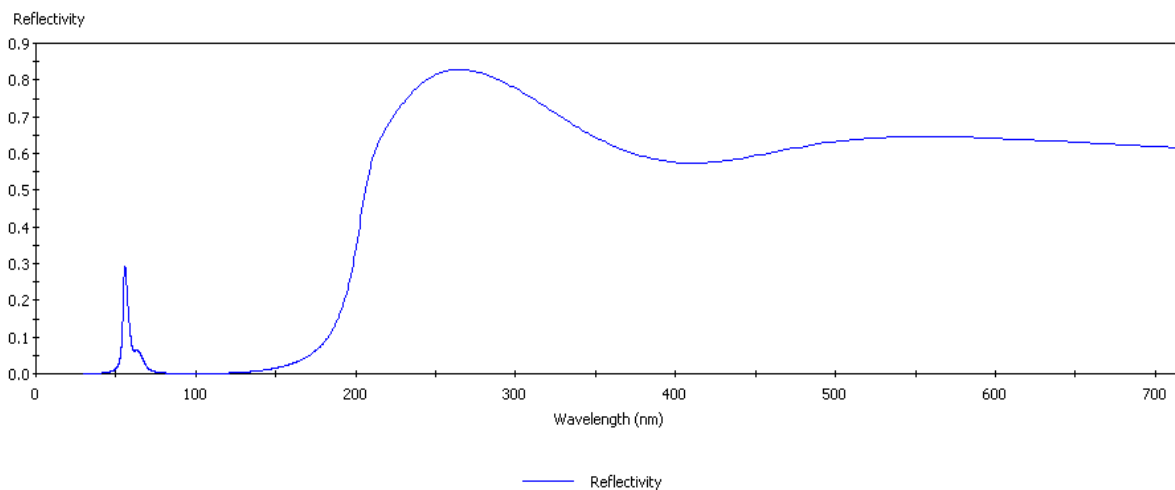


รูป 4.19 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa

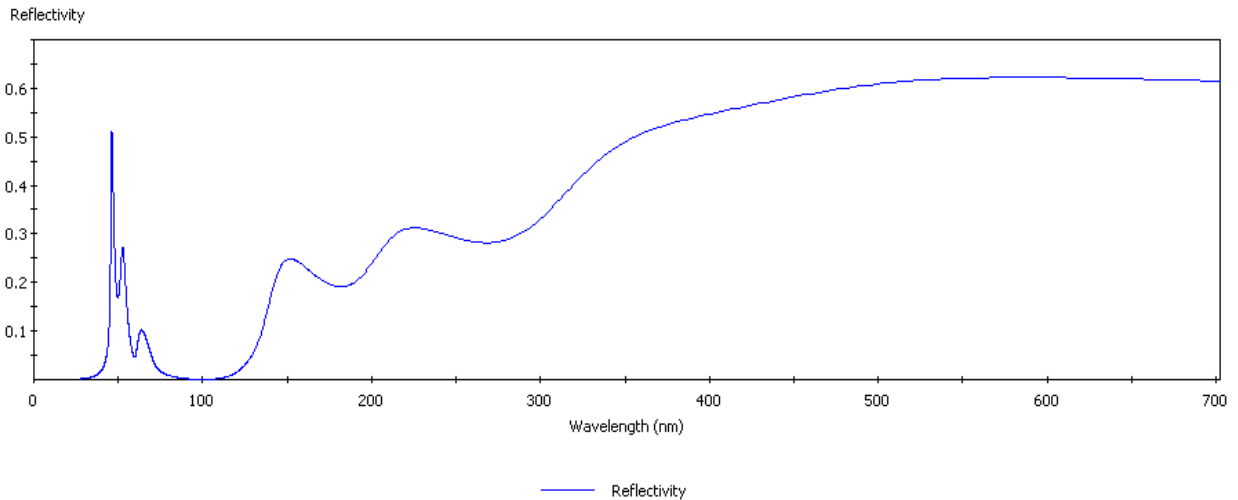
โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีความยาวคลื่นประมาณ 57.5 nm



รูป 4.20 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีความยาวคลื่นประมาณ 53.5 nm



รูป 4.21 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa



รูป 4.22 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa

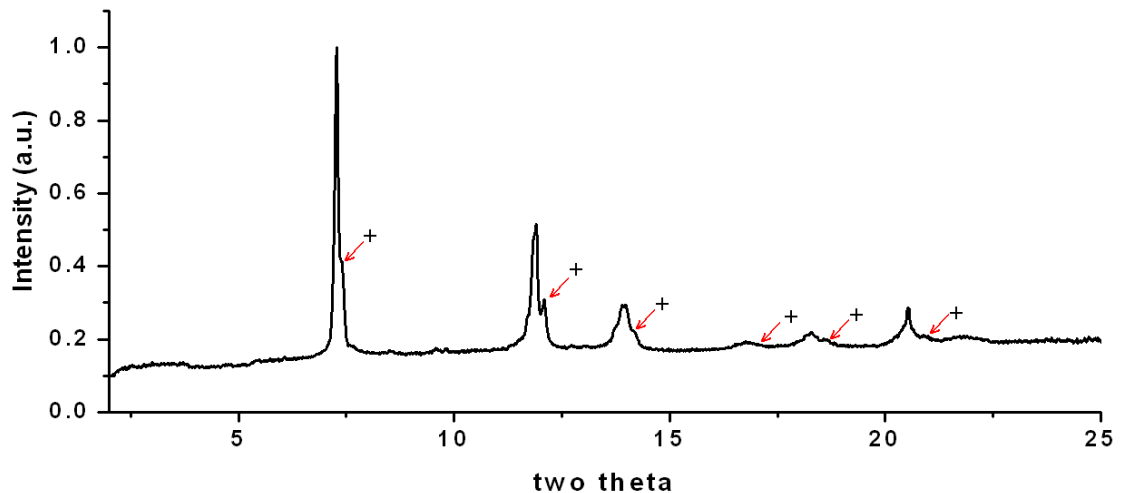
จากรูป 4.18 จะเห็นว่าในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa ค่าการดูดกลืนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียมมีค่าใกล้เคียงกัน (ดูรูป 4.19 และ 4.20 ประกอบ) โดยการดูดกลืนแสงในช่วงนี้มีค่าสูงระดับหนึ่ง ซึ่งทำให้คาดเดาได้ว่าในช่วงความดันดังกล่าว เราควรจะมองเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทาและมีลักษณะทึบแสง เมื่อพิจารณาควบคู่กับสภาพสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ช่วงความยาวคลื่นต่างๆ (รูป 4.21 และ 4.22) พบว่าโลหะสตรอนเทียมน่าจะมีลักษณะผิวที่มีความมันวาว เนื่องจากสภาพการสะท้อนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็นอยู่ระหว่าง 0.5 ถึง 0.7 นอกจากนี้ยังพบว่า ในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 40 GPa โลหะสตรอนเทียมมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงสุดที่ความดัน 27 GPa โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 และ 700 nm มีค่าเท่ากับ 155500 และ 134550 หน่วย ตามลำดับ

สำหรับสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ถูกศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 26 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศอีกครั้ง ทั้งนี้ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง และสำหรับสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ศึกษาด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมใน

กระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดัน 10 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ผลการทดลองและผลการคำนวณแยกกล่าวเป็นหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

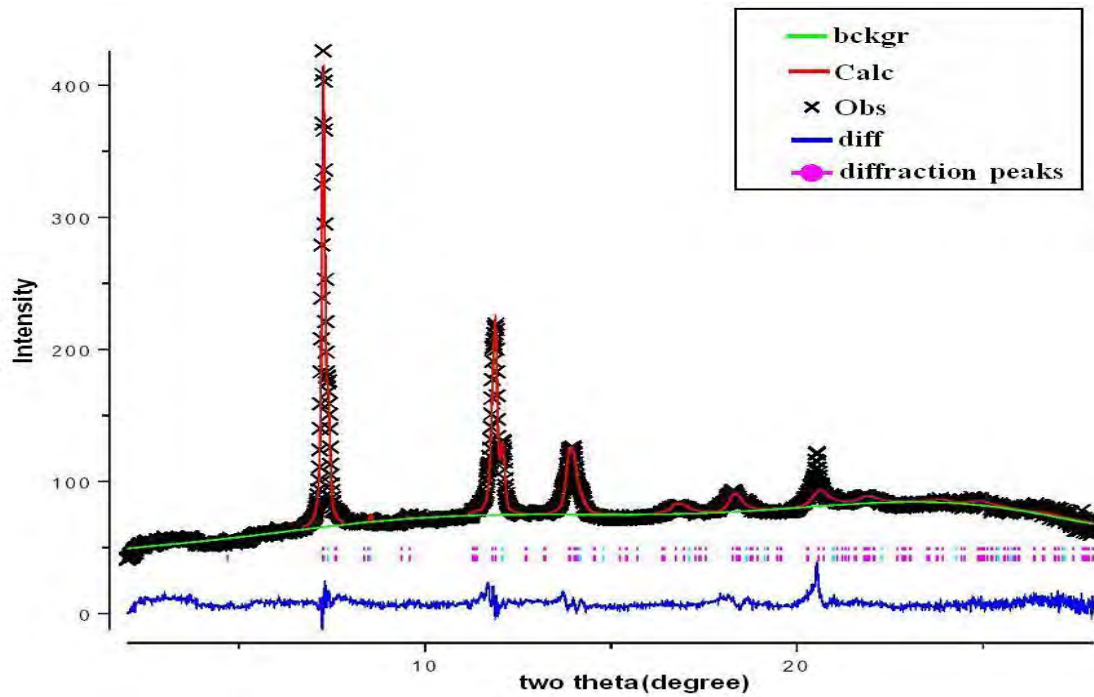
โครงสร้างผลึกของ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศ

ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม



รูปที่ 4.23 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริกซ์ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) เป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างร่วมที่ปรากฏขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรต์ หมู่สมมาตร $I\bar{4}2d$ ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.406 \text{ \AA}$ $c = 12.560 \text{ \AA}$ และพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.25$ $\eta = 1.96$ ทั้งนี้จากรูปที่ 17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริกซ์ จากการทดลองด้วยการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น 0.44397 \AA พบว่าโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 เป็นแบบซาลโคไฟไรต์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.24$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์ที่กล่าวในเบื้องต้น ยังไม่สามารถระบุตามโปรไฟล์ดังรูปที่ 4.23 ได้ครบถ้วนทุกแถบการเลี้ยวเบน ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนดังกล่าวระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ทั้งนี้ผลจากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ สามารถฟิตได้ดี โดยผลจากการฟิตมีค่า $R_{wp} = 3.85 \%$ และค่า $R_p = 2.87 \%$ ดังแสดงในรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 แถบการเลี้ยวเบนหลังการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ดังกล่าว ได้ทำการระบุเป็นโครงสร้างที่มีอะตอมบวกเรียงตัวแบบสลับ และมีตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างร่วมแสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

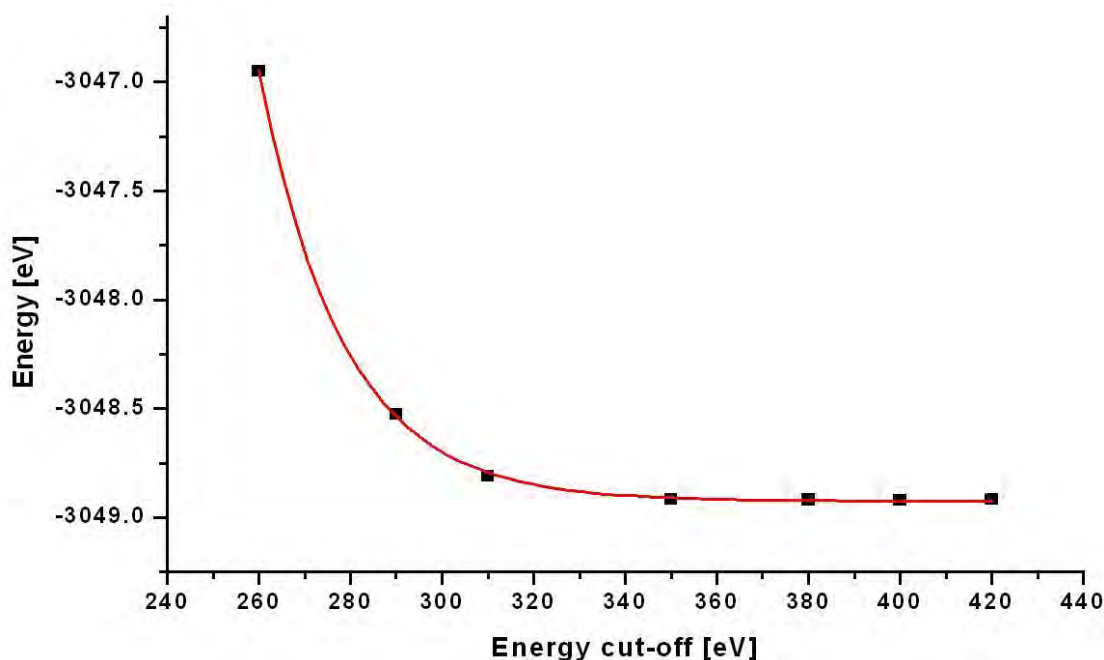
ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดย			occupancy
	สัดส่วน			
Ag	0.00	0.00	0.00	0.5
In	0.00	0.00	0.00	0.5
Te	0.25	0.25	0.25	1.0

ถึงแม้โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะมีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น แต่ก็ไม่ได้ทำให้ส่งผลกับการศึกษาโครงสร้างของ AgInTe_2 ที่ความดันสูงแต่อย่างใด ซึ่งจะแสดงให้เห็นในหัวข้อต่อไป ทั้งนี้โครงสร้างร่วมดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยมีการรายงานมาแล้วในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งพบว่าเกิดโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างกึ่ง

เสถียร (metastable structure) ขึ้นในกระบวนการลดความดันและลดอุณหภูมิสู่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

ผลการคำนวณด้วย DFT

ในการคำนวณโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วย DFT ได้ทำการคำนวณหา Energy cut-off ที่เหมาะสมด้วยเทคนิคการลู่เข้าของพลังงาน (Energy convergence) โดยพิจารณาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ ที่ได้จากการทดลองโดยใช้ ultrasoft pseudopotential และฟังก์ชัน GGA-PBE ดังแสดงในรูปที่ 4.25



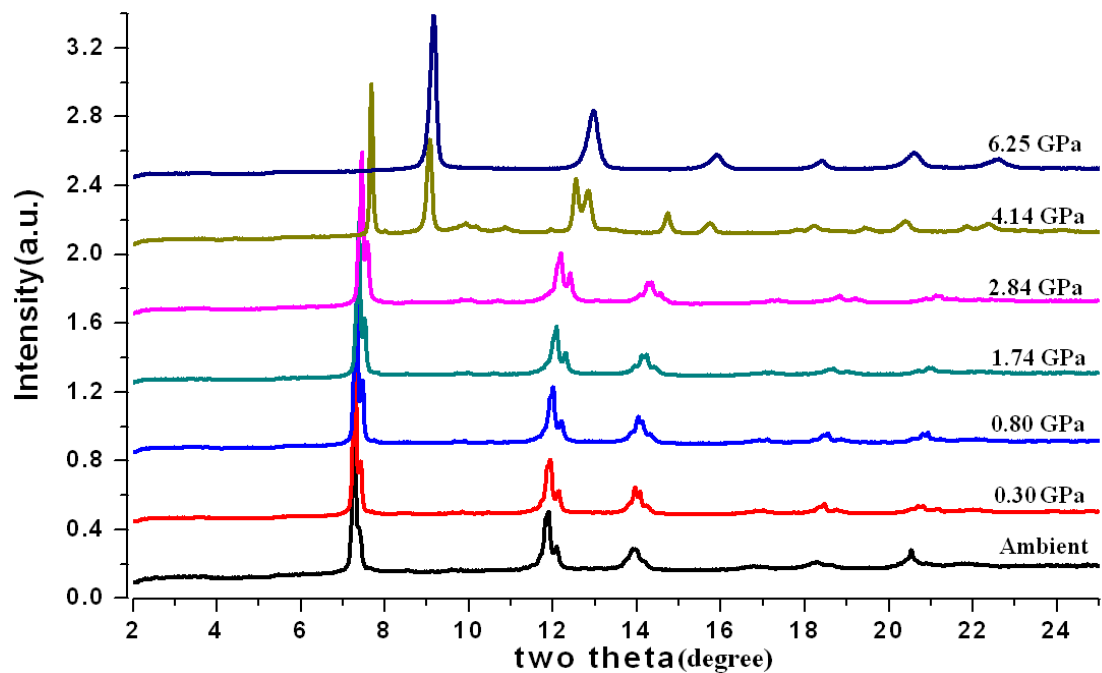
รูปที่ 4.25 กราฟผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Energy cut-off และ พลังงานรวม

จากรูปที่ 4.25 พบว่า ที่ Energy cut-off เท่ากับ 350 eV พลังงานรวมเริ่มลู่เข้าหาค่า $-3048.91 \text{ eV/molecule}$ ดังนั้นจึงสามารถมั่นใจได้ว่าการเลือกใช้ค่า Energy cut-off เท่ากับ 400 eV จะทำให้ได้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือ

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมที่ความดันบรรยากาศ ใช้การคำนวณแบบ Geometry Optimization ซึ่งในการคำนวณนี้ยอมให้มีการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งค่าตำแหน่งอะตอมและค่าคงที่แลตทิซ โดยเริ่มจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.24$ และ $\eta = 1.97$ ซึ่งผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ที่ได้

จะมีค่าคงที่แลตทิซที่ออกเป็น $a = 6.497 \text{ \AA}$ และ $c = 12.821 \text{ \AA}$ แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าพารามิเตอร์ภายในซึ่งบ่งบอกตำแหน่งของอะตอม

การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2
ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม



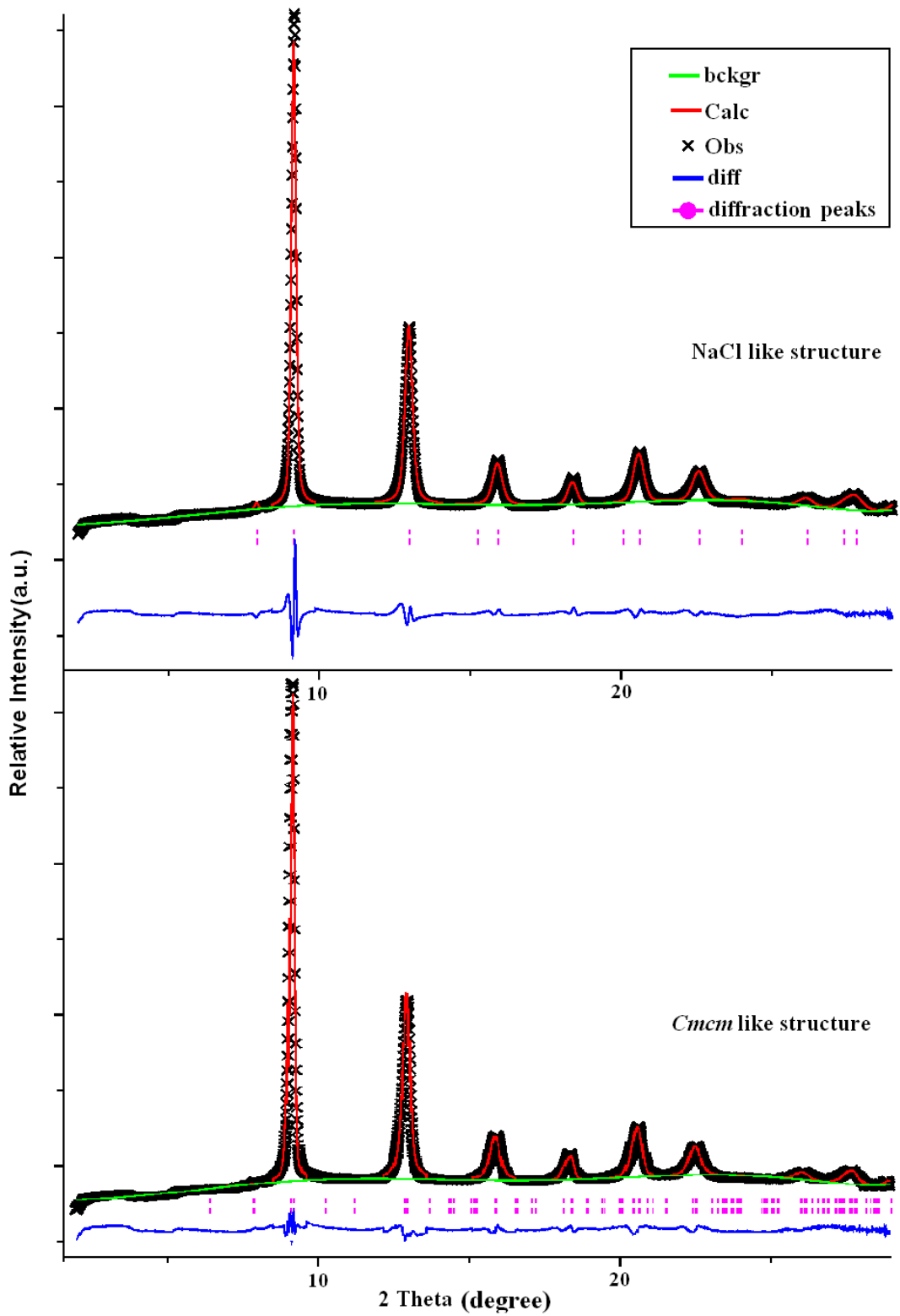
รูปที่ 4.26 โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศถึงความดัน 6.25 GPa

จากรูปที่ 4.26 แสดงให้เห็นว่า จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 2.84 GPa โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกแถบการเลี้ยวเบนจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีมุมของแบร์ริก์มากขึ้น ซึ่งหมายความว่าในช่วงดังกล่าวสาร AgInTe_2 ยังมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างร่วม แต่โครงสร้างทั้งสองมีค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเทียบการเพิ่มความดัน

ที่ความดัน 4.14 GPa พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ไม่ปรากฏในโพรไฟล์และมีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นที่มุมของแบร์ริก์ ประมาณ $7.9^\circ, 9^\circ, 13^\circ, 16^\circ, 18.3^\circ, 20^\circ$ และ 22° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และเมื่อพิจารณาโพรไฟล์ที่ความดัน 6.20 GPa พบว่าแถบการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ก็ไม่ปรากฏในโพรไฟล์เช่นกัน เหลือเพียงแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่กล่าวไว้ในข้างต้น ทำให้สามารถสรุปได้ว่าทั้งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็น

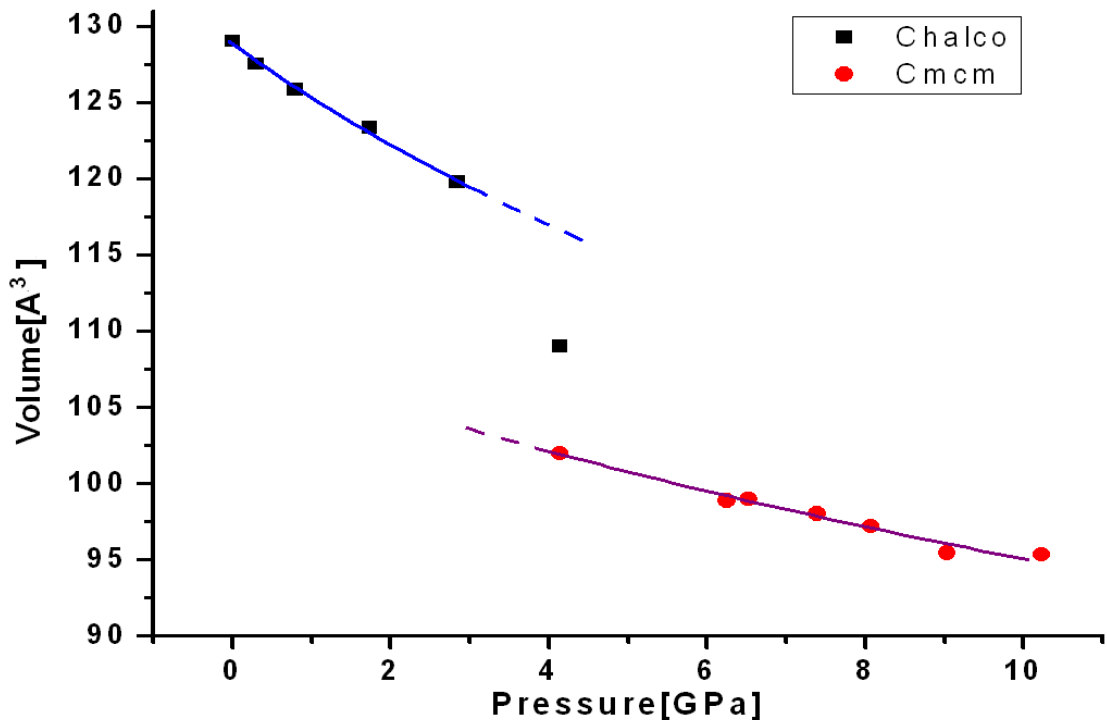
โครงสร้างผลึกแบบใหม่ ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) ที่ความดันประมาณ 3 - 4 GPa โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่สมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 4.14 GPa และโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่สมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

จากการคำนวณระบุโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ที่ความดัน 6.25 GPa พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.827 \text{ \AA}$ และยังสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีจัดเรียงตำแหน่งของไอออนบวกแบบสลับ ทั้งนี้จากการพิจารณาความสมมาตรที่เกิดขึ้นในแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างของผลึกแสดงดังรูป 4.27 พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี full width half maximum (FWHM) ค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้พิจารณาได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของแถบการเลี้ยวเบนหลายแถบ โดยที่โครงสร้างผลึกที่เป็นไปได้ต้องเป็นโครงสร้างที่มีรูปทรงทางเรขาคณิตใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ซึ่งในที่นี้ก็คือโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ และมีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.75$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.25$ ซึ่งคล้ายคลึงกับ CuInSe_2 ซึ่งได้มีการค้นพบก่อนหน้านี้



รูปที่ 4.27 โพรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ NaCl (บน) และ โครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* (ล่าง)

จากรูปที่ 4.27 แสดงให้เห็นว่าการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement โดยรูปที่ 4.27 (บน) เป็นการปรับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น 5.870 \AA โดยมีค่า $R_{wp} = 4.37 \%$ และค่า $R_p = 3.14 \%$ และรูปที่ 4.27 (ล่าง) เป็นการปรับโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.871 \text{ \AA}$, $b = 5.798 \text{ \AA}$ และ $c = 5.808 \text{ \AA}$ โดยผลการคำนวณปรับเทียบมีค่า $R_{wp} = 3.45 \%$ และค่า $R_p = 2.62 \%$ ทั้งนี้จากการพิจารณาเปรียบเทียบค่า R_{wp} และค่า R_p รวมทั้งเปรียบเทียบผลการทดลองและโครงสร้างผลึกที่จำลองขึ้นเพื่อปรับโครงสร้างในเทคนิค Rietveld refinement ซึ่งแสดงดังเส้นสีน้ำเงินพบว่าโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ สามารถคำนวณปรับเทียบกับโปรไฟล์ได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกแบบ NaCl เพราะจากค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่ $a \neq b \neq c$ ทำให้ทุกพีคที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร์ริกต่างกันเล็กน้อย ทำให้มือสมมาตรเกิดขึ้นและ FWHM ค่อนข้างมาก จึงทำให้โครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ สามารถเข้ากันได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ NaCl



รูปที่ 4.28 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร $AgInTe_2$ ที่ได้จากการปรับโครงสร้างจากเทคนิค Rietveld Refinement และทำการปรับข้อมูลด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง

จากรูปที่ 4.28 พบว่า โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีปริมาตรลดลงประมาณ 14 %

ผลการคำนวณด้วย DFT

นอกจากการพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมแล้ว ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ซึ่งได้ใช้พารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการคำนวณที่พิจารณาจากผลการทดลองเป็นหลัก สำหรับโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ สามารถทำการคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกที่สร้างขึ้นโดยอาศัยข้อมูลจากผลการทดลองเป็นหลัก โดยตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่ได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตร $I\bar{4}2d$

ธาตุ	ชนิด	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
			u	v	w
g	A	4	0	0	0.
n	I	4	.000	.000	000
			0	0	0.
			.000	.000	500
c	T	8	0	0	0.
			.240	.250	125

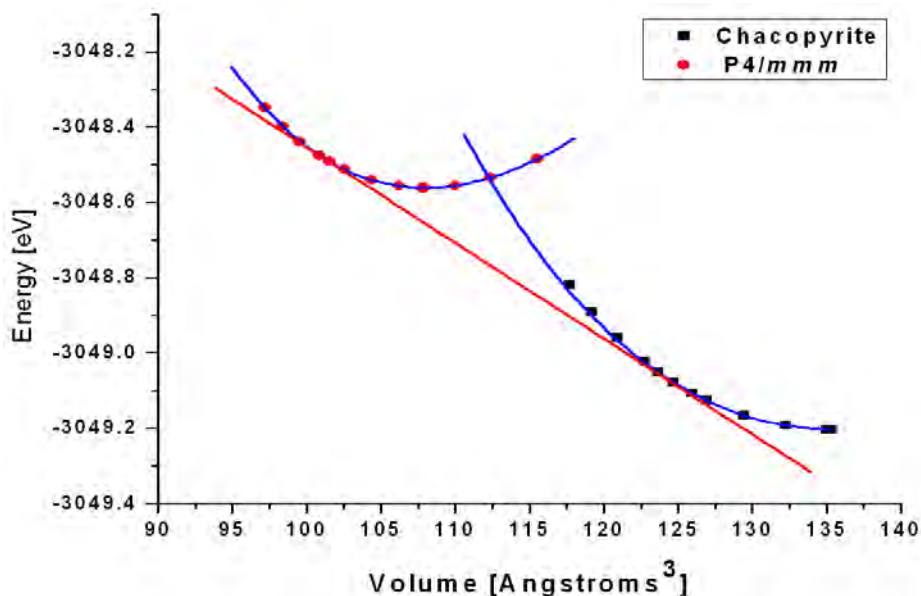
แต่สำหรับโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง ที่ข้อมูลจากผลการทดลองระบุว่าโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างผลึกที่มีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับ ดังนั้นทำให้มีการพิจารณาสร้างแบบจำลองขึ้นมาและทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อสนับสนุนผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในการเกิดโครงสร้างดังกล่าว โดยการคำนวณโครงสร้างผลึกดังกล่าวได้คำนวณเปรียบเทียบด้วยวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1 การคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกแบบเดี่ยว โดยเริ่มจากการสร้างโครงสร้างแบบ NaCl จากอะตอมของ Ag และ Te จากนั้นก็เปลี่ยนโครงสร้างผลึกที่สร้างขึ้นให้เป็นโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตรเป็น P1 แล้วแทนตำแหน่งอะตอมของ Ag ด้วยอะตอมของ In ด้วยอัตราส่วน 1 : 1 โดยที่ตำแหน่งอะตอม ดังแสดงในตารางที่ 4.8 ในการคำนวณนี้จะใช้วิธีจีโอเมทรีออปติไมเซชัน (Geometry Optimization

calculation) โดยกำหนดให้มีการเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซได้ แต่จะจำกัดค่าตำแหน่งอะตอมไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่เป็นโครงสร้างเริ่มต้นเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P4/mmm$ โดยที่ตำแหน่งของอะตอมยังคงจัดเรียงแบบเดียวกับตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบ NaCl

ตารางที่ 4.8 ตำแหน่งอะตอมของสาร $AgInTe_2$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ NaCl โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตร P1

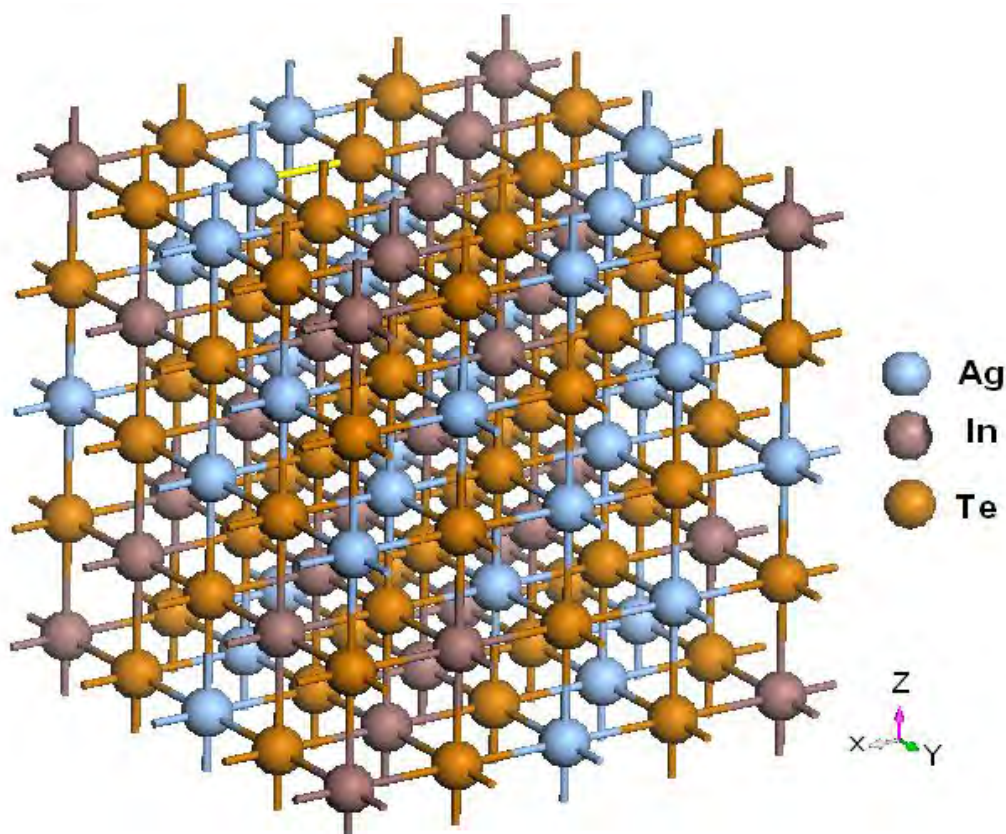
ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
Ag	1	0.0	0.0	0.0
Ag	1	0.5	0.5	0.0
In	1	0.5	0.0	0.5
In	1	0.0	0.5	0.5
Te	1	0.5	0.5	0.5
Te	1	0.5	0.0	0.0
Te	1	0.0	0.5	0.0
Te	1	0.0	0.0	0.5



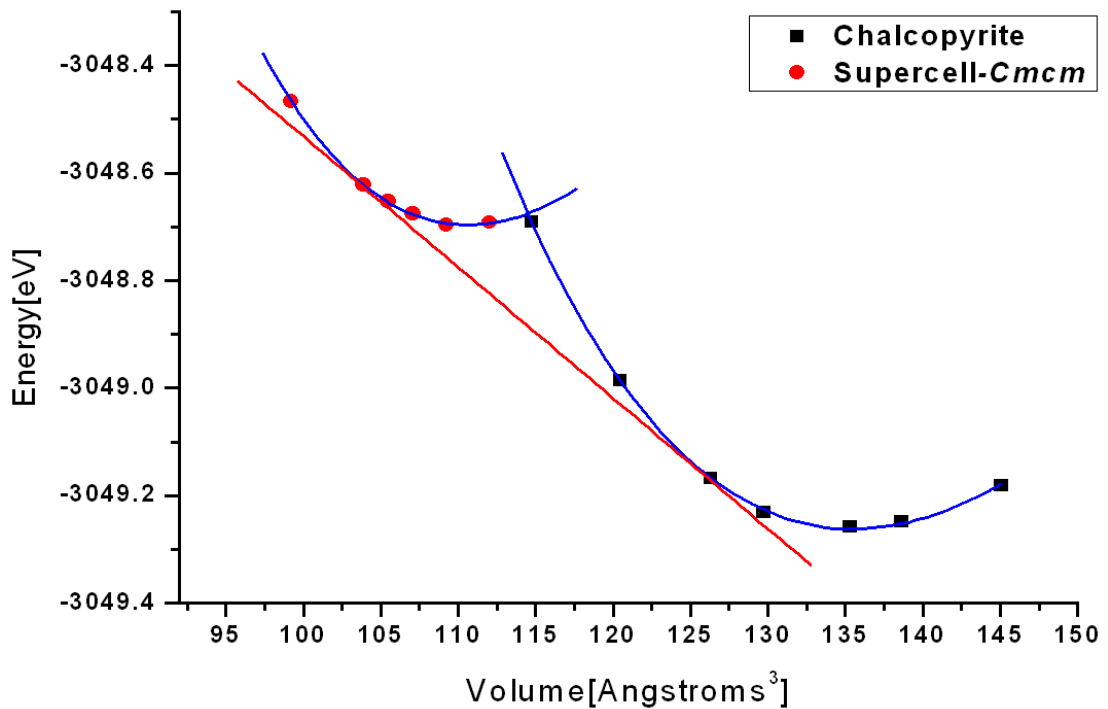
รูปที่ 4.29 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบชาลโคไพไรต์และโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัลที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P4/mmm$

จากรูปที่ 4.29 พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ โดยการพิจารณาจากเส้นตรงที่สัมผัสโครงสร้างทั้งสอง ทั้งนี้ได้วัดความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง ผลการคำนวณพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ $P = 4.01 \text{ GPa}$ ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.04 Pa และโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 51.89 GPa

แม้ว่าโครงสร้างผลึกที่ความดันสูงที่ได้จากการคำนวณนี้มีหมู่สมมาตรต่างจากผลการทดลอง แต่พบว่าตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ นี้ มีการจัดเรียงตำแหน่งอะตอมในลักษณะเดียวกับโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ซึ่งทั้งสองโครงสร้างมีตำแหน่งอะตอมจัดเรียงแบบโครงสร้างผลึก NaCl ทั้งนี้ข้อแตกต่างของโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ จากโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ก็คือ ในโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ มีค่าคงที่แลตทิซ $a = b \neq c$ ในขณะที่โครงสร้างแบบ $Cmcm$ มีค่าคงที่แลตทิซ $a \neq b \neq c$ แต่อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองพบว่าค่าเฉลี่ยของ $c/a = 1.012$ และ $c/b = 1.011$ ซึ่งทำให้ ค่า a มีค่าใกล้เคียงกับค่า b จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่ได้จากการทดลอง มีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ ในการคำนวณนี้



รูปที่ 4.30 โครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่มีมิติ เป็น $2 \times 2 \times 2$ และมีตำแหน่งอะตอมเหมือนกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl



รูปที่ 4.31 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์และโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm*

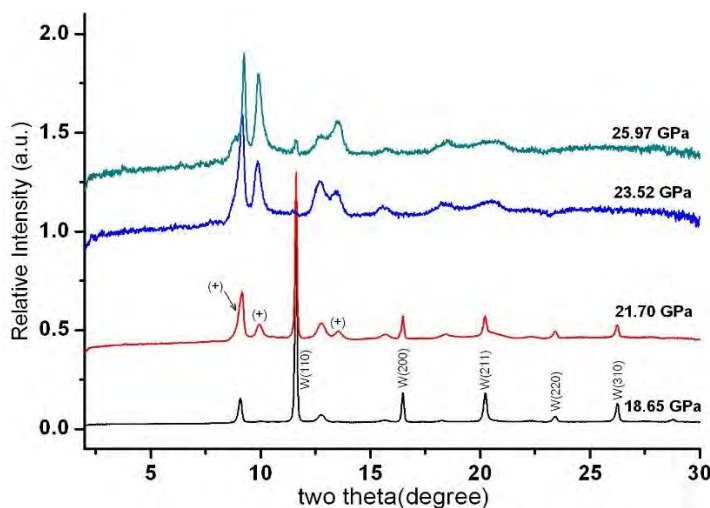
วิธีที่ 2 การคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกแบบหลายเซลล์ (Supercell) โดยพิจารณาโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีมิติเป็น $2 \times 2 \times 2$ ดังนั้นโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณทั้งสิ้น 8 เซลล์ ซึ่งมีการสุ่มตำแหน่งอะตอมของ Ag และ In ในอัตราส่วน 1 : 1 ดังแสดงในรูป 4.30 ทั้งนี้ได้ใช้การคำนวณโดยวิธีพลังงานจุดเดียว (Single Point Energy calculation) ซึ่งวิธีดังกล่าวจะไม่มีเปลี่ยนแปลงทั้งค่าคงที่แลตทิซและตำแหน่งของอะตอมผลของพลังงานรวมและปริมาตรที่คำนวณได้แสดงดังรูปที่ 4.31 พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่ความดันประมาณ 3.80 GPa มีปริมาตรลดลงประมาณ 17 % โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 43.26 GPa และโครงสร้างแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 52.87 GPa

ตารางที่ 4.9 เปรียบเทียบการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งจากผลการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี (GO : Geometry Optimization และ SPE : Single Point Energy) และผลจากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม (XRDA)

วิธีการ	ความดันบรรยากาศ		การเปลี่ยนโครงสร้าง		ความดันสูง	
	โครงสร้าง	B ₀ (GPa)	ความดัน	ปริมาตรที่ลดลง	โครงสร้าง	B ₀ (GPa)
XRDA	CH	34.01	3.0-4.0 GPa	14 %	<i>Cmcm</i>	57.51
GO	CH	38.04	4.01 GPa	19 %	<i>P4/mmm</i>	51.89
SPE	CH	43.26	3.90 GPa	17 %	<i>Cmcm</i>	52.87

ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ทั้งจากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมและการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธีได้แสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่าทั้งการทดลองและการคำนวณด้วย DFT มีการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันในช่วงประมาณ 3 ถึง 4 GPa และโครงสร้างที่สองที่เกิดขึ้นมีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับ และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างแบบ NaCl ทั้งนี้อาจสรุปได้ว่าผลการคำนวณด้วย DFT สอดคล้องและสามารถสนับสนุนผลการทดลองโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมได้เป็นอย่างดี

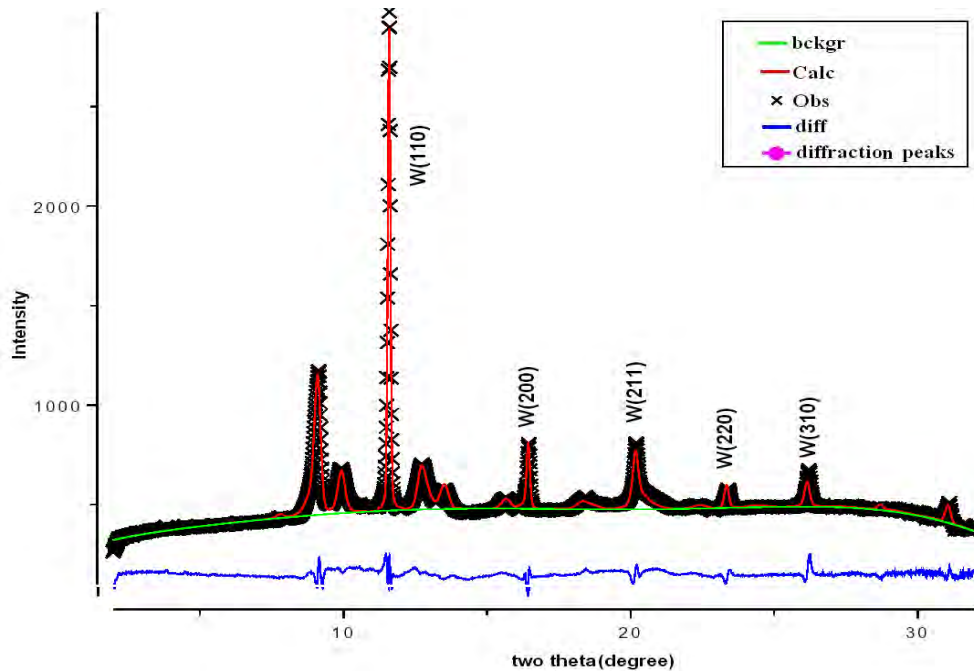
การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง



รูปที่ 4.32 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดัน 18.65 GPa ถึงความดัน 25.97 GPa

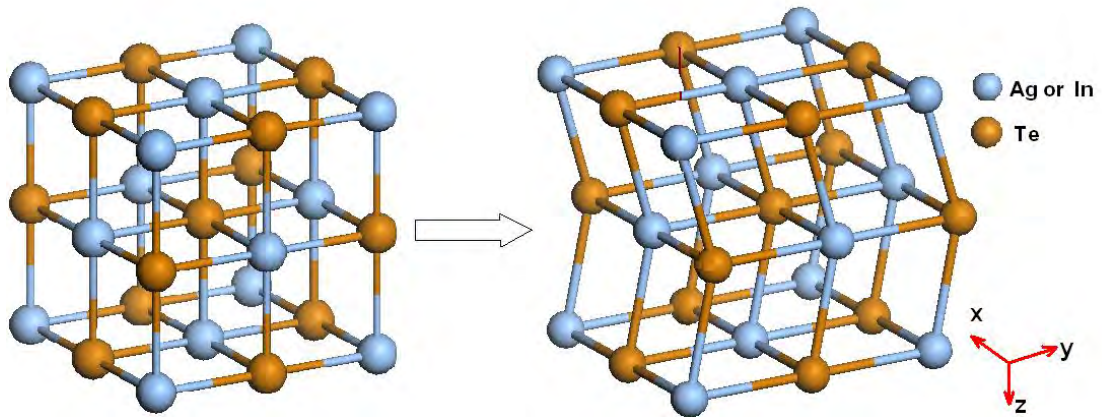
จากรูปที่ 4.32 พบว่าที่ความดัน 18.65 GPa โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ยังเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ที่มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น ทั้งนี้ที่ความดันดังกล่าวพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนของทั้งสองสแตนซึ่งทำหน้าที่เป็นวงแหวน gasket ใน DAC โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ CsCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 3.099 \text{ \AA}$ รวมมาด้วย เมื่อความดันถึง 21.70 GPa จะพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (+) แต่จนกระทั่งความดันถึง 25.97 GPa พบว่าแถบการเลี้ยวเบนเดิมยังคงปรากฏร่วมกับแถบการเลี้ยวเบนใหม่ซึ่งหมายความว่า อาจจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างเดิมเท่านั้น ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ เช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง สารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ไปเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ โดยการบิดของระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010]

จากการระบุโครงสร้างของ AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโปรแกรม DICVOL04 พบว่าโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.724 \text{ \AA}$ $b = 5.621 \text{ \AA}$ และ $c = 5.548 \text{ \AA}$ สามารถระบุกับแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์จากการทดลองได้ดี จึงทำให้มีความเป็นไปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองในสาร AgInTe_2 จะมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของสาร CuInSe_2



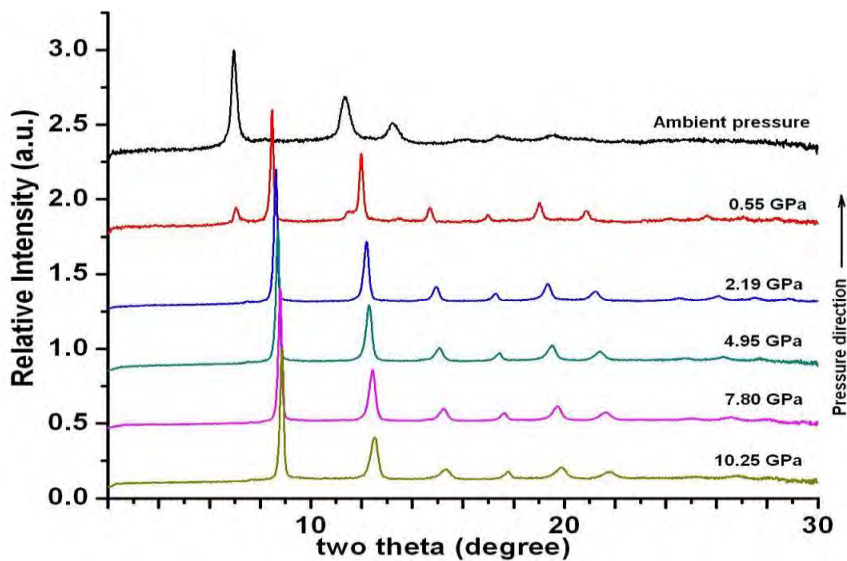
รูปที่ 4.33 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ของสาร AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ และโครงสร้างผลึกของทั้งสองสแตน

จากรูปที่ 4.33 พบว่าที่ความดัน 21.70 GPa โครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm* มีค่าพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.674$ และอะตอมของ Te เป็น $v = 0.185$ และมีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.563 \text{ \AA}$ $b = 5.744 \text{ \AA}$ และ $c = 5.581 \text{ \AA}$ ร่วมกับทั้งสแตนที่มีโครงสร้างแบบ CsCl สามารถอธิบายได้ดีกับผลการทดลอง โดยพิจารณาจากแถบผลต่างระหว่างผลการทดลองและการคำนวณที่ค่อนข้างน้อย และผลการปรับเทียบมีค่า $R_{wp} = 3.25 \%$ และค่า $R_p = 2.41 \%$ จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองในสาร AgInTe_2 เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa โดยเปลี่ยนโครงสร้างด้วยการบิดไปของอะตอมในระนาบ(002) ในทิศทาง [010] ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับสาร CuInSe_2 ทั้งนี้หมู่สมมาตรของสาร AgInTe_2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน ซึ่งบ่งบอกตำแหน่งอะตอมของสาร โดยการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองของสาร AgInTe_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.34



รูปที่ 4.34 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองของสาร AgInTe_2 โดยมีการเลื่อนระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010] โดยหมู่สมมาตรยังคงเป็น *Cmcm*

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



รูปที่ 4.35 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการลดความดัน จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากรูปที่ 4.35 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่มีตำแหน่งอะตอมแบบ NaCl ยังคงเสถียร จนกระทั่งถึงความดัน 0.55 GPa พบว่าเริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* กลับไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.441 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ในกระบวนการลดความดันมีค่าแตกต่างจากกระบวนการเพิ่มความดัน

จากกระบวนการเพิ่มความดันพบว่าโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ มีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น โดยระบุว่าเป็นโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์สามารถเป็นโครงสร้างกึ่งเสถียรได้ที่ความดันบรรยากาศ ไม่ได้เกิดจากความไม่บริสุทธิ์ของตัวอย่างสาร AgInTe₂ แต่อย่างใด ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งและกระบวนการลดความดันสามารถยืนยันได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏเป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จริง เพราะในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งพบว่าทั้งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* และในกระบวนการลดความดันพบว่าเมื่อลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศแล้ว โครงสร้างที่ปรากฏขึ้นที่ความดันบรรยากาศมีเพียงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เท่านั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าสาร AgInTe₂ ที่นำมาทำการทดลองเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์ ทั้งนี้โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดขึ้นจากกระบวนการปลูกผลึกนั่นเอง

บทที่ 5 สรุปผลการศึกษา

การคำนวณแบบ “แอ็บ อินนิโท” สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันสูงได้ โดยจากการคำนวณโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจากโครงสร้าง fcc เปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับศักย์ของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทัลปีของโครงสร้าง β -tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักย์ของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเทียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักย์ของ PBE ฟังก์ชันนอล ไม่สอดคล้องกับการทดลองเมื่อพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพบว่า โลหะสตรอนเทียมยังคงรักษาสภาพความเป็นโลหะ แม้จะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดันสูง นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนและสภาพสะท้อนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (400-700 nm) โดยพิจารณาในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa พบว่าเราควรจะเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทา ทึบแสง และผิวควรมีลักษณะที่มีมันวาว ทั้งนี้ในช่วงความดัน 0 ถึง 40 GPa โลหะสตรอนเทียมมีการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงสุด ที่ความดัน 27 GPa โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 และ 700 nm มีค่าเท่ากับ 155500 และ 134550 หน่วย ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจำนวนอะตอมข้างเคียงพบว่า จำนวนอะตอมข้างเคียงในโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันสูงมีค่าลดลง คือ มีจำนวนอะตอมข้างเคียงเป็น 12, 8 และ 6 สำหรับโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ β - tin ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนทางโคจรของอิเล็กตรอนจาก s-orbital ไปสู่ d-orbital นั้นเอง

สำหรับการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าที่ความดันบรรยากาศ AgInTe_2 มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.515 \text{ \AA}$ มีค่า $u = 0.24 \text{ \AA}$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้พบว่ามีโครงสร้างร่วมเป็นโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้มีการรายงานไว้แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจนถึง 4.14 GPa พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ ที่มีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.75$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.25$ ซึ่งพารามิเตอร์ภายในดังกล่าวทำให้โครงสร้างแบบ $Cmcm$ มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ทั้งนี้เนื่องจากผลการทดลองในช่วงการเพิ่มความดันไม่สามารถระบุความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ชัดเจน จึงอาจสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเริ่มเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 3 – 4 GPa และในการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้มีปริมาตรลดลง 14 % และการเปลี่ยนโครงสร้างสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

ในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการคำนวณด้วย DFT ในสาร AgInTe_2 โดยแบ่งตามการจำลองโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง ได้เป็น 2 วิธีดังนี้

1. การคำนวณด้วยวิธี Geometry Optimization
2. การคำนวณด้วยวิธี Single Point Energy

โดย 2 วิธีดังกล่าวใช้ ultrasolf pseudopotential และฟังก์ชัน GGA- PBE โดยผลการคำนวณทั้งสองวิธีได้แสดงในตารางที่ 5.1

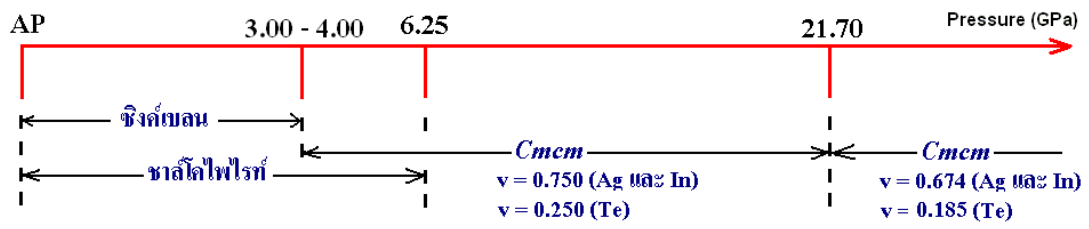
ตารางที่ 5.1 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี

(GO : Geometry Optimization และ SPE : Single Point Energy)

วิธีการ	ความดันบรรยากาศ		การเปลี่ยนโครงสร้าง		ความดันสูง	
	โครงสร้าง	B_0 (GPa)	ความดัน	ปริมาตรที่ลดลง	โครงสร้าง	B_0 (GPa)
GO	CH	38.04	4.01 GPa	19 %	P4/ <i>mmm</i>	51.89
SE	CH	43.26	3.90 GPa	17 %	<i>Cmcm</i>	52.87

จากตารางที่ 5.1 พบว่าความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง มีค่าอยู่ในช่วงความดันประมาณ 3 – 4 GPa ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ทั้งนี้ ทั้งโครงสร้าง ตำแหน่งของอะตอม ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และปริมาตรที่ลดลงในการเปลี่ยนโครงสร้าง มีค่าใกล้เคียงและสอดคล้องกับผลการทดลองเช่นกัน จึงสรุปได้ว่าการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี สามารถจำลองธรรมชาติของการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ภายใต้อุณหภูมิสูงได้ โดยเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาล์โคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกที่มีค่า $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ โดยมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl การเปลี่ยนความดันครั้งที่สองเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวไม่มีการเปลี่ยนหมู่สมมาตร แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน โดยโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm* ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง มีค่าพารามิเตอร์ของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.674$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.185$ ซึ่งทำให้พิจารณาได้ว่า มีการเลื่อนของระนาบ (200) ในทิศทาง [010] ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร CuInSe_2 ภายใต้อุณหภูมิสูง ส่วนการศึกษาสาร AgInTe_2 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาล์โคไพไรท์เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 0.55 GPa และที่ความดันบรรยากาศโครงสร้างผลึกแบบซาล์โคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.441 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซมีค่าต่างไปจากกระบวนการเพิ่มความดัน

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 26 GPa ได้แสดงไว้ในรูปที่ 5.1



รูปที่ 5.1 การเปลี่ยน โครงสร้างของสาร AgInTe_2 จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 26 GPa

เอกสารอ้างอิง

- [1] **T. Bovornratanaraks et al.**, *Phys. Rev. B*, **73**, 144112 (2006)
- [2] D.R. Allan, R.J. Nelmes, M.I. McMahon, S.A. Belmonte and **T. Bovornratanaraks**, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 236 (1998)
- [3] M.I. McMahon, **T. Bovornratanaraks**, D.R. Allan, S.A. Belmonte and R.J. Nelmes, *Phys. Rev. B*, **61**, 3135 (2000)
- [4] H.W. Shock, *Appl. Surf. Science*, **92**, 606 (1996)
- [5] **T. Bovornratanaraks et al.**, *J. Phys: Condens Matter*, **22** 355801(2010)
- [6] **T. Bovornratanaraks et al.**, *J. Phys Conf. Ser.* **215** 012008 (2010)
- [7] F.P.A. Fabbiani et al. *Chem Commun.*, 3004 (2003)
- [8] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65 (1983)
- [9] R.J. Hemley, N.W. Ashcroft, *Physics Today* , 26-32, August 1998
- [10] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Phys. Rev. B*, **47**, 8337 (1993)
- [11] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen and K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1197 (1999)
- [12] S.T. Weir, A.C. Mitchell and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1860 (1996)
- [13] B. Vasvari, A.O.E. Animalu and V. Heine, *Phys. Rev. Rev.*, **154**, 535 (1967)
- [14] H.L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1798 (1982)
- [15] H.L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **31**, 1909 (1985)
- [16] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen and D.L. Novikov, *Nature*, **408**, 184 (2000)
- [17] U. Schwarz, A. Grechnik, K. Syassen, I. Lao and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4085 (1999)
- [18] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland and K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2711 (1998)
- [19] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon and S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4081 (1999)
- [20] F.P.A. Fabbiani et al. *Cryst. Eng. Comm* **6**(82), 504-511 (2004)
- [21] Born, M. and Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)* 84 (1927) : 457.
- [22] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. *Mineola*, New York (1996).
- [23] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 136 (1964) : 864.
- [24] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) : A1133.

- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) : 1045.
- [26] Perdew, J.P., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1991) : 6671.
- [27] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many0electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (10) (1981) : 5048.
- [28] . J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77, (1996) : 3865.
- [29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integration, *Physical Review B* 13 (1976) : 5188.
- [30] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review B* 71 (1947) : 809.
- [31] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) : 2717.
- [32] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, and J. Rebizant, Behavior of Actinide Dioxides Under Pressure: UO_2 and ThO_2 , *Physical Review B* 70 (2004) : 014113.
- [33] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 202.

บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

The effect of morphology and confinement on the high-pressure phase transition in ZnO nanostructure

Komsilp Kotmool, Thiti Bovornratanaraks, Sudip Chakraborty, and Rajeev Ahuja

Citation: [Journal of Applied Physics](#) **117**, 114309 (2015); doi: 10.1063/1.4915113

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4915113>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/11?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[Tunable electronic properties of ZnO nanowires and nanotubes under a transverse electric field](#)

J. Appl. Phys. **113**, 034301 (2013); 10.1063/1.4775767

[A comparative density functional study of the high-pressure phases of solid ZnX, CdX, and HgX \(X = S, Se, and Te\): Trends and relativistic effects](#)

J. Chem. Phys. **137**, 034705 (2012); 10.1063/1.4730300

[Radially dependent effective piezoelectric coefficient and enhanced piezoelectric potential due to geometrical stress confinement in ZnO nanowires/nanotubes](#)

Appl. Phys. Lett. **101**, 013104 (2012); 10.1063/1.4731779

[Indirect optical transition due to surface band bending in ZnO nanotubes](#)

J. Appl. Phys. **108**, 103513 (2010); 10.1063/1.3511345

[Geometry dependent current-voltage characteristics of ZnO nanostructures: A combined nonequilibrium Green's function and density functional theory study](#)

Appl. Phys. Lett. **95**, 192101 (2009); 10.1063/1.3259657



AIP | Journal of Applied Physics

Meet The New Deputy Editors

	Christian Brosseau		Laurie McNeil		Simon Phillpot
---	---------------------------	---	----------------------	---	-----------------------

The effect of morphology and confinement on the high-pressure phase transition in ZnO nanostructure

Komsilp Kotmool,¹ Thiti Bovornratanaraks,^{1,a)} Sudip Chakraborty,² and Rajeev Ahuja^{2,3}

¹Center of Excellence in Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, University of Uppsala, Box 530, SE 75121 Uppsala, Sweden

³Applied Materials Physics, Department of Materials and Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden

(Received 7 November 2014; accepted 5 March 2015; published online 20 March 2015)

The transition pressure (P_t) of the B4-to-B1 phase transformation of zinc oxide nanoparticle (n-ZnO) structures was investigated in terms of their size and morphology. Nanorods, nanopencils, nanopyramids, nanowires, and nanotubes of the B4 phase in various sizes were directly built up by accounting for the atomic basis of the core and surface regions. The previously proposed transformation path was performed for constructing shapes and sizes compatible with B1 phases. Using systematic density functional theory, the surfaces were cleaved from the optimized crystal structures at different pressures in both the B4 and B1 phases. A method for calculating the surface energy at different pressures is proposed using an asymmetric slab model. Using the proposed model, the transition pressure of n-ZnO structures was found to significantly depend on their morphology and size, which is in good agreement with the available experimental reports.

© 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4915113>]

I. INTRODUCTION

The evolution of nanoscale materials, which is the decrement of the system size to lower their dimensions, has become a center of attraction due to their vivid and unique properties that are influenced by their intrinsic nanoscale size. Many recent studies have confirmed a change in the high-pressure parameters, such as the transition pressure, with nanoscale effect and that this can affect the stability of the crystal structure. The wide spread applications of useful metal oxide materials at the nanoscale, such as zinc oxide nanoparticles (n-ZnO), have attracted significant attention from both the scientific and industrial communities.¹ The well known phase transformation of wurtzite (B4) to rocksalt (B1) occurs at a pressure of around 9.0–10.0 GPa,^{2–4} but the sensitive deviation of the transition pressure (P_t) of the ZnO nanocrystals from their bulk form has never been extensively investigated. An increase in the P_t of ZnO nanocrystals with decreasing system size has been reported in earlier works,^{3–5} but in contrast a proportional decrease in the P_t of ZnO nanocrystals with decreasing particle size was found,⁶ which strengthened the obvious influence of the system size effect. The surface energy of the rounding facets can contribute to this change. Unfortunately, it is relatively difficult to identify the rounding facets for spherical or aggregate shaped nanocrystals. However, certain morphologies of n-ZnO consisting of nanorods (NRs), nanowires (NWs), and nanotubes (NTs) have been evaluated for their P_t by angle-dispersive X-ray diffraction (ADXRD), energy-dispersive XRD (EDXRD), and photoluminescence under high pressure (Table II),

revealing a slightly higher P_t compared to the bulk material.^{7–11} A theoretical study recently predicted the transition pressure of ZnO NWs of various diameters;¹² but the results were in contrast with the experimental reports⁷ in which the predicted transition pressure of the NWs decreased with reducing diameter size. Moreover, molecular dynamics (MD) simulation revealed that the facets were dependent on the transformation pressure from B4 to B1 in the ZnO nanocrystals.¹³ However, the effect of the surface energy was not incorporated in these studies. The recent report of the high pressure phase transition in ZnO NRs¹⁴ showed remarkably different results compared to the experimental reports for both the deviation of the P_t from bulk ZnO and the possibility of co-existing B4 and B1 phases in the studied pressure range. However, the study was insufficient to be able to confirm and provide a generally reasonable argument for the structural phase transition of n-ZnO. Therefore, the present work is mainly focused on investigating the dependence of the high-pressure phase transition on the different morphologies and sizes of n-ZnO. In addition, a systematic method of calculating the material surface energy under high pressure is proposed.

II. COMPUTATIONAL METHODOLOGY

Throughout this study, the *ab-initio* quantum theory calculation based on density functional theory (DFT) was employed. The CASTEP code,¹⁵ which is based on this formalism, was used to perform all the electronic structure calculations. The thermodynamic stability of the competing phases in the n-ZnO was predicted by comparing the enthalpy at a specific pressure and the stable phase was deduced from the lower enthalpy structure. The P_t of this

^{a)}Electronic mail: thiti.b@chula.ac.th; Also at ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

then corresponds to the common tangential line of the energy-volume curves of the two phases. Calculations were performed using the generalized gradient approximation functional (GGA-PBE)¹⁶ and ultrasoft pseudopotential with the electronic configurations of Zn: $3d^{10}4s^2$, and O: $2s^2p^4$. The cutoff energy (E_{cut}) of the planewave was set to 500 eV and, with the Monkhorst-Pack grid of an approximate $0.035 \text{ 2}\pi/\text{\AA}$ spacing, was tested as to if it satisfied the energy converging criteria. The slab model with a 10 \AA vacuum was also tested for energy convergence with respect to the vacuum thicknesses, and the surface energies of the B4 and B1 phases were determined based on this constant vacuum. In order to simulate the surfaces of ZnO under a high pressure using this slab model, a systematic approach was developed and detailed in this report. First, the surfaces of the bulk B4 or B1 phase, which were optimized by full geometry relaxation at various pressures, were cleaved. An asymmetry slab model was employed to preserve the computational resources. Two bottom atomic layers were fixed to express the core atomic boundary of the nanostructure. To obtain the pressure effect reasonably at the interface with the vacuum region, the atoms at the top layer of the slab were carefully fixed, while the all the other atoms were geometrically relaxed. The proposed method then requires a number of atomic layers to increase the space sufficiently to relax the atoms. Hence, to obtain the appropriate number of atomic layers, they were carefully increased until convergence of the individual surface energy was revealed in order to compare the surface energy of a fully relaxed top layer at high pressure. This method allows the non-deviation of the average volume per formula unit of ZnO at the surfaces to be compared with the core region. Therefore, the relationship between the energy and volume of the n-ZnO structure can easily be given, where the energy of N atoms of the nanostructure can be represented as $E_{nano} = (NE_{bulk} + \sum_i \gamma_i A_i)$, where γ_i and A_i are the surface energy and the surface area of facet i , respectively. The core atomic energy of the nanostructure is represented by E_{bulk} . The surface energy of arbitrary facets can be written

$$\gamma = (E_{slab} - NE_{bulk})/A_{slab}, \quad (1)$$

$$E_{slab} = [E_{slab}^{relax} - (E_{slab}^{unrelax} - NE_{bulk})/2], \quad (2)$$

where E_{slab}^{relax} and $E_{slab}^{unrelax}$ are the total energy of the slab crystal that is relaxed in the proposed method and calculated using the single point energy regime, respectively. Since an asymmetric slab model was employed, this method consumes less computational resources compared to the symmetrical slab method that keeps the middle layers and allows relaxation of two sides of the slab. Therefore, the surface energy and E_{slab} were modified, as shown in Eqs. (1) and (2), where Eq. (1) is the expression for γ of the relaxed side of slab. On the other hand, the two bottom layers are fixed with dangling bonds and, therefore, mathematically terminated by the last two terms in parentheses of Eq. (2). Moreover, the n-ZnO diameter was varied from 5 nm upwards, which is large enough to avoid the contribution of atoms at the edge and corner as well as the size dependence of surface energy, as explicitly reported previously for various nanomaterials.¹⁷⁻¹⁹

The geometry of n-ZnO with a B4 phase that consists of two ancestral types is shown in Fig. 1 (inset). Both the cross sections are hexagonal surrounded by $\{10\bar{1}0\}$ and the longitudinal axis is aligned along $[0001]$. Type I, has an end cap bounded by the polar-surfaces of $\{10\bar{1}\bar{1}\}$, while Type II is terminated by $[0001]$ without a cap. The modified morphologies of type I can be considered to be nanopencils (NPs) and nanopencils (NPys) by varying the length (L) magnitude. Type II (not capped by the hexagonal pyramid) is the shape of a hexagonal NR, and can be the ancestor of NTs, nanotables (NTbs), and NWs by removing the hexagonal core for the first offspring, and changing the length (L) per diameter (d) for the last two kinds.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to perform the electronic structure calculation of the ZnO surface under high pressure, we started using the proposed methodology (fixed-topped layer) at a zero pressure by comparing it with the surface energy obtained from the fully relaxed method, which is a conventional method generally implemented for surface structures at ambient pressure. In the case of (0001) (only the Zn atoms at the top layer were fixed), which is shown in Fig. 1, increasing the number of layers increased the surface energy of the Zn with the two bottom layers being fixed in both the fully relaxed and fixed top layer models. The surface energies of both methods increased with an identical tendency and reached convergence at the seventh calculated layers, with 1% difference in γ between them. This situation supports the validity of our proposed method compared to the conventional one and so it should be reasonable under a high pressure as well when a sufficient number of calculated layers are employed. The surface energies of the other planes at zero pressure were calculated and are shown in Table I. In the case of the B4 phase, the slightly higher γ value obtained using the present method

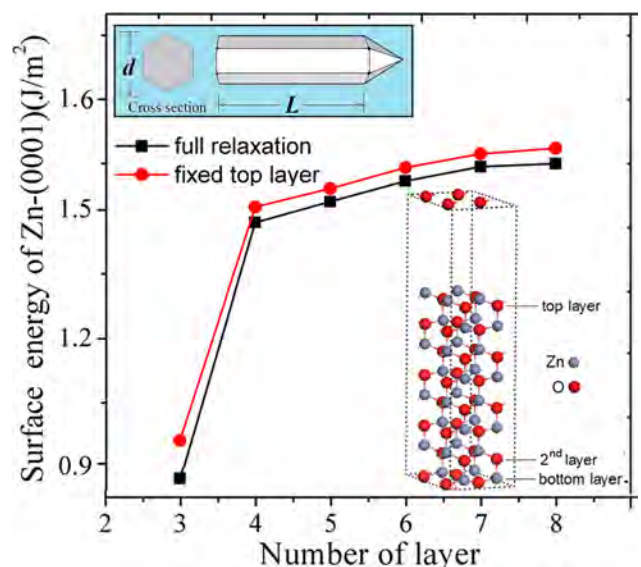


FIG. 1. Comparison of the surface energy at $P=0$ GPa with the number of layers between the fixed-top layer case with the traditional case (fully relaxed). (Inset) The geometry of the cross section and side view of the ancestral n-ZnO.

TABLE I. Surface energies of the B4 and B1 phases of n-ZnO at zero pressure.

Facet	Surface energy, $\gamma_{(hkil)}$ (J/m ²)		
	Fixed-top layer	Full relaxation	Other works
B4 phase			
(10 $\bar{1}$ 0)	0.94(3) ^a	0.90(1)	0.8, ^g 0.9, ^f 1.16, ^c 1.3 ^c
O-(000 $\bar{1}$)	1.50(4) ^a	...	1.7, ^f 1.7, ^g 1.90, ^d 2.0 ^c
Zn-(0001)	1.59(0) ^a	1.57(7)	1.38, ^b 1.7, ^g 1.94, ^d 2.0, ^c 2.2 ^f
O-(10 $\bar{1}\bar{1}$)	2.09(8)
Zn-(10 $\bar{1}\bar{1}$)	2.36(5)	2.25(1)	...
B1 phase			
(100)	0.62(3) ^a	0.61(2)	...
(110)	1.40(6) ^a	1.39(4)	...
O-(111)	3.45(1)
Zn-(111)	3.60(3)	3.60(0)	...

^aResults from Ref. 14.^{b-g}Results from Refs. 20 to 25.

was still comparable with the fully relaxed method, and was within the range of other previous reports²⁰⁻²⁵ for all the considered surfaces. These evidences clearly support that the proposed method can be performed for the evaluation of γ of n-ZnO at a high pressure. In the B1 phase, the proposed method also gave higher γ values, as in the B4 phase, and so indicated that the proposed method could also be employed for evaluation of the surfaces of the B1 phase.

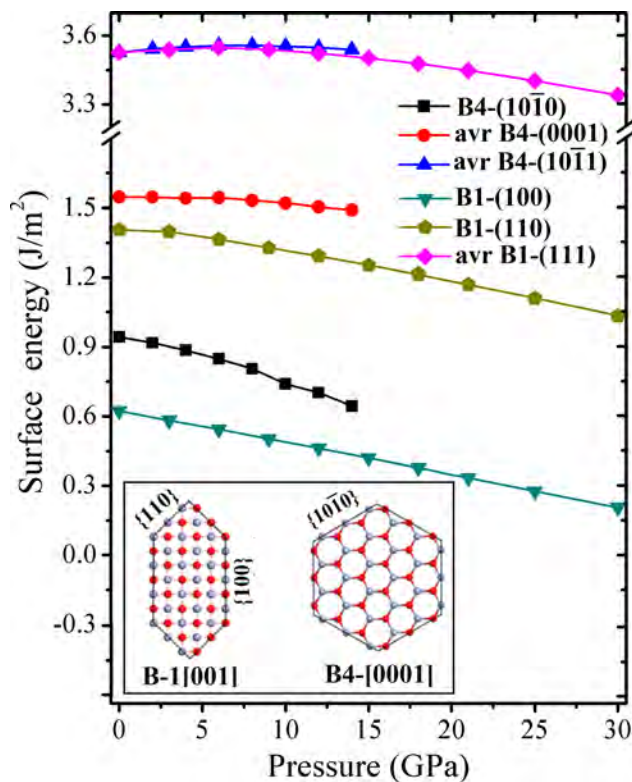


FIG. 2. Surface energies of the B4 and B1 phases of n-ZnO versus the pressure. The values of B4-{0001} and B4-{10 $\bar{1}$ 0}, B1-{100} and B1-{110} were taken from Ref. 14. (Inset) Cross section of the NPs of the B4 and B1 phases of the n-ZnO, which correspond to the atomic-transformation path. The color balls of blue and red denote the Zn and O atoms, respectively.

The γ values of the B4 and B1 phases of n-ZnO were computationally determined from ambient pressure up to 14 GPa and 30 GPa, respectively. The electronic structure calculations in this pressure range were consistently derived along with the fitting parameters using the Birch-Murnaghan equation of state,²⁶ and were previously confirmed by the

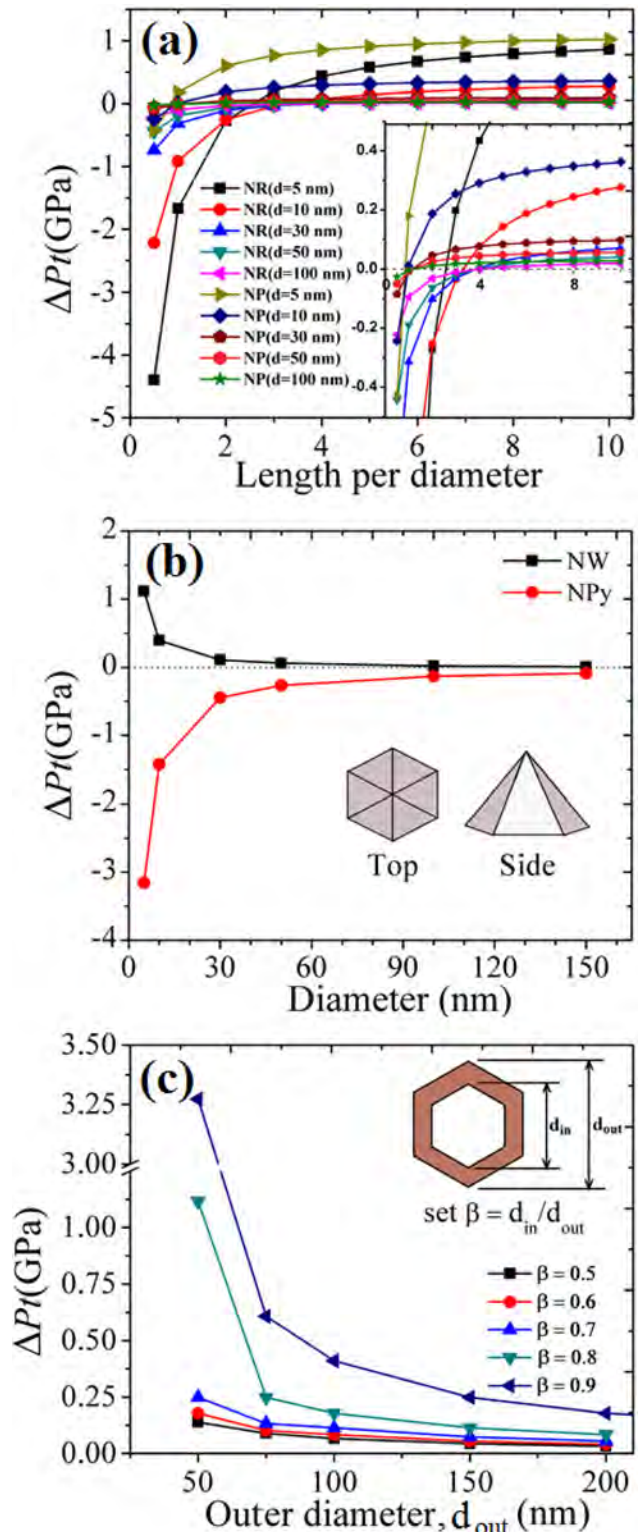


FIG. 3. Relationship between the relative transition pressure ($\Delta P_t = P_t(\text{nano}) - P_t(\text{bulk})$) versus the size of the n-ZnO with (a) NR and NP, (b) NW and Npy, and (c) NT (different outer diameters) morphologies.

bulk size calculation. The tendencies of γ values of all calculated surfaces are shown in Fig. 2, where the tendency of γ for non-polar surfaces obviously contradicts the case for polar surfaces. The γ values are dramatically decreased with the increasing pressure for the non-polar surfaces but they are gradually reduced for the polar surfaces. In order to understand this phenomenon, a surface energy of material at $P=0$ GPa can be assumed that it is mainly dominated by dangling bonds of the relaxed surface atoms. For bulk materials under compression, their internal energy increased and their volume decreased. Therefore, it is reasonable to assume that the tendency of the γ value for a surface under compression would be the result of the combination of two different and opposing effects: the reduction of γ by conservation of the dangling bonds and the increase of γ from the decreasing surface area. Even though the results in this work did not quantitatively weigh both effects. However, one could imply the more influential effect which significantly contributes to the tendencies of γ values especially in non-polar surfaces. In polar surfaces, another effect influencing the gradually decreasing of γ values with the increasing pressure would be introduced which is the electrical polarity between Zn and O-terminated surfaces. This would be strengthened at high pressure because of the reduction of slab thickness. As a result, the γ values of polar surfaces are increasing under compression. Moreover, all the calculated polar surfaces, and in particular, the relaxed bilayer of B4- $\{0001\}$, were unreconstructed by relaxation. This was in good agreement with the previously reported calculations^{21,25} in which they were the most contracted at the outer bilayer at 43% and 34% for the O and Zn-terminated surfaces, respectively. This may imply a stabilizing mechanism of these polar surfaces by charge transfer, as previously suggested.^{21,25}

The cross-sections of the B4 and B1 phases of all the different n-ZnO morphologies are shown in the inset of Fig. 2. The lowest transformation path barrier of ZnO proposed previously²⁷ was used to construct the high pressure B1 phase, which is surrounded by two and four surfaces of $\{100\}$ and $\{110\}$, respectively. This was also confirmed using MD simulation.¹³ These allow us to construct a B4 and its compatible B1 nanostructure by combining the atomic

basis at the core region and rounding the facets. Consequently, the energy and volume per formula unit of n-ZnO could be generated directly for calculating the transition pressure. In this calculation, the P_t of bulk was calculated to be 10.97 GPa, which is in good agreement with previous experimental values.²⁻⁴

According to our method, the P_t of various sizes and morphologies of n-ZnO can be directly calculated from the energy and volume profiles of the B4 and B1 phases to find their identical enthalpies at those pressures. The relationship between the relative transition pressure (ΔP_t) and the size of the nanostructures is shown in Fig. 3. In the case of NRs and NPs, the calculations revealed that at an L/d ratio of 0.5 the system seemed to adopt a hexagonal NTb structure for the NRs, and with additionally hexagonal NPy or bullet-like structures for the NPs. All the transition pressures were lower than those of the bulk ZnO and especially at $d=5$ nm, when the ΔP_t values were around -4.5 and -0.4 GPa for NRs and NPs, respectively. The ΔP_t of NRs, which the majority of the atomic surface of the B4 phase is occupied by on the surface of $\{0001\}$, is much higher than another. According to the transformation path, the surface of B4- $\{0001\}$ would transform to B1- $\{001\}$, which is a non-polar surface of the B1 phase with a much lower surface energy (0.62 J/m²) than that of the B4- $\{0001\}$ phase (1.50 – 1.59 J/m²). This indicates that those surface atoms could be the easiest path of inducing a high-pressure phase transition from the B4 to the B1 phase. However, the P_t s of both phases increased with an increasing diameter and length, and finally equalled the P_t of the bulk ZnO at an L/d ratio of around 1–5 (inset, Fig. 3(a)). At an L/d ratio of 10, the transition pressures of the NRs and NPs were higher than those in the bulk ZnO, and this could be also explained in a similar manner as above. The increasing number of surface atoms at the most stable surface $\{10\bar{1}0\}$ of the B4 phase could enhance the P_t . The six facets of B4- $\{10\bar{1}0\}$ would transform to two and four facets of $\{100\}$ and $\{110\}$, respectively. In addition, the P_t of the NRs and NPs were also close to each other at an L/d ratio of 10, because this led to a smaller difference in the pyramidal cap at the end of the NPs and the flat side of Zn- $\{0001\}$ in the NRs. The cases when the L/d ratio was 100, the

TABLE II. Comparison of the ΔP_t s from selected points in this work and from the available experimental and theoretical results in the literature. Each ΔP_t is relative to the $P_t(\text{bulk})$ value reported in the same reference, except those denoted by ‡ that used $P_t(\text{bulk})=9.5$ GPa.

Morphology	Gain size (nm)	ΔP_t (GPa)	Method	Reference
Nanorod	10 (L/d = 8)	1.0	EDXRD	11
	150 (L/d = 80)	1.0	EDXRD	11
	10 (L/d = 8)	0.3	DFT with presented method	This work
	5 (L/d = 10)	1.0	DFT with presented method	This work
Nanowire	d = 50–100	4.2‡	ADXRD	7
	d = 100	2.5‡	Photoluminescence	8
	NA	-3.3 to -1.3	DFT with supercell method	12
	5	1.2	DFT with presented method	This work
Nanotube	10	0.4	DFT with presented method	This work
	$d_{\text{out}}-d_{\text{in}}=100$	1.5‡	Photoluminescence	9
	d = 10–70	1.0‡	EDXRD	10
	$d_{\text{out}}=50$ ($\beta=0.8$)	0.6	DFT with presented method	This work
	$d_{\text{out}}=75$ ($\beta=0.9$)	1.5	DFT with presented method	This work

NRs (or NPs) corresponded to NWs, and when the L/d ratio was 0, the NPs corresponded to hexagonal NPys, which are shown in Fig. 3(b)). The P_t of the NWs was higher than the bulk ZnO by around 1.2 GPa for $d=5$ nm, and its relative value with the bulk ZnO (ΔP_t) converged to zero with increasing diameter. On the other hand, for the NPys, which is the cap of the B4 phase, their six facets of $\{10\bar{1}1\}$ transformed to the two facets of $\{101\}$ and four facets of $\{111\}$ of the B1 phase. The P_t of NPys was lower than the bulk ZnO by around 3.2 and 1.5 GPa for $d=5$ and 10 nm, respectively. These are extremely interesting, especially for NPys in which further experimental work is required for clarification because they have P_t values that largely deviate from the bulk ZnO and in the opposite tendency from the other n-ZnO structures. In Fig. 3(c), the case of NTs are shown where $L \gg d$ and the ratio of the inner and outer diameter ($\beta = d_{in}/d_{out}$) was varied from 0.5 to 0.9. The NTs were investigated over a diameter range of 50 to 200 nm. The calculated P_t values were clearly higher than the NWs with the same diameter. This is not surprising because the number of surface atoms at the B4- $\{10\bar{1}0\}$ were increasing with the additional inner diameter of the NTs. Consequently, this strongly supports that the surface atoms at B4- $\{10\bar{1}0\}$ could be a main cause driving the enhancement of the transition pressure in these ZnO nanostructures.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, the proposed method for calculating the surface energy of materials at a high pressure based on a systematic DFT revealed the B4-to-B1 phase transition of n-ZnO in relation to the P_t and their shapes and sizes. The findings revealed that the nanoscale phase transitions driven by surface energy differences were the main cause of the P_t deviation of the n-ZnO from the bulk ZnO. The transition from the six facets of B4- $\{10\bar{1}0\}$ to the two and four facets of $\{100\}$ and $\{110\}$, respectively, enhanced the value of P_t . On the other hand, it decreased in the transition of B4- $\{0001\}$ to B1- $\{001\}$. This can explain the increased P_t in NWs,^{7,8} NTs,^{9,10} and NRs.¹¹ Comparison of our results with other experimental and theoretical results is shown in Table II. Moreover, this finding also predicted the reduction of P_t with decreasing size of n-ZnO in NTs and NPys. Thus, the proposed method provided theoretical explanations and highlights the usefulness of the morphology and size dependence of the P_t in n-ZnO.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to the Thailand Research Fund for financial support through the RGJ-Ph.D. Program (Grant No. PHD/0277/2552), and to the 90th Year Chulalongkorn Scholarship. T.B. acknowledges TRF

(RSA5580014), NRCT and Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (REF) of Chulalongkorn University (CU) (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), REF, CU, through the Energy Materials Physics Research Group. This work was partially supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand (WCU-016-FW-57), Office of the Higher Education Commission. S.C. and R.A. would like to acknowledge the Carl Tryggers Stiftelse for Vetenskaplig Forskning (CTS), Swedish Research Council (VR) and Swedish Energy Agency for financial support.

¹X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, T. Zhai, H. Zeng, X. Xu, M. Liao, and D. Golberg, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **34**, 190 (2009).

²S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).

³R. S. Kumar, A. L. Cornelius, and M. F. Nicol, *Curr. Appl. Phys.* **7**, 135 (2007).

⁴J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward, and D. Frost, *Europhys. Lett.* **50**, 48 (2000).

⁵J. Z. Jiang, *J. Mater. Sci.* **39**, 5103 (2004).

⁶A. Duzynska, R. Hrubik, V. Drozd, H. Teisseyre, W. Paszkowicz, A. Reszka, A. Kaminska, S. Saxena, J. D. Fidelus, J. Grabis, C. J. Monty, and A. Suchocki, *High Press. Res.* **32**, 354 (2012).

⁷Z. Dong, K. K. Zhuravlev, S. A. Morin, L. Li, S. Jin, and Y. Song, *J. Phys. Chem. C* **116**, 2102 (2012).

⁸W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 153117 (2005).

⁹S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, C. S. Xu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 133127 (2006).

¹⁰D. Hou, Y. Ma, C. Gao, J. Chaudhuri, R. G. Lee, and H. Yang, *J. Appl. Phys.* **105**, 104317 (2009).

¹¹X. Wu, Z. Wu, L. Guo, C. Liu, J. Liu, X. Li, and H. Xu, *Solid State Commun.* **135**, 780 (2005).

¹²Z. Gao, Y. Gu, and Y. Zhang, *J. Nanomater.* **2010**, 462032.

¹³X. Dong, F. Liu, Y. Xie, W. Shi, X. Ye, and J. Z. Jiang, *Comput. Mater. Sci.* **65**, 450 (2012).

¹⁴K. Kotmool, T. Bovornrattanarak, and R. Ahuja, *Integ. Ferroelectr.* **156**, 122 (2014).

¹⁵M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condensed Matter* **14**, 2717 (2002).

¹⁶J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992); J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).

¹⁷G. Ouyang, X. Tan, and G. W. Yang, *Phys. Rev. B* **74**, 195408 (2006).

¹⁸G. Ouyang, X. L. Li, X. Tan, and G. W. Yang, *Phys. Rev. B* **76**, 193406 (2007).

¹⁹G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang, *Chem. Rev.* **109**, 4221 (2009).

²⁰H. Meskine and P. A. Mulheran, *Phys. Rev. B* **84**, 165430 (2011).

²¹A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and M. N. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).

²²Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, and Z. Hongtao, *J. Semicond.* **31**, 082001 (2000).

²³N. L. Marana, V. M. Longo, E. Longo, J. B. L. Martins, and J. R. Sambrano, *J. Phys. Chem. A* **112**, 8958 (2008).

²⁴U. Diebold, L. V. Koplitzb, and O. Dulub, *Appl. Surf. Sci.* **237**, 336 (2004).

²⁵B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev. B* **67**, 035403 (2003).

²⁶F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).

²⁷S. Limpijumnonng and S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* **70**, 054104 (2004).



Phase stability and elastic properties of CuGaSe₂ under high pressure



Prayoonsak Pluengphon^{a,*}, Thiti Bovornratanaraks^{b,c}

^a Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University, Samutprakarn 10540, Thailand

^b Extreme Conditions Physics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^c TheEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 April 2015

Received in revised form

24 May 2015

Accepted 27 May 2015

Communicated by A.H. MacDonald

Available online 11 June 2015

Keywords:

A. CuGaSe₂

C. Phase stability

D. Elastic properties

D. High pressure

ABSTRACT

We report stability of high pressure phases and elastic properties in CuGaSe₂, especially in cubic and orthorhombic phases. The distorted structures from *Fm* $\bar{3}$ *m* and *Cmcm* consist of *Pmmn*, *P21/m*, *Amm2* and *P4/mmm* were observed. Cu and Ga sites in *Fm* $\bar{3}$ *m* and *Cmcm* can distinguish in the lower symmetry space groups which are *P4/mmm* and *Amm2*, respectively. The enthalpy differences of an interested structure are compared in the pressure range 0–100 GPa. The phonon dispersion relation of CuGaSe₂ was studied, and found that the *P4/mmm* and *Amm2* space groups give stability of phonon vibration modes. Moreover, we observe chemical bonds and elastic properties of CuGaSe₂ at high-pressure conditions. Elastic constants indicate mechanical stability of CuGaSe₂ in *P4/mmm* and *Amm2* phases. Although CuGaSe₂ has become nonsemiconductor material in the *P4/mmm* and *Amm2* phases, the strong of covalent bonds and sharing electrons are still increased by high pressure effect.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, one major problem of the world is an energy crisis, and solar energy is a vivid choice of solutions. The efficiencies of solar cells highly depend on the physical and optical properties of semiconducting materials in multilayer structures. The I–III–VI₂ ternary compounds, such as CuInSe₂ (CIS) and CuGaSe₂ (CGS), have recently emerged as a very promising material for photo-voltaic solar-energy application [1–4]. Under the conditions of high-pressure and temperature, many semiconductors and their alloys undergo a solid-solid transition from a disordered to an ordered structure because the different constituent atoms tend to occupy special sites in the lattice [5,6]. The high-pressure effect is a powerful modern tool for changing structures and properties of material because bond lengths and lattice parameters in unit cell were changed by the external forces. At ambient pressure (0 GPa), a stable structure of CuAlSe₂, CuInSe₂ and CuGaSe₂ is a chalcopyrite phase with space group *I* $\bar{4}$ 2*d*. By using energy dispersive x-rays diffraction (XRD) with synchrotron radiation and Merill–Basset diamond anvil cell, Tinoco et al. [7,8] found that the 1st phase transition from chalcopyrite phase to NaCl-like cubic phase (*Fm* $\bar{3}$ *m*) in CuInSe₂ occurs at 7.6 GPa, in which the volume reduction at transition point is about 10%. Gonzalez and Rincon [9] studied the optical absorption and phase transitions in Cu–III–VI₂ compound under hydrostatic pressure up to 20 GPa. They found that the *I* $\bar{4}$ 2*d* → *Fm* $\bar{3}$ *m* phase transition of CuGaSe₂ occurs at

13.6 GPa. Later, Bovornratanaraks et al. [10] studied structures of CuInSe₂ up to 53 GPa using angle-dispersive x-ray powder diffraction techniques. The XRD result suggested that the *Fm* $\bar{3}$ *m* space group is completely transformed to the *Cmcm* phase at 43.9 GPa. The experiments suggested the atomic positions of cations (I–III) in *Fm* $\bar{3}$ *m* and *Cmcm* are the same atomic positions. *Ab initio* calculations [11,12] compared the free energies of space groups (*I* $\bar{4}$ 2*d*, *Fm* $\bar{3}$ *m* and *Cmcm*) from the experiments suggestion. The enthalpy comparisons showed that the order of phase transitions both CuInSe₂ and CuGaSe₂ are *I* $\bar{4}$ 2*d* → *Fm* $\bar{3}$ *m* → *Cmcm*. They suggested that the high pressure phases of CIS and CGS are non-semiconductor phases because band gaps in *Fm* $\bar{3}$ *m* and *Cmcm* are vanished by high pressure effect.

In previous works, band structures, density of states and free energies comparisons of CuGaSe₂ under high pressure were intensively studied. However, stability of phases, lattice vibration modes, chemical bonds and elastic properties are still incomplete. In this work, the phase stability of CuGaSe₂ under high pressure has been studied using the *ab initio* method which based on density functional theory (DFT). The distorted structures obtained from *Fm* $\bar{3}$ *m* and *Cmcm* consist of *Pmmn*, *P21/m*, *Amm2* and *P4/mmm* are analyzed. Mechanical stability of high-pressure phases was investigated by elastic parameters. Type of bonding in CGS was introduced by studying the electron density difference.

2. Calculation details

In this work, *ab initio* calculations were performed using self-consistent field method (SCF) as implemented in Cambridge Serial

* Corresponding author.

E-mail address: prayoonsak@gmail.com (P. Pluengphon).

Total Energy Package (CASTEP) code [13,14]. In SCF loops, the ground state properties of a unit cell are obtained from the solution of Kohn–Sham equations. The generalized-gradient approximation (GGA) functional of Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [15,16] was adopted for the exchange–correlation term in Kohn–Sham equations. The ultrasoft pseudopotentials [17] were used, and the cutoff energy which is the maximum energy of plane wave basis set was set to 500 eV for all calculations. Monkhorst–Pack grid sizes [18] for SCF calculations are $5 \times 5 \times 6$ for chalcopyrite phase, $6 \times 6 \times 6$ for cubic and orthorhombic structures. The condition of k point is $1/k \approx 0.035$. The Brodyden–Fletcher–Goldfarb–Shanno (BFGS) [19] minimization scheme was used in geometry optimization for each volume. Forces and pressure tensors on geometry optimized structures were controlled by Hellmann–Feynman theorem [20]. The BFGS optimization was considered to be completed when the total energy difference was less than 5×10^{-7} eV/atom, Hellman–Feynman forces were less than 0.01 eV/Å, the maximum ionic displacement within 0.0005 Å, and all of the stress components within 0.02 GPa. The minimum free energies at 0 K of high-pressure structures were considered from the enthalpy differences, which the enthalpy in each structure obtained from the relation $H=E+PV$. Phonon dispersion calculations were observed using a finite displacement method [21] with super cell size $3 \times 3 \times 3$. The elastic constants, the average isotropic bulk modulus (B) and shear modulus (G) obtained from Voigt–Reuss–Hill (VRH) method [22,23] which bases on the single crystal elastic constants.

3. Results and discussion

For analyzing the crystal structures of CuGaSe₂ obtained from the CASTEP code, the optimized structures from GGA-PBE and LDA-CAPZ are compared to the previous studies in Table 1. It was found that lattice parameters and volume cells calculated from GGA-PBE functional are larger than the parameters from experiment, while the LDA results are lower than experiment and GGA-PBE. Bulk modulus at 0 GPa (B_0) can be obtained from fitting equation of states of energy (E) and volume (V). The bulk modulus from DFT calculations depend on using the correlation functional and equation of state. The calculated result from LDA-PW by fitting

Table 1
Comparison of lattice parameters ($a=b$ and c) and bulk modulus at 0 GPa (B_0) in chalcopyrite structure of CuGaSe₂ with previous studies.

a (Å)	c (Å)	c/a	B_0 (GPa)	Method	Ref.
5.628	11.157	1.982	64.0	GGA-PBE (in CASTEP)	This work
5.498	10.937	1.989	58.0	LDA-CAPZ (in CASTEP)	This work
5.435	10.712	1.971	84.5	LDA-PW	[3]
5.681	11.209	1.973	57.7	GGA-PBE (in VASP)	[12]
5.542	10.840	1.957	57.84	FP-LAPW+LDA	[24]
5.544	10.717	1.933	79.97	FP-LMTO+LDA	[25]
5.596	11.003	1.966	71	Experiment	[26]

Table 2
The atomic positions of Cu, Ga and Se in $\bar{I}42d$, $P4/mmm$, $Amm2$, $P21/m$ and $Pmmn$ space groups at 0, 40 and 80 GPa, angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ (except in $Amm2$ at 80 GPa $\gamma = 85.2^\circ$).

Space group	Cu site	Ga site	Se site	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$H-H_{P4/mmm}$ (eV)
$\bar{I}42d$ at 0 GPa	(0,0,0)	(0,0,0.5)	(0.244,0.25,0.125)	5.628	5.628	11.157	–1.100
$P4/mmm$ at 40 GPa	(0,0,0.5)	(0.5,0.5,0)	(0,0,0)	3.418	3.418	4.782	0.000
$P21/m$ at 40 GPa	(0.25,0.25,0)	(0.25,0.75,0.50)	(0.75,0.25,0)	4.840	4.840	4.767	–0.020
$Pmmn$ at 40 GPa	(0,0,0.900)	(0,0.5,0.371)	(0,0,0.441)	4.444	4.748	5.233	0.067
$Amm2$ at 40 GPa	(0.5,0,0.258)	(0,0,0.740)	(0,0,0.243)	4.779	4.835	4.837	–0.002
$Amm2$ at 80 GPa	(0.5,0,0.369)	(0,0,0.629)	(0,0,0.168)	3.383	3.383	4.217	–0.200

to a third-order Vinet equation of state [3] is 84.5 GPa, while the FP-LMTO+LDA result fitting from Birch equation of state [25] is 79.97 GPa, and GGA-PBE (in VASP) result fitting from Murnaghan equation of state in Ref. [12] is 57.7 GPa. The present results fitting to the third order of Birch–Murnaghan equation of state are 64.0 (GGA-PBE) and 58.0 GPa (LDA). We think that the different bulk modulus from available calculations is due to the varying of the fitting equation of states. We select the GGA-PBE functional for calculations the high-pressure structures because it gave the better lattice parameters and bulk modulus than LDA, when compare with the experiment [26]. Atomic coordinates at 0 GPa of Cu, Ga and Se are (0, 0, 0), (0, 0, 0.5) and (0.244, 0.25, 0.125), respectively. In previous experiments [7–10], it has been suggested that $Fm\bar{3}m$ and $Cmcm$ structures are the thermodynamically stable phases of CuInSe₂ and CuGaSe₂ beyond the ambient phase ($\bar{I}42d$), and atomic positions of Cu and Ga are not distinguish both $Fm\bar{3}m$ and $Cmcm$. In this calculation, we imposed the lower symmetry space groups on $Fm\bar{3}m$ and $Cmcm$ structures which the Cu and Ga atomic positions are distinguish, so that it can be optimized by geometry optimization. The impose symmetry obtained from $Fm\bar{3}m$ is $P4/mmm$, while $Amm2$ is the impose symmetry of $Cmcm$. We observed another 2 structures which are $P21/m$ and $Pmmn$. The atomic positions of Cu, Ga and Se sites in $\bar{I}42d$, $P4/mmm$, $Amm2$, $P21/m$ and $Pmmn$ are shown in Table 2. The enthalpy differences in all structures at 0 K are compared with $P4/mmm$ as shown in Fig. 1. We found that the high pressure structures of in CuGaSe₂, which gave the minimum free energies, are $\bar{I}42d$ at 0–12 GPa, $P21/m$ at 12–52 GPa and $Amm2$ at 52–100 GPa, respectively. Structures of $\bar{I}42d$, $P4/mmm$, $P21/m$ and $Amm2$ are shown in Fig. 2(a), (b), (c) and (d), respectively. Although $P21/m$ gave the minimum enthalpy in the pressure range of 12–52 GPa, we found that atomic positions in the $P21/m$ and $Amm2$ are approached to the $P4/mmm$ space groups as shown in Fig. 2(b). The enthalpy differences (12–52 GPa) of $P21/m$ and $Amm2$ compared with $P4/mmm$ are lower than 0.03 eV. This value occurred because the symmetry of $P4/mmm$ is higher than $P21/m$ and $Amm2$. And then, we observe the phonon dispersions of $\bar{I}42d$ (0 GPa), $P4/mmm$ (30 GPa) and $Amm2$ (80 GPa) as shown in Fig. 3. The phonon dispersions show all positive vibration modes in $\bar{I}42d$ at 0 GPa, $P4/mmm$ at 30 GPa and $Amm2$ at 80 GPa. Therefore, we can conclude that the stable phase of CuGaSe₂ (12–52 GPa) which has the higher symmetry than $P21/m$ is $P4/mmm$. The $P4/mmm$ space group obtained from $Fm\bar{3}m$ that can distinguish Cu and In sites in the primitive cell. These results confirm the experiments and calculations studies [10–12], but we can distinguish the Cu and Ga sites in $Fm\bar{3}m$ and $Cmcm$ to the $P4/mmm$ and $Amm2$, respectively. At the transition pressure 52 GPa ($P4/mmm$ to $Amm2$), the equilibrium point in cubic phase ($P4/mmm$) was pressed, and changed to orthorhombic space group ($Amm2$) as shown in Fig. 2(c). The Cu–Se planes shift from Ga–Se planes that same as the CIS [11] and CIGS [27] phase transitions. The phonon density of states (PDOS) in $\bar{I}42d$ (0 GPa), (30 GPa) and $Amm2$ (80 GPa) were compared in Fig. 3(d). Peak of PDOS at 8.5 THz ($\bar{I}42d$ 0 GPa) shift to 9.5 THz ($P4/mmm$ 30 GPa) and 11.2 THz ($Amm2$ 80 GPa). The maximum frequencies and peaks

of PDOS are extended under pressure increasing. This indicates the hardening of phonon vibration modes under high pressure.

From the optimized structures, the elastic constants (C_{ij}) can be calculated from a stress–strain method. Elastic constants of solids can provide the resistance of material in each direction due to the effect from external forces. The elastic properties of a material are essential to understand the chemical bond in material because type of bond relates with the hardness, stress and strain of material. A study of elastic properties in each stable structure is significant to understand the mechanical properties of CuGaSe₂ under high pressure. We compare the elastic properties at 0 GPa with previous works [3,25] as shown in Table 3. C_{11} , C_{12} and C_{13} from GGA-PBE are lower than other calculations, while C_{33} , C_{44} and C_{66} are in good agreement. However, B_0 obtained from GGA-PBE in this work is 64 GPa, while the experiment [26] reported as 71 GPa. The elastic stiffness tensor of $I\bar{4}2d$ at 0 GPa is satisfy the conditions of $C_{11}, C_{33}, C_{44}, C_{66} > 0, C_{11} > |C_{12}|, C_{11}C_{33} > C_{13}^2, (C_{11} + C_{12})C_{33} > 2C_{13}^2$, which are Born stability criteria in chalcopyrite

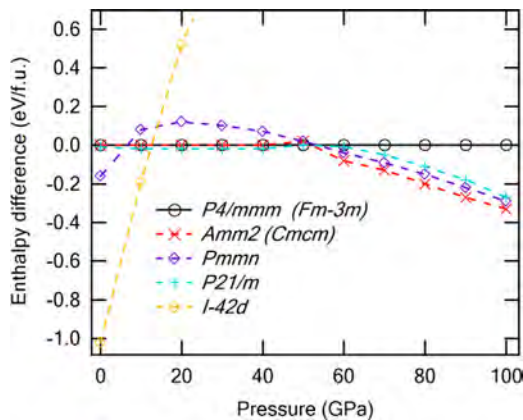


Fig. 1. The enthalpy differences at 0 K (compared with $P4/mmm$) of the possible space groups in CuGaSe₂ under pressure.

lattice [3,12]. Moreover, the elastic parameters in Table 3 satisfy Born stability criteria in all structures [23,28]. These indicate that the structures of CuGaSe₂ are mechanically stable phases under high pressure. Under high-pressure, we can see that C_{11} is more sensitive with pressure increasing than C_{12} and C_{44} because C_{11} indicates the elasticity in length while C_{12} and C_{44} relate with shear constant and elasticity in shape. From elastic constants, bulk modulus (B) and shear modulus (G) of polycrystalline can be obtained from VRH approximation. The critical B/G ratio of 1.75 separates type of ductile (> 1.75) and brittle (< 1.75) materials, which was introduced by Pugh [29]. However, Frantsevich et al. [30] suggested another critical ratio of $B/G=2.67$. The B/G ratios in Table 3 indicate that CGS in $P4/mmm$ and $Amm2$ are ductile material. The bulk modulus, and elastic constant and B/G ratio calculated from VRH method were widely used to classify type of phase in compounds such as MgCu₂ [31], HgGa₂Se₄ [32], CdGa₂Se₄ [33], HgGa₂Se₄ [34] and HgGa₂S₄ [35]. Bulk modulus, C_{11} , and B/G ratio of CuGaSe₂ increase under high-pressure which related with the defect-chalcopyrite compounds (HgGa₂Se₄ and HgGa₂S₄) [32,35].

In addition, we also analyze the electron density difference as shown in Fig. 4. There are strong covalent bonds of Cu–Se and In–Se, and the red zone shows the sharing electrons which highly increase in $Amm2$. The blue zone shows that the electron density at Cu sites are decreased when compare with an isolated Cu atom. This indicates that the sharing electrons in chemical bonding mainly transform from Cu sites. The previous work [12] showed that band gap of CuGaSe₂ is vanished as the first phase transition ($I\bar{4}2d \rightarrow Fm\bar{3}m$), which band structures reported in Ref. [12]. Although CuGaSe₂ became nonsemiconductor in II and III phases, the strong of covalent bonds are increasing by high-pressure effect.

4. Conclusions

Ab initio calculations based on DFT were performed for studying phase stability and mechanical properties of CGS at high

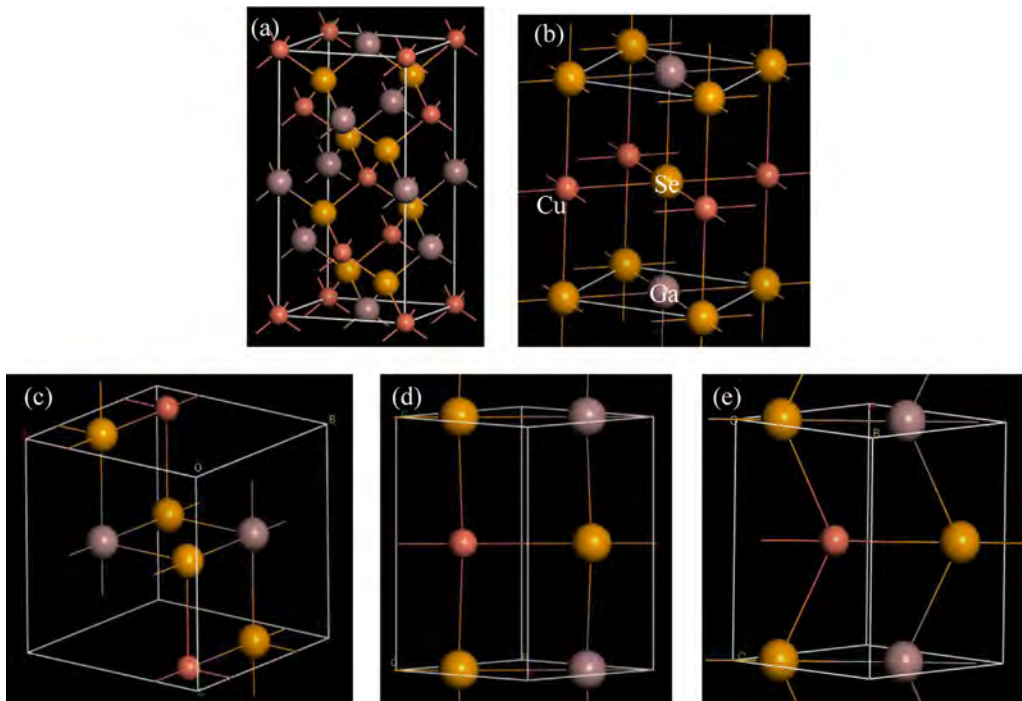


Fig. 2. Comparisons the optimized structures of CuGaSe₂ at high pressures. (a) $I\bar{4}2d$ at 0 GPa, (b) $P4/mmm$ at 40 GPa, (c) $P21/m$ at 40 GPa, (d) $Amm2$ at 40 GPa and (e) $Amm2$ at 80 GPa.

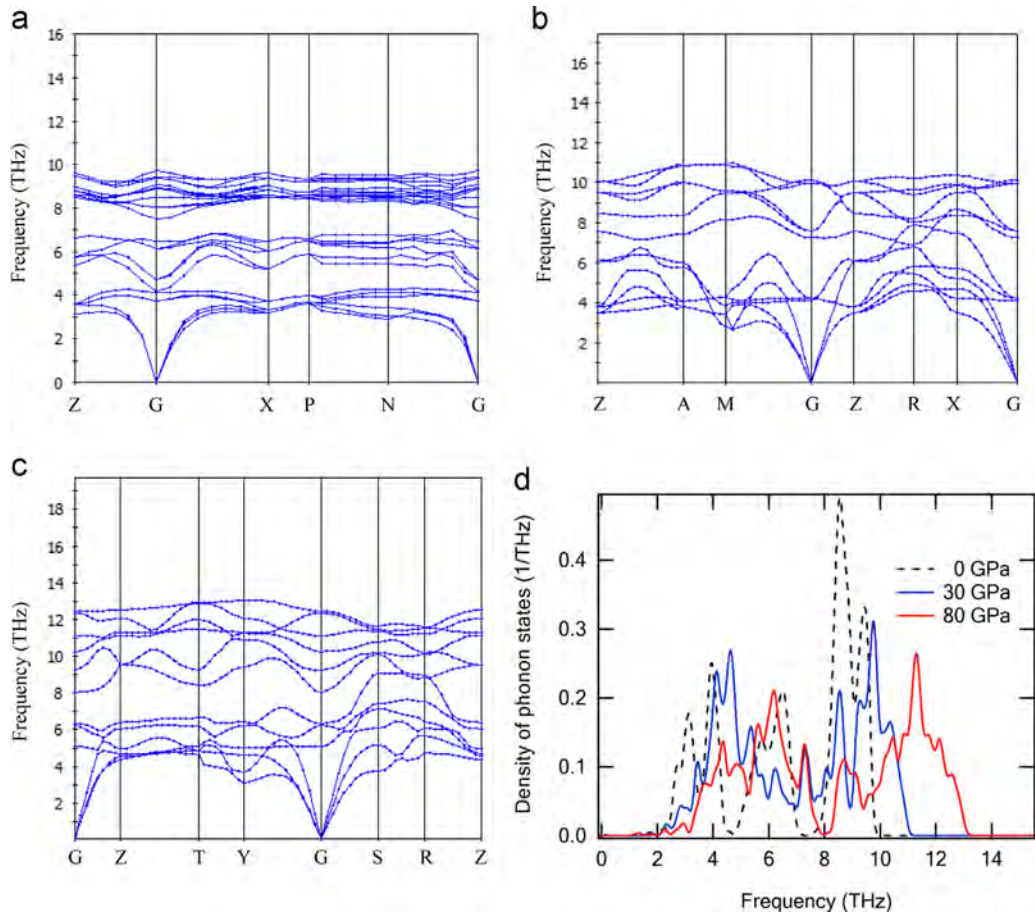


Fig. 3. Phonon dispersion and density of states of CuGaSe₂ under high pressure (a) $\bar{I}42d$ at 0 GPa, (b) $P4/mmm$ at 30 GPa, (c) $Amm2$ at 80 GPa and (d) phonon density of states.

Table 3

Elastic parameters in a unit GPa of CuGaSe₂ in the phases of $\bar{I}42d$ (0 GPa), $P4/mmm$ (30, 40 and 50 GPa) and $Amm2$ (60, 80 and 100 GPa).

Phase	P (GPa)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	B	G	B/G	Ref.
$\bar{I}42d$	0	86	52	49	49	86	108	47	47	41	64	33	1.94	This work
		112.2	66.4	68.1	68.1	112.2	113	48.4	48.4	48.5	84.5	–	–	[3]
		105.65	63.29	63.03	63.03	105.65	106.03	47.38	47.38	46.69	62.79	26.95	2.33	[25]
$P4/mmm$	30	290	202	114	114	290	416	46	46	133	206	72	2.86	This work
	40	332	244	120	120	332	514	45	45	157	238	80	2.98	
	50	399	303	126	126	399	609	44	44	183	279	88	3.17	
$Amm2$	60	415	158	341	171	625	435	53	87	85	312	83	3.76	This work
	80	504	167	391	172	766	446	38	95	89	352	88	4.00	
	100	638	170	493	259	894	584	11	128	95	440	83	5.30	

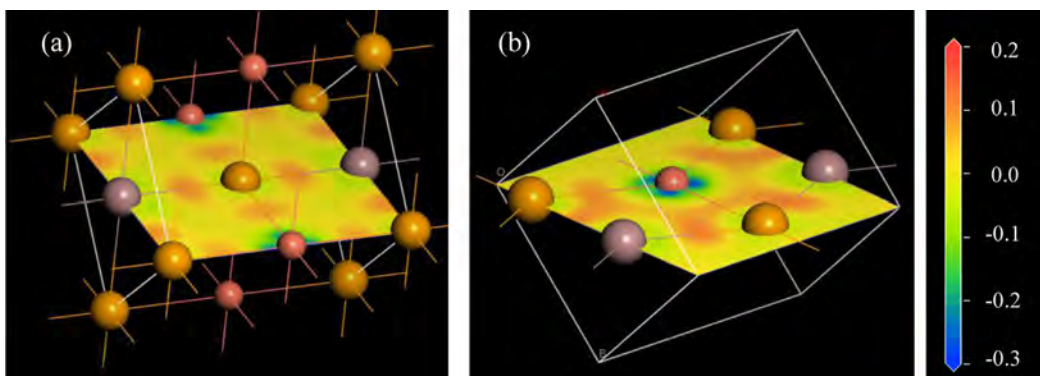


Fig. 4. Electron density difference of (a) $P4/mmm$ at 30 GPa and (b) $Amm2$ at 80 GPa. (For interpretation of the references to color in this figure, the reader is referred to the web version of this article.)

pressure. It was found that the impose symmetry obtained from $Fm\bar{3}m$ is $P4/mmm$, while $Amm2$ is the impose symmetry of $Cmcm$. Cu and Ga sites in a CGS unit cell can distinguish in the $P4/mmm$ and $Cmcm$. The phonon dispersions show all positive vibration modes in $P4/mmm$ at 30 GPa and $Amm2$ at 80 GPa. In $P4/mmm$ – $Cmcm$ phase transition, the Cu–Se planes shift from Ga–Se planes that same as the CIS and CIGS phase transitions. The maximum frequencies and peaks of PDOS are extended under pressure increasing, which indicate the hardening of phonon vibration modes under high pressure. In elastic parameters, the mechanical stability of the CuGaSe₂ structures are satisfy the elastic constants conditions [23,28], which indicate that the high pressure structures of CuGaSe₂ are mechanically stable phases. The B/G ratios in table II indicate that CGS in $P4/mmm$ and $Amm2$ are ductile material. In addition, the chemical bond was analyzed by the contour plot of the density difference. The sharing electrons in chemical bonding mainly transform from Cu sites. The strong of covalent bonds in CGS are increasing by high-pressure effect.

Acknowledgments

P. Pluengphon would like to thank the financial support from Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University. T. Bovornratanaraks acknowledges financial support from Asahi Glass Foundation, National Research Council of Thailand and Thailand Research Fund Contract number DBG5280002. Computing facilities are supported by The National Research University Project of CHE and the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (FW657B).

References

- [1] M. Turowski, G. Margaritondo, M.K. Kelly, R.D. Tomlinson, Phys. Rev. B 31 (1985) 1022.
- [2] C. Persson, Y. Zhao, S. Lany, A. Zunger, Phys. Rev. B 72 (2005) 035211.
- [3] C. Parlak, R. Eryigit, Phys. Rev. B 73 (2006) 245217.
- [4] F.Y. Liu, J. Yang, J.L. Zhou, Y.Q. Lai, M. Jia, J. Li, Y.X. Liu, Thin Solid Films 520 (2012) 2781.
- [5] A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 50 (1987) 164.
- [6] C. Rincon, Phys. Rev. B 45 (1992) 12716.
- [7] T. Tinoco, A. Polian, D. Gomez, J.P. Itie, Phys. Status Solidi (b) 198 (1996) 433.
- [8] T. Tinoco, J.P. Itié, A. Polian, A.S. Miguel, E. Moya, P. Grima, J. Gonzalez, F. Gonzalez, J. Phys. IV 4 (1994) C9.
- [9] J. Gonzalez, C. Rincon, J. Phys. Chem. Solids 51 (1990) 1093.
- [10] T. Bovornratanaraks, V. Saengsuwan, K. Yoodee, M.I. McMahon, C. Hejny, D. Ruffolo, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 355801.
- [11] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, K. Yoodee, D. Ruffolo, U. Pinsook, Solid State Commun. 152 (2012) 775.
- [12] H. Xue, F. Tang, W. Lu, Y. Feng, Z. Wang, Y. Wang, Comput. Mater. Sci. 67 (2013) 21.
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [14] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [15] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [17] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [18] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [19] B.G. Pfrommer, M. Cote, S.G. Louie, M.L. Cohen, J. Comput. Phys. 131 (1997) 233.
- [20] R.P. Feynman, Phys. Rev. 56 (4) (1939) 340.
- [21] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, S. Baroni, Phys. Rev. B 43 (1991) 7231.
- [22] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [23] G.V. Sinko, N.A. Smirnov, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 6989.
- [24] M. Belhadj, A. Tadjer, B. Abbar, Z. Bousahla, B. Bouhafs, H. Aourag, Phys. Status Solidi (b) 241 (2004) 2516.
- [25] T. Bouguetaia, B. Abidri, B. Benbahi, et al., Surf. Rev. Lett. 19 (2012) 1250021.
- [26] H. Neumann, Phys. Status Solidi (a) 96 (1986) K121.
- [27] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, U. Pinsook, J. Phys.: Condens. Matter 24 (2012) 095802.
- [28] F. Mouhat, F. Coudert, Phys. Rev. B 90 (2014) 224104.
- [29] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1953) 833.
- [30] I.N. Frantsevich, F.F. Voronov, S.A. Bokuta, Elastic Constants and Elastic Moduli for Metals and Insulators Handbook, Naukova Dumka, Kiev (1983) 60–180.
- [31] Y. Liu, W. Hu, D. Li, X. Zeng, C. Xu, X. Yang, Intermetallics 31 (2012) 257.
- [32] O. Gomis, R. Vilaplana, F.J. Manjon, et al., J. Appl. Phys. 113 (2013) 073510.
- [33] S.H. Ma, Z.Y. Jiao, X.Z. Zhang, J. Mater. Sci. 47 (2012) 3849.
- [34] D. Errandonea, Kumar, S. Ravhi, F.J. Manjon, et al., J. Appl. Phys. 104 (2008) 063524.
- [35] O. Gomis, D. Santamaria-Perez, R. Vilaplana, et al., J. Alloy. Compd. 583 (2014) 70.



Ab initio study of structural phase transformations and band gap of chalcopyrite phase in AgInTe₂ under high pressure



K. Kotmool^a, T. Bovornratanaraks^{a,b}, K. Yoodee^{a,b}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

^b TheEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 December 2014

Received in revised form

4 July 2015

Accepted 8 July 2015

Available online 16 July 2015

Keywords:

A. Ternary compound

B. Ab-initio calculation

C. Phase transition

D. High pressure

E. Density functional theory

ABSTRACT

An *ab initio* study of structural phase transformations and band structure under high pressure was performed on a ternary semiconductor, AgInTe₂. Based on DFT within both LDA and GGA exchange-correlation, US-PP, and plane wave basis set, were employed for this work. Transition pressures and calculated parameters with transformation pathway was identified to be; chalcopyrite → cd-B1 → cd-Cmcm, were in good agreement with experiments. We also predicted a higher pressure phase based on supercell with size 2 × 2 × 2 of B2 structure in which all the configuration of cation structures were accounted to compare and clarify its cations-disordered state. The predicted structure probably appeared at around 40 GPa from cd-Cmcm to cd-B2. In the case of band structure calculation, NC-PP in which 4p¹⁰ electrons of In were not treated, was also employed in chalcopyrite at a pressure range of 0–4 GPa to improve a very narrow band gap of US-PP, and this failure will be discussed. Partial density of state (PDOS), and electronic population analysis were also calculated to finely investigate the electronic transition around the Fermi level. Our calculated results were in good agreement with experiments. The direct energy gap (E_g) was linearly proportional to pressure with increasing rate of 46.4 and 44.6 meV/GPa. In addition, at ambient conditions, E_g was equal to 1.02 eV and 0.95 eV for GGA and LDA, respectively. Band structure from all the calculations have shown a higher second band gap (E_g') which could occur due to crystal-field splitting.

© 2015 Published by Elsevier Ltd.

1. Introduction

The chalcopyrite semiconductors (I–III–VI₂, s.g. $I\bar{4}2d$) have received attention due to their applications in a number of optoelectronic devices such as detectors and solar cells [1–3]. The crystal structure of chalcopyrite is analogous with the zinc blende semiconductor (II–VI) which doubles zinc blende with replacement and modification of atomic position of II by I and III in ratio of 1:1. In addition, some physical properties of chalcopyrites and their analogous binaries showed some correlation. In particular, recent implementation on electrical properties and phase transformation under high pressure shows that diamond anvil cell can exist up to several million atmospheres. Similar to those in the same group, AgInTe₂ is one of chalcopyrites which is utilized in a number of industrial applications [4–6] with the direct band gap reported to be 1.02 eV [7]. Our previous study has reported the structural phase transition of AgInTe₂ under pressure up to 26 GPa that is the highest pressure reached experimentally for this material. We found that the structure at high pressure became cations-disordered (cations-disorder will be

represented by cd in this paper), in which cation sites were occupied by both group I and III cations with a 0.5:0.5 occupancy ratio. The transformation pathway of AgInTe₂ was $I\bar{4}2d \rightarrow cd-B1 \rightarrow cd-Cmcm$ and this occurred at pressure around 3–4 GPa and 21.7 GPa, respectively [8,9]. This was identical with other chalcopyrites such as CuInSe₂ and CuGaSe₂. However, so far there have been only few studies of this material both experimentally and theoretically, in particular, the study of band gap under high pressure.

This work aims to investigate the structural phase transitions of AgInTe₂ under high pressure using *ab initio* based on density functional theory. In addition, a new higher pressure phase, cations-disorder of CsCl-like structure (cd-B2) has been predicted. We also carried out electronic band structure, PDOS and population analysis of chalcopyrite under pressure up to 4 GPa to finely investigate the electronic transition around the Fermi level.

2. Calculation details

Ab initio study based on the density functional theory (DFT) within CASTEP code [10] was employed in this work where the meticulous method of electronically structural stability and band

E-mail address: thiti.b@chula.ac.th (T. Bovornratanaraks).

structure of AgInTe_2 under high pressure were performed. In the case of the structural stability calculation, using the standard conventional exchange-correlation functional; local-density approximation (LDA) [11] and Generalized gradient approximation (GGA) [12], ultrasoft pseudopotential (US-PP) with electrons configuration of Ag: $4d^{10}5s^1$, In: $4d^{10}5s^25p^1$ and Te: $5s^25p^4$. The plane wave basis was set as $E_{\text{cut}}=400$ eV and k-points mesh was fixed accurately at $0.035 \ 2\pi/\text{\AA}$ for all the structures which were confirmed by energy convergence technique. The calculated structures of both AgInTe_2 were selected from the experiments and its analogous binary compound [8,13]. For chalcopyrite structure, cell parameters were optimized at each pressure by using BFGS algorithms with force convergence tolerance of 0.01 eV/\AA. For the high pressure phases, the supercell structures were also constructed from $2 \times 2 \times 2$ cells for these cation-disordered structures in which the atomic positions of cations (Ag and In) were randomly selected from the same symmetric operation positions. Lattice parameters were chosen based on previous experimental results [8,9]. The corresponding fraction coordinates were Ag and In: (0.00, 0.00, 0.00) and Te: (0.50, 0.50, 0.50) for cd-B1 structure, and Ag and In: (0.00, 0.67, 0.25) and Te: (0.00, 0.19, 0.25) with $a/c=1.032$ and $b/c=1.013$ for cd-Cmcm phase. For the predicted B2 phase, we also confirmed its cations-disordered state by comparing all possible cation configuration structures whose supercell size was $2 \times 2 \times 2$, where the number of basis of cations were 4 for both Ag and In. Moreover, spin-unpolarised state of all calculated phases were confirmed by including spin-polarised calculation at sampling points through the entire pressure range.

The relationship between the total energy and volume were fitted to the Birch–Murnaghan equation of state [14]. The DFT calculations were treated at absolute zero temperature. Therefore, the more stable phase existing in each pressure range could be determined from the minimum Gibbs free energy which can be written in terms of enthalpy as $G(T=0)=H=E+PV$. In the case of band structure calculation, the energy gap between chalcopyrite phases at the pressure 0 and 4 GPa were performed using both ultrasoft and norm-conserving pseudopotential. However, a more expensive resource of pseudopotential, norm-conserving pseudopotential (NC-PP), with E_{cut} of 800 eV which employed electrons configuration difference with another (Ag: $4s^24p^64d^{10}5s^1$, In: $4d^{10}5s^25p^1$ and Te: $5s^25p^4$), has provided a band gap very close to the experimental results. The full band structure, PDOS, and population analysis were carried out to clarify the electronic transition phenomena of individual electronic state.

3. Results and discussions

3.1. Structural phase transitions

The calculation results of GGA and LDA exchange-correlation functional were fitted to the Birch–Murnaghan equation of state which only a fitting of GGA is shown in Fig. 1. The energy–volume curves have obviously indicated that chalcopyrite was the most stable phase at ambient conditions, and lattice constants and two distortion parameters were compared with available experiments [8,15] as shown in Table 1. Chalcopyrite phase obviously transformed to cd-B1 which was confirmed by considering their commonly mutual tangential line; but the second transition from cd-B1 to cd-Cmcm was difficult to perform in the same way. However, a stable phase can be identified as the one with the minimum enthalpy in a given pressure range. The enthalpy–pressure curves were also reproduced by the Birch–Murnaghan equation of state, which are shown in Fig. 2. Both GGA and LDA results were in agreement with experiments which had reported the transformation pathway to be; $\bar{1}\bar{4}2d \rightarrow \text{cd-B1} \rightarrow \text{cd-Cmcm}$. The transition pressures, lattice constants, bulk moduli and volume reductions of all phases are shown in Table 2., almost of them by using GGA were

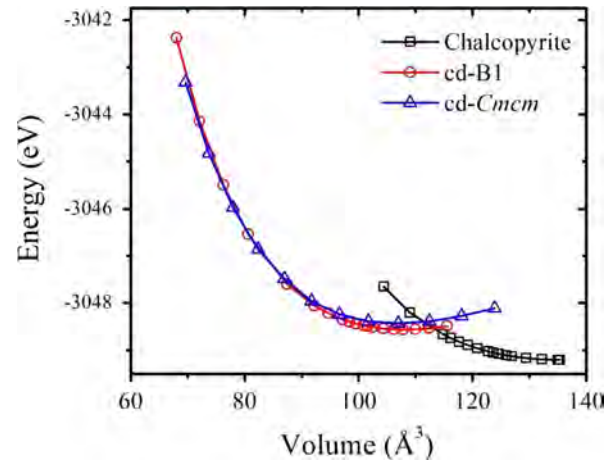


Fig. 1. (Color Online) The energy–volume curves of chalcopyrite, cd-B1, and cd-Cmcm phase obtained by GGA implementation.

Table 1

The comparison between lattice constants, tetragonal distortion, and anion displacement of chalcopyrite phase from experiments and DFT calculations.

	Lattice constants (Å)		μ	η
	a	c		
LDA ^a	6.35	12.63	0.24	1.99
GGA ^a	6.58	12.99	0.24	1.97
Exp ^b	6.39	12.61	0.24	1.97
Exp ^c	6.41	12.56	0.25	1.96

^a This work.

^b Reference [8].

^c Reference [16].

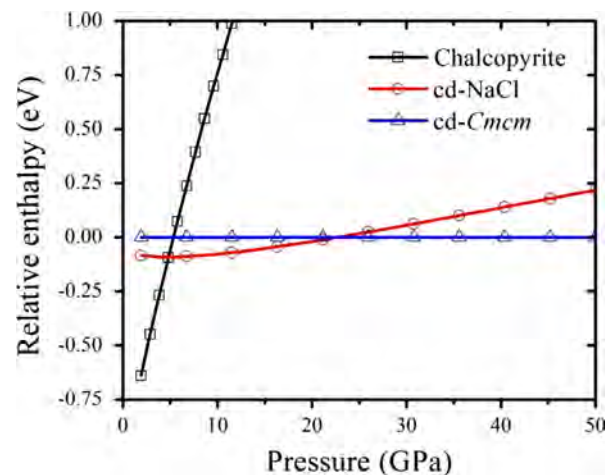


Fig. 2. (Color Online) The relative enthalpy–pressure curves of chalcopyrite, cd-B1, and cd-Cmcm phases which were grounded by enthalpy of cd-Cmcm by using GGA implementation. The intersection point is compatible with a transition pressure.

found to be closer to experiment than in case of LDA, except for the volume of chalcopyrite at ambient conditions which deviated from experiment in Ref. 8 by about 9%.

It was predicted in CdTe by Ahuja et al. that Cmcm phase transforms to B2 phase at 28 GPa [18]. Moreover, B2 phase was also found in PbX (X=S, Se and Te) from both experimental and theoretical studies [17,18] with a transition pathway shown as zincblende \rightarrow NaCl \rightarrow Cmcm \rightarrow CsCl. This work revealed that an existence of B2 phase was expected at pressure around 40 GPa. Furthermore, its cations-disordered state was confirmed by comparing all

possible cation configuration structures within supercell size of $2 \times 2 \times 2$, where the number of basis of cations are 4 for both Ag and In. A list of all the possible configurations of B2 phase is shown in Fig. 3.

Table 2

The comparison between available parameters of ambient and high-pressure phases found from the experiment and those in theories. The lattice constants shown were performed at ambient conditions, 6.25, and 21.70 GPa for chalcopyrite, cd-B1, and cd-Cmcm, respectively.

Phase	Lattice constants(Å)			P_t (GPa)	B_0 (GPa)	$\Delta V/V_0$ (%)
	a	b	c			
CH Exp.	6.39		12.61	–	34.01	–
LDA	6.35		12.63	–	50.84	–
GGA	6.58		12.99	–	37.36	–
B1 exp.	5.87			3–4	57.51	13
LDA	5.72			1.49	77.63	20
GGA	5.85			3.02	63.05	15
Cmcm exp.	5.56	5.74	5.58	21.70	N/A	–
LDA	5.48	5.55	5.39	22.02	69.14	1
GGA	5.59	5.66	5.50	21.65	53.78	1

Firstly, all the configurations were calculated by total energy method at a fixed volume in order to consider and compare their stability. We found that there were four interesting phases consisting of B2(a), B2(c), B2(e) and B2(f) which significantly revealed their lower energy than the other two phases. The four phases were also calculated to obtain the energy–volume relationship by using geometry optimization method with identical setup to the previous phases. The first one, B2(a) became cubical Heusler structure (s.g. $Fm\bar{3}m$), the second and third, B2(c) and B2(e) became tetragonal structure (s.g. $P4/mmm$), and the last one, B2(f) became cubic (s.g. $Pm\bar{3}m$). The relationship between relative enthalpy and pressure of B2 phases is shown in Fig. 4. The B2(f) phase was to have the lowest enthalpy, whereas the highest one was B2(a) which was also the highest symmetry phase with a complete exchange between Ag and In atoms in all three dimensions. However, at 40 GPa, the largest difference enthalpy of B2(a) and B2(f) phases in the order of 0.015 eV/atom was equivalent to thermal energy at 174 K. This finding can be referred to a possibility of appearance of co-existing phase of B2(a), B2(c), B2(e), and B2(f) at room temperature. Therefore, this situation could lead to cation-disordered state of B2, or cd-B2. This could directly be influenced by previous cation-disordered structure; cd-Cmcm could still be transformed to a cation-disorder of B2 structure.

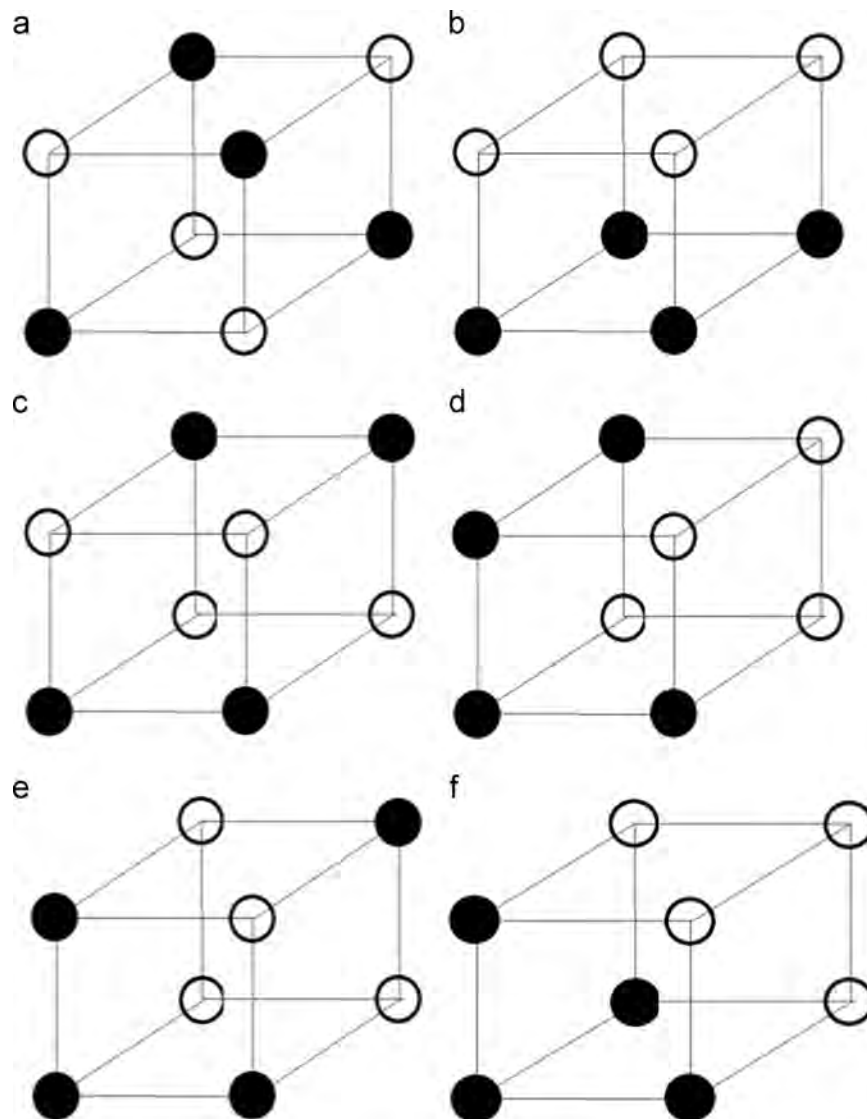


Fig. 3. (Color Online) All configurations of B2 phase within supercell size of $2 \times 2 \times 2$ are depicted. In each cell, only eight cations are present, and each cations is enveloped by eight nearest neighbors of Te [not shown here]. Ag and In are represented by solid and hole circles, respectively.

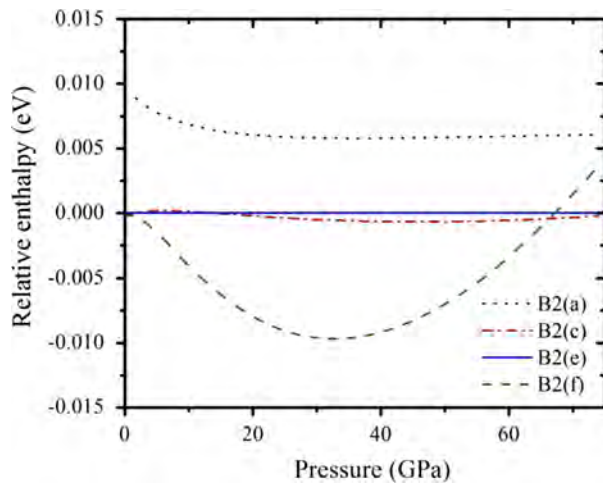


Fig. 4. (Color Online) The relative enthalpy–pressure curves of B2(a), B2(c), B2(e), and B2(f) phases which were grounded by enthalpy of B2(e).

Furthermore, phonon dispersions of the four atomic configurations of B2 were performed by using the finite displacement technique with ultrasoft pseudopotential, shown in Fig. 5. These calculations revealed that a non-minus frequencies phase was B2(a) which also was the highest enthalpy phase, whereas the lower enthalpy phases with minus frequencies were not stable. This evidence supported the cations-disordered state of B2. However, phonon dispersion of B2(a) phase which undergoes a complete exchange of Ag and In atoms in all three dimensions could probably roughly represent vibrational property of the cd-B2. Nevertheless, the existence of cd-B2 was expected at a rather low transition pressure for method of high pressure technique recently. Therefore, this prediction should be proved by the evidence of further experiment.

3.2. Band structure and energy gap of chalcopyrite

Band gap (E_g) of chalcopyrite was carried out based on band structure calculation. In Table 3, E_g at ambient condition obtained by using ultrasoft pseudopotential (US-PP) and norm-conserving pseudopotential (NC-PP) are shown. Both implementations gave a direct band gap with minimum gap at Γ point. In the case of US-PP, E_g was very different from that obtained from the experiment [7]. On the other hand, in the case of NC-PP, E_g has accepted, especially, an experimentally identical E_g of GGA calculation. However, qualities of band structure of both calculations were approximately the same. A calculation by using NC-PP with GGA was shown in Fig. 6. Another direct band gap (E'_g) appeared near the fundamental gap (E_g). This was shown in the inset of Fig. 6 with increasing from E_g by 0.11 and 0.08 for NC-PP and US-PP, respectively. This occurred due to a crystal-field splitting which was directly affected by a different interaction between Ag–Te and In–Te. This result also corresponds with those from the previous experiments [19,20].

In Table 4, electron population, bond length, and bond population for each atomic species of relaxed chalcopyrite structure were calculated by applying US-PP and NC-PP with GGA exchange-correlation functional to clarify the different band gap. We focused on electronic state near the Fermi level. In the case of Ag, calculated result of US-PP and NC-PP were similar and this implied inter-transferring of electron from majority of 5s-state and minority of 4d-state to 5p-state. In addition, this also showed hybridization of 5p-state of Ag with 4d and 5p-states of Te. These similarities were indicated by a small difference of bond population which equals to 0.41 and 0.43 for US-PP and NC-PP, respectively. In contrast, there were some significant difference for the case of In. For US-PP, electron population of 5s and 5p were only almost inter-

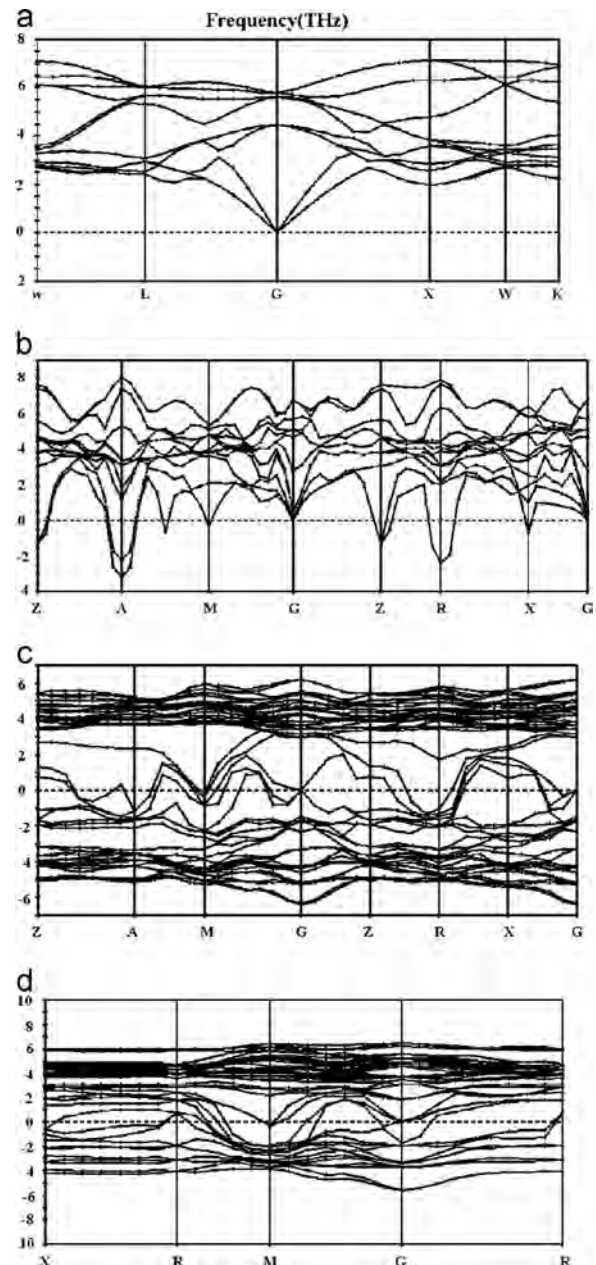


Fig. 5. (Color Online) Phonon dispersion of B2(a), B2(c), B2(e), and B2(f) phases. Unlike the others, B2(a) was revealed to be a possibly stable phase with no minus frequency.

transferring and hence there was only little mixing between the two states which leads to weak bonding with Te. This was confirmed by a small bond population (equals to 0.28), and larger bond length of In–Te. For NC-PP, we found that bond population of In–Te was equal to 0.42 which was close to but slightly smaller than the value of Ag–Te. These results can be explained by un-conserved electron population which could indicate that there were both inter-transferring and hybridization between 5s, 5p of In and 5p of Te. As a consequence, we can conclude that the predicted narrow band gap of US-PP calculation occurred due to the weak bonding of In–Te. Since pure indium is an electrical conductor, the conduction band minimum (CBM) is very close to the valence band maximum (VBM). In fact, a different band gap between two pseudopotentials could appear as evidenced by an existence of peaks of shallow 4d electrons of In at around -14.8 eV for US-PP and -16.0 eV for NC-PP, shown in Fig. 7(a). However, a previous experiment has reported

Table 3
List of band gap at ambient conditions obtained from this work and experiment.

Method	E_g (eV)
LDA with US-PP	0.08
GGA with US-PP	0.09
GGA with NC-PP	1.02
LDA with NC-PP	0.95
Experiment[7]	1.02

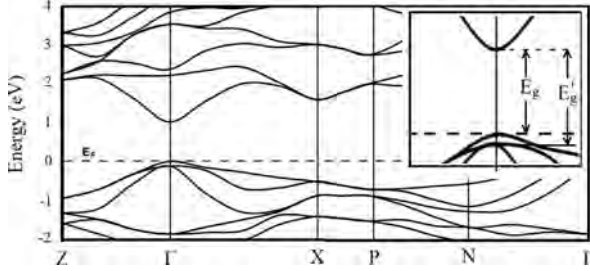


Fig. 6. (Color Online) Band structure of chalcopyrite phase at ambient obtained by applying NC-PP with GGA exchange-correlation. Inset: a splitting of the valence band at the maximum lead to a larger direct band gap which was increased by 0.11 eV.

this value to be -16.9 and -17.7 eV for $4d_{5/2}$ and $4d_{3/2}$, respectively [21]. Although, our results did not take into account the spin-orbit coupling, they could reveal the mean values. In this regard, an experiment with NC-PP has given a more acceptable result than the others have. Those could obviously affect higher energy electron states, which reach the Fermi energy and unoccupied states. Another difference of two total DOS distinctly appeared at around -11 eV; a majority was s of Te and a minority was $4d_{5s}$ of In in which the lower case was US-PP. On the other hand, at -6 eV to Fermi energy, the qualitative of DOS of both pseudopotentials are not much different and the energy levels of obvious nodes are identical. At above the Fermi level, the value of CBM of US-PP was also lower than one. The PDOS of each atomic species using NC-PP with GGA is shown in Fig. 7(b). The finding showed that the VBM was mainly p - d hybridization between Te and Ag, whereas the CBM was mainly of s - p hybridization between In and Te. Not only these differences could imply a more accuracy in the excitation calculations of NC-PP than US-PP that obviously improve the calculated band gap of the chalcopyrite phase, but the findings could provide a better theoretical explanation both quantitative and qualitative of the band structure as well. Therefore, it would be appropriate to clarify and evaluate the band structure of this group of semiconductor before using more time and resource consuming methods such as hybrid functions and perturbation calculations. Moreover, the dependent E_g of chalcopyrite with pressure is shown in Fig. 8. Its DOS near Fermi level as pressure at 0, 2, and 4 GPa were depicted. VBM and CBM increase with increasing pressure and these can be explained by a decreasing bond length, hence stronger bonding of Ag-Te and In-Te. As a result, the increase in E_g of chalcopyrite phase which is pressure-dependent up to 4 GPa, were compatibly fitted with the linear tendency as shown in the inset of Fig. 8. At ambient conditions, band gap were 1.02 eV and 0.95 eV with increasing rate of 46.4 and 44.6 meV/GPa for GGA and LDA, respectively.

In addition, DFT+ U and spin-orbit coupling (SOC) were implemented to investigate other effects in narrow band gap by using ultrasoft pseudopotential. For DFT+ U , U -values of d -states for both Ag and In were treated and varied up to 10 eV. At $U=4$ eV, it has been found that the energy of d -state in In was approximately -16 eV which was identical to the one obtained from norm-conserving pseudopotential as previously discussed. Therefore, the

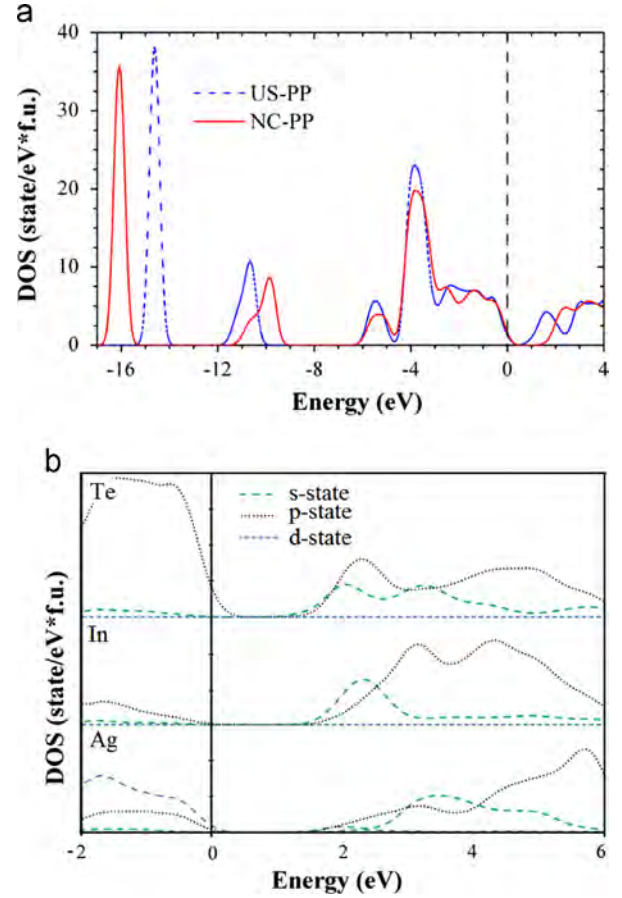


Fig. 7. (Color Online) (a) DOS of chalcopyrite at ambient conditions which were performed by using NC-PP (solid line) and US-PP (dotted line). (b) PDOS of chalcopyrite at ambient conditions using NC-PP.

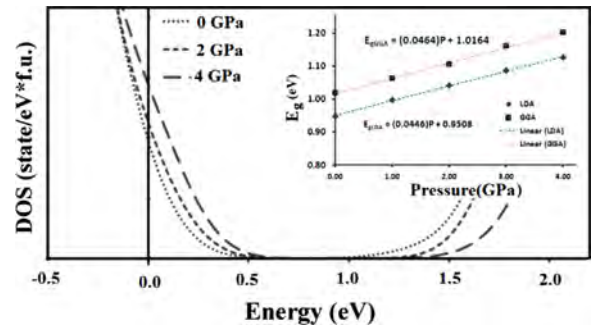


Fig. 8. (Color Online) DOS of chalcopyrite near Fermi level under pressure up to 4 GPa. Inset: the linear relationship between pressure and E_g .

calculations have been performed by fixing $U=4$ eV for In and varying U -value for Ag. We found that the energy gap was gradually enhancing with the increasing U -value of Ag. For example, it reached 2.73 eV for the U -values 10 and 4 eV for Ag and In, respectively. Moreover, using the larger U -values in both Ag and In were performed in wide ranges, but it is not significant enough to improve the band gap of chalcopyrite phase. Furthermore, SOC was treated in band structure calculation under implementation of Quantum Espresso package [22]. The overall pattern of band structure is remarkably similar to those of scalar relativistic ultrasoft pseudopotential as being present in this work. The bands of deep states significantly split though Brillouin zone, in particular, the d -states of Te and In occupied at shallow energy levels around -36 and -15 eV, respectively. However, the SOC has no effect to the

Table 4
The plane-wave projection onto the atomic pseudo-orbitals for each atomic species, bond length, and bond population of relaxed chalcopyrite structure at $P=0$ GPa. Electron configuration, for ultrasoft pseudopotential are Ag: $4d^{10}5s^1$, In: $4d^{10}5s^25p^1$ and Te: $5s^25p^4$, and for norm-conserving pseudopotential are: Ag: $4s^24p^64d^{10}5s^1$, In: $4d^{10}5s^25p^1$ and Te: $5s^25p^4$.

Pseudopotential	Electron population									Bond length(Å)		Bond population	
	Ag			In			Te			Ag–Te	In–Te	Ag–Te	In–Te
	s	p	d	s	p	d	s	p	d				
Ultrasoft	0.71	0.75	9.90	1.47	1.54	10.00	1.49	4.32	0.00	2.817	2.859	0.41	0.28
Norm-conserving	2.74	6.74	9.90	0.85	1.68	10.00	1.73	4.32	0.00	2.780	2.737	0.43	0.42

band structure at Γ point which referred to the direct band gap of chalcopyrite phase. But the largest band splitting appeared at X-point with magnitude of 0.2 eV which corresponded to the recent report in single layer of In_2Te_2 which revealed the splitting of bands at VBM and CBM being lower than 50 meV by including SOC [23]. There it can be concluded that SOC could not significantly improve the opening band gap in chalcopyrite phase of AgInTe_2 .

4. Conclusions

We employed *ab initio* based on DFT to investigate the structural phase transitions of AgInTe_2 under high pressure. Using LDA and GGA with ultrasoft pseudopotential, the transition pathway was; $I42d \rightarrow \text{cd-B1} \rightarrow \text{cd-Cmcm}$. These results were in good agreement with experiment for all available parameters. A higher pressure phase was predicted to occur around 40 GPa. The cd-B2 structure was considered to be a candidate and its cations-disordered state was also proved systematically. We have also calculated band gap of chalcopyrite under high pressure up to 4 GPa, which NC-PP was employed to improve a large under-estimation of band gap of using US-PP. Calculated results obtained by using NC-PP were in good agreement with experiments. The direct band gap was linearly proportional to pressure with increasing rate of 46.4 and 44.6 meV/GPa. At ambient pressure, E_g was equal to 1.02 eV and 0.95 eV for GGA and LDA, respectively. Band structures from all calculations have shown a higher second band gap (E'_g) that could occur due to crystal-field splitting.

Acknowledgments

K. K. and T. B. would like to express their gratitude to financial support from the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant no. PHD/0277/2552), as well as the 90th Year Chulalongkorn Scholarship. K. K. also would like to thank U. Pinsook and S. Limkumnerd for their generous suggestions in the

disordered state of materials. T.B. acknowledges research grants National Research Council of Thailand and Thailand Research Fund contract number RSA5580014. This project has been supported by National Research University Project, Office of Higher Education Commission (WCU-58-013-FW). Computing facilities have been partially provided by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR) through the Energy Materials Physics Research Group.

References

- [1] F. Kang, J. Ao, G. Sun, Q. He, Y. Sun, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 886.
- [2] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, J. Schulze, A. Kirbs, T. Vob, M. Purwins, M. Schmid, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2007) 636.
- [3] C. Persson, Y.J. Zhao, S. Lany, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 035211.
- [4] S.M. Patel, Basumati H. Patel, *Matter. Lett.* 5 (1986) 35.
- [5] S.M. Patel, Basumati H. Patel, *Thin Solid Films* 173 (1989) 169.
- [6] R. Shuka, P. Khurana, K.K. Srivastara, *J. Mater. Sci.* 3 (1991) 132.
- [7] A. Jagomagi, J. Krustok, J. Raudoja, M. Grossberg, I. Oja, M. Krunks, M. Danilso, *Thin Solid Films* 480 (2005) 246.
- [8] T. Bovornratanaraks, K. Kotmool, K. Yoodee, M.I. McMahon, D. Ruffolo, *J. Phys.: Conf. Ser.* 215 (2010) 012008.
- [9] K. Kotmool, M. Sc. thesis, 2008 [unpublish].
- [10] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M. C Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 (2002) 2717.
- [11] W. Khon, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [13] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 545.
- [14] F. Birch, *Phys. Rev. B* 71 (1947) 809.
- [15] P.E. Tomazsewski, *Phase Transit.* 38 (1992) 127.
- [16] A. Ahuja, P. James, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, *Phys. Status Solidi (B)* 197 (1999) 75.
- [17] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva, et al., *Phys. Status Solidi (B)* 246 (2009) 615.
- [18] R. Ahuja, *Phys. Status Solidi (B)* 235 (2003) 34.
- [19] A. El-Korashya, M.A. Abdel-Rahima, H. El-Zahed, *Thin Solid Films* 339 (1999) 207.
- [20] A. Singh, R.K. Bedi, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 427.
- [21] J.C. Fuggle, N. Mårtensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 21 (1980) 275.
- [22] P. Giannozzi, et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) (2009) 395502.
- [23] V. Zólyomi, N.D. Drummond, V.I. Fal'ko, *Phys. Rev. B* 89 (2014) 205416.



Existence of the β -tin structure in Sr: First evidence from computational approach

P. Tsuppayakorn-ae, W. Chaimayo, U. Pinsook, and T. Bovornratanaraks

Citation: *AIP Advances* **5**, 097202 (2015); doi: 10.1063/1.4931810

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4931810>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/adva/5/9?ver=pdfcov>

Published by the *AIP Publishing*

Articles you may be interested in

[A first-principles study of structural and elastic properties of bulk SrRuO₃](#)

J. Chem. Phys. **139**, 224705 (2013); 10.1063/1.4840435

[Pressure induced structural phase transition in solid oxidizer KClO₃: A first-principles study](#)

J. Chem. Phys. **138**, 174701 (2013); 10.1063/1.4802722

[First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Y-doped SrSi₂](#)

J. Appl. Phys. **113**, 043515 (2013); 10.1063/1.4788715

[Structural stability of polymeric nitrogen: A first-principles investigation](#)

J. Chem. Phys. **132**, 024502 (2010); 10.1063/1.3290954

[The boson peak in amorphous silica: Results from molecular dynamics computer simulations](#)

AIP Conf. Proc. **479**, 136 (1999); 10.1063/1.59458

An advertisement for CiSE magazine. On the left is a cover image of the magazine titled 'Computing in Science Engineering' with 'CITIZEN SCIENCE' below it. The main graphic consists of colorful lines (blue, green, purple) representing a circuit or network, with labels 'COMPUTING', 'ENGINEERING', and 'SCIENCE' placed along the lines. On the right, a test tube is shown with a blue liquid and a purple droplet falling into it. Below the graphic, the text reads 'CiSE magazine is an innovative blend.'

Computing
in Science Engineering
CITIZEN SCIENCE

COMPUTING ENGINEERING SCIENCE

CiSE magazine is
an innovative blend.

Existence of the β -tin structure in Sr: First evidence from computational approach

P. Tsuppayakorn-aeak,^{1,2,3} W. Chaimayo,¹ U. Pinsook,^{1,2,3}
 and T. Bovornratanaraks^{1,2,3,a}

¹*Extreme Conditions Physics Research Laboratory (ECPRL), Department of Physics,
 Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand*

²*ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya Road, 10400, Bangkok, Thailand*

³*Center of Excellence in Forum for Theoretical Science, Department of Physics,
 Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand*

(Received 26 July 2015; accepted 14 September 2015; published online 22 September 2015)

Molecular Dynamics (MD) calculation is one of the most powerful theoretical methods widely used to predict and to confirm structural phase transitions. In this work, the MD method has been used to verify phase transition from body-centered cubic (bcc) to β -tin structure, then, to the *Cmcm* and hexagonal close-packed (hcp) structure, respectively. The transition sequence from previous theoretical works has been confirmed. In this study, Density Functional Theory (DFT), has been used to calculate phonon dispersion to confirm the stability of β -tin and hcp phases. The long time discrepancies in transition sequence between the calculation and the experimental works has been explained by conventional DFT calculation using screened exchange local density approximation (sX-LDA). More importantly, the existence of β -tin structure is finally predicted and the transition nature of Sr has also been revealed. © 2015 Author(s). All article content, except where otherwise noted, is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported License. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4931810>]

I. INTRODUCTION

Strontium (Sr) is an alkaline-earth metal, which its phase transition under extreme pressure was suggested to be caused by *s*-to-*d* orbital electron transfer from lower pressure to higher pressure phases.¹⁻⁵ At ambient pressure, strontium possesses a face-centered cubic (fcc) structure⁶ and transforms to a body-centered cubic (bcc) structure at 3.5 GPa.⁷ At higher pressure, it transforms to Sr-III at 26 GPa,⁸ to Sr-IV at 41 GPa,^{8,9} and to Sr-V at 46 GPa.^{8,10} The phase Sr-V is stable to at least 74 GPa.¹⁰

Energy-dispersive powder x-ray diffraction experiment carried out by M. Winzenick and W. B. Holzapfel¹¹ firstly revealed the crystal structure of Sr-III to be orthorhombic structure with spacegroup *Imma* at 31.6 GPa. More importantly, the recent study¹² using full Debye-Scherrer angle-dispersive powder x-ray diffraction reinvestigate the crystal structure of Sr-III and identified it to be the tetragonal structure with spacegroup *I4₁/amd* named as β -tin structure.

On further compression, McMahan *et al.*¹⁰ were the first who observed Sr-IV phase at above 35 GPa using angle-dispersive powder x-ray diffraction, however, its structure was not yet determined.¹⁰ The Sr-IV structure was later determined to be complex monoclinic structure at 37.8 GPa with space group *Ia* which can be viewed as the distorted structure of Sr-III, (distorted β -tin structure) by Bovornratanaraks *et al.*⁹ using angle dispersive x-ray powder diffraction. In addition, Sr-V was first observed at pressure above 49 GPa and its full structure solution was again determined by McMahan *et al.*¹⁰ to be an incommensurate structure having space group of *I4/mcm* with atomic positions ($x, y = x + 1/2, z = 0$) where $x \sim 0.15$.

^ae-mail: thiti.b@chula.ac.th, Phone: +66-81-8111750, Fax: +662-253-1150



Sr has not only been investigated experimentally,^{9,10,12} but also computationally.^{13,15–17} In early computational work,¹³ phase transition in Sr was predicted using the linear-muffin-tin-orbital-atomic sphere approximation method with the combination of nonlocal exchange corrections and the Local-Density Approximation (LDA) which showed that the phase transition of fcc to bcc structure agrees with an experimental work.⁸ Recently, the calculation of strontium phases in a medium-pressure-ranged order between 24 GPa and 27 GPa was performed by Srepusharawoot *et al.*¹⁶ using *ab initio* molecular dynamics calculation. In this work, bcc structure is found to transform to *R3c* structure at 27 GPa.¹⁶ However, from the same work,¹⁶ by using DFT, enthalpy-pressure relation suggests that the bcc should transform to hcp as the hcp has lower energy compared to that of Sr-IV in 20-30 GPa range.¹⁶ The calculation¹⁶ seemed to disagree with the experiment done by Bovornratanaraks *et al.*,⁹ Moreover, the calculations^{15,17} also disagreed with the experiment.⁹ In addition, another type of calculation called *ab initio* random structure searching (AIRSS)¹⁸ confirmed that *Cmcm* structure is one of Sr phases existing between 25 GPa - 40 GPa and is confirmed to be stable by Kim *et al.*¹⁷ In addition, the *Cmcm* structure will distort to the hcp structure at 40 GPa.¹⁷

From another *ab initio* calculation by Phusittrakool *et al.*,¹⁵ Sr-IV was found to be more stable than the β -tin structure at 20 GPa - 40 GPa range in which the β -tin structure has been experimentally observed.¹² From these evidences, all the theoretical studies of Sr^{15–17} show that under high pressure and 0 K, the β -tin structure is a probable structure but not at high temperature (i.e. 300 K). This discrepancy between experimental observation and theoretical prediction have long been unsolved.

In this work, the stability of β -tin and the recently proposed hcp structure¹⁶ will be fully investigated by Density Functional Theory (DFT) and Molecular Dynamics (MD). The discrepancy of the existence of β -tin structure between previous theoretical studies^{15–17} and experimental reports^{8–12} will be discussed. In addition, the cause of the discrepancy will be illustrated.

II. METHOD

The existence of β -tin structure become doubtful as it was found experimentally,¹² however, not theoretically.^{15–17} Therefore, there was an attempt¹⁶ to investigate the discrepancy using MD calculations which were purposefully performed at room temperature in order to mimic the conditions used in the experiments.¹² The MD study¹⁶ was established to apply pressure to initial bcc structure which is the lower pressure phase of β -tin structure as reported by Allan *et al.*¹² and Bovornratanaraks *et al.*⁹ The bcc structure finally relaxed to *R3c*.¹⁶ which is once proposed to be the coexisting phase of β -tin structure.¹⁶

In this work, MD calculations were also established. *NPT*¹⁹ was employed for the 16-atom system at 300 K and at under the pressure of 30 GPa and 40 GPa when using bcc and β -tin, respectively, as the initial structures. The Brillouin Zone (BZ) were chosen by the Monkhost-Pack mesh (MP) criteria proposed by H. J. Monkhorst and J. D. Pack.²⁰ In addition, Gamma point (Γ -point) was used as the *k*-point sampling. The MD calculation showed that the bcc transforms to *Cmcm* at 30 GPa and the β -tin structure transforms to *hcp* structure at 40 GPa (see Fig. 1).

To find structural phase transitions, stability of phases and, moreover, to compare with the experimental works^{9,12} and the MD calculations described above, DFT calculations were also performed with some known high-pressure phases of Sr, i.e., fcc,⁶ bcc,^{8,11} β -tin,¹² and Sr-IV⁹ structures.

DFT calculations were configured to use self-consistent field method, the method to find the ground state energy has been used.²¹ Moreover, the Generalized-Gradient Approximation (GGA) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)²² exchange-correlation functional has been employed with ultra-soft pseudopotential,²³ which treats $5s^2 4p^6$ and $3d^2$ states as valence states. The cutoff energy were set to 700 eV which is optimized to be able to lead the calculation to converge. For the fcc and *Cmcm* structure, the BZ were chosen by the MP mesh resulting in $12 \times 12 \times 12$ *k*-points for fcc, bcc, β -tin, hcp, *Cmcm* structures and $6 \times 5 \times 6$ *k*-point for Sr-IV.

DFT calculations presented in this work were set to perform structural optimization in each pressure increasing step. Enthalpy difference was calculated as the first step for phase transitions identification²⁴ (see Fig. 2). To find the enthalpy difference between the β -tin and the hcp structures between 20-40 GPa, energy-volume curves were fitted using third order Birch-Murnaghan equation

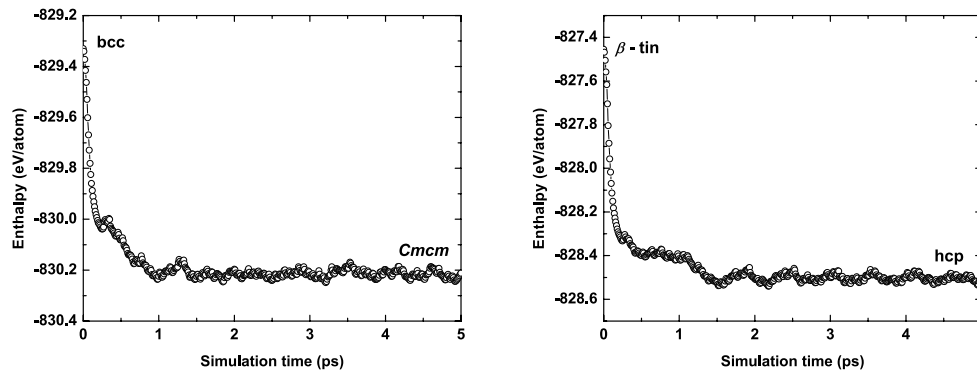


FIG. 1. (left) Bcc super cells structure was calculated using MD simulation resulting in the appearance of *Cmc* structure at a few picoseconds after the simulation has started. (right) the similar MD calculation was also established with $I4_1/amd$ super cells as a starting structure. After a few second, the appearance of hcp structure was observed. These graphs suggest that *Cmc* is more stable than bcc (left) and hcp is more stable than $I4_1/amd$ (right) at temperature 300 K.

of state.^{25–27} Then the enthalpy was calculated using equation, $H = E + PV$. The intersection point of energy difference curves define phase transition events (see Fig. 2). Phonon has been used to determine the existence of a phase.⁵ Therefore, the existence β -tin and hcp structure were further investigated using phonon dispersion using energy cutoff of 310 eV, $3 \times 3 \times 5$ and $5 \times 5 \times 4$ for q -points, and MP $5 \times 5 \times 8$ and $9 \times 9 \times 6$ for k -point in both β -tin and the hcp structures, respectively. Finite displacement method and super cell scheme using PBE functional at 40 GPa by CASTEP code^{28,29} were employed in these phonon calculations.

From our experience, β -tin and hcp have been the controversial structures among the experiments^{9,12} and the calculation works.^{16,17} They are, therefore, were specially focused. In early calculation work, β -tin and hcp structure used PBE¹⁷ functional. In this work, not only PBE was used in order to reproduce the results^{15–17} screened-exchange Local Density Approximation (sX-LDA),^{30–34} was also additionally used. Surprisingly, a significant improvement of overall energy was obtained as the overall energy was lowered. Cutoff energy used in this calculation were set to be 660 eV with the norm-conserving pseudo-potential³⁵ calculation treating $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states as the valence states. The brillouin zone (BZ) were chosen by the MP resulting in $3 \times 3 \times 5$ and $5 \times 5 \times 4$ k -points for both β -tin and hcp structures.

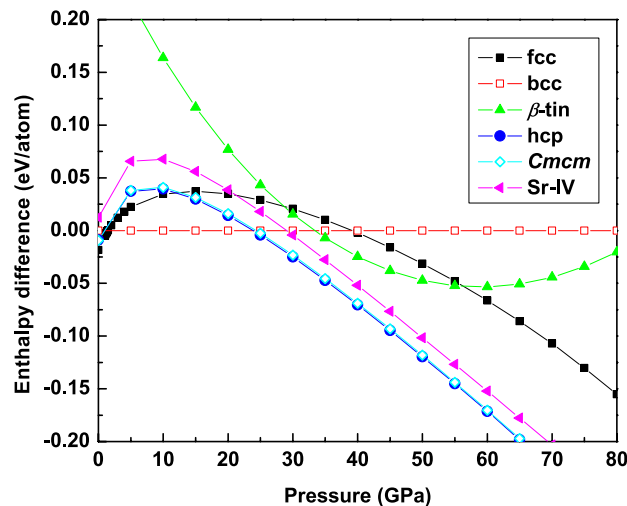


FIG. 2. The enthalpy difference of fcc, β -tin, hcp, Sr-IV, and *Cmc* structure related to the bcc structure at ambient pressure. The cross-section point of each line represents the occurring of transition event. The graph suggests that the transition will go from fcc \rightarrow bcc \rightarrow hcp.

III. RESULTS AND DISCUSSION

From MD calculation demonstrated using enthalpy-*vs*-time step plot shown in Fig. 1, bcc structure exhibits the transformation to *Cmcm* structure at 30 GPa and at 300 K. *Cmcm* structure was also previously determined to have lower enthalpy compared to that of bcc previously calculated using VASP.¹⁷ From these theoretical evidence, *Cmcm* was shown to exist instead of β -tin structure which was reported to be present in the experimental work done by Allan *et al.*¹² In more profound details, the *Cmcm* structure has been later explained by burgers mechanism¹⁴ to exist as an intermediate phase of bcc-to-hcp transformation.

The contradiction between experimental discovery¹² and theoretical prediction^{16,17} β -tin was set as an initial structure and then calculated at 40 GPa and 300 K to find the relaxed structure using MD method with *NPT* ensemble, similarly to what has been done in Fig. 1. The calculation shows that β -tin structure transforms to hcp structure and its stability undergoes from ~ 1.5 ps to 5 ps. The calculation consequently suggested that the β -tin structure is not a positive candidate structure.

For DFT calculation, the enthalpy-*vs*-pressure curves of fcc, bcc, β -tin, Sr-IV, *Cmcm* and hcp structures were shown in Fig. 2. Crossing points of curves from each structure represent the fcc-to-bcc transformation at 1.4 GPa and to hcp structure at 23.8 GPa. In addition, hcp structure (with space group $P6_3/mmc$) was found to have lower enthalpy compared to Sr-IV. The hcp structure was found in this calculation but, surprisingly, not in the experiment.¹² The calculation using GGA presented in this work can be validated as it agrees with the previous computational works.^{16,17}

From Fig. 2, *Cmcm* and hcp have proximity of enthalpy. However, hcp structure was found to be more energetically favorable than the *Cmcm* structure calculated using MD method. Although the computational results described above supports the existence of hcp structure, the hcp structure has not been found experimentally.¹² The disagreement was, therefore, further investigated using phonon dispersions which can verify the stability of hcp and, of course, β -tin structures at 40 GPa.

From Fig. 3, phonon dispersion of the β -tin structure is shown to have the negativity of phonon branch, which is evidenced along Z-to-A, M-to-G (G is Γ -point), G-to-Z, Z-to-R, R-to-X and X-to-G directions. As a result, not only β -tin structure was not shown to be a good candidate for stable structure at 40 GPa, the hcp structure was calculated to have positive phonon frequency which leads the structure to be more favorable (see Fig. 3).

As Sr is an alkaline earth metal, it has been known to have *s*-to-*d* orbital electron transfer¹⁻⁵ for its phase transition under high pressure. One great example is the transition between bcc to Sr-III¹¹ was found to have the *d*-orbital filled when its volume is decreased.^{4,5}

In order to investigate the discrepancy mentioned above, various kinds of functional were tested. The functional LDA,^{26,36} PBE^{22,27} and sX-LDA^{30-33,37-40} were used in the DFT calculation. The valence states electrons of strontium were treated as $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states.

Energy levels comparison calculated from each functional and also from an experiment⁴¹ were shown in Fig. 4. Energy levels were calculated using spin $5s^2$ valence states. One electron spin in 5 s is excited and elevated to $5p$ and, moreover, by having and increasing of energy, an electron spin

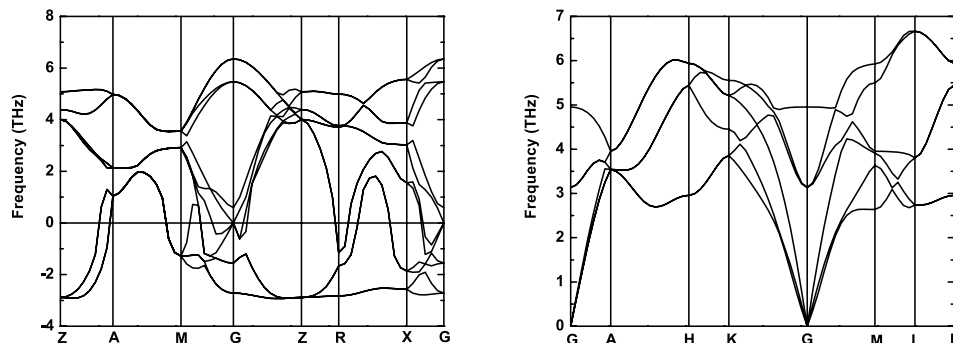


FIG. 3. (left) Phonon dispersion and density of phonon state of β -tin at 40 GPa calculated using PBE functional. The negative phonon can be interpret that the structure is unlikely to be stable and (right) those of hcp structure at 40 GPa was also calculated using PBE functional. The positive phonon branch suggests the stability of the structure.

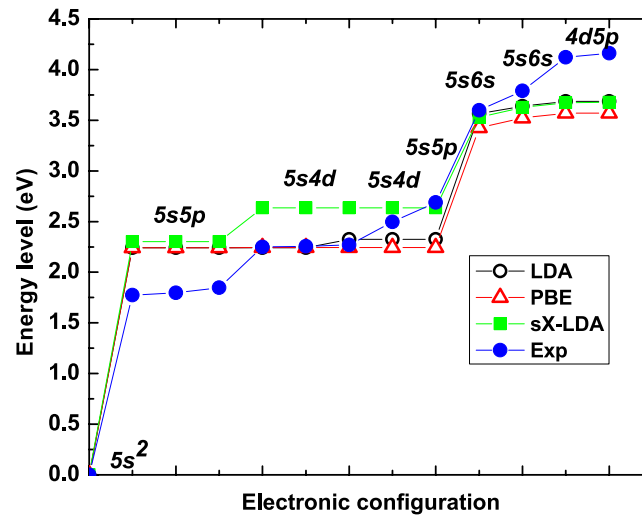


FIG. 4. Energy levels in each electron configuration of isolate strontium were calculated from LDA, PBE, and sX-LDA. PBE and LDA functional provide indifferent energy of $5s5p$ and $5s4d$ while the difference is found in experiment⁴¹ and also from the calculation using sX-LDA.

was then promoted to $4d$.^{30–32} In Fig. 4, the calculation from sX-LDA functional demonstrated to have electron configuration corresponding to experiment⁴¹ regarding to the elevation of energy from $5s5p$ to $5s4d$ where the other functionals have indifferent energy between $5s5p$ to $5s4d$ orbitals. It has been demonstrated that the sX-LDA functional^{30–32} can differentiate the energy from $5s5p$ and $5s4d$.

In brief, sX-LDA functional treats d electron differently compared to other functionals,^{22,36,42–45} PBE and LDA, see Fig. 4. The lack of use sX-LDA functional was later found to account for the absence of high-pressure phase, β -tin which was seen in previous theoretical works.^{15–17} The sX-LDA functional is then utilized and compared with PBE (see Fig. 5) in hcp structure DFT calculation. By using PBE, hcp is shown to be stable which does not agree with experiments^{8,11,12} and computational works.¹⁵ In the contrary, calculation using sX-LDA agreed with those work¹² as β -tin has lower enthalpy and more stable compared to that of hcp.

As sX-LDA can solved some discrepancies between experimental¹² and theoretical works.^{15–17} The sX-LDA was use to revalidated the enthalpy different with bcc, hcp and β -tin as shown in Fig. 6. Consequently, β -tin was finally demonstrated for the first time to be more stable than hcp (see Fig. 6) and agree well with experimental result.¹² All in all, this work concludes that sX-LDA is the functional which solved the long-been-discrepancy of β -tin existence.

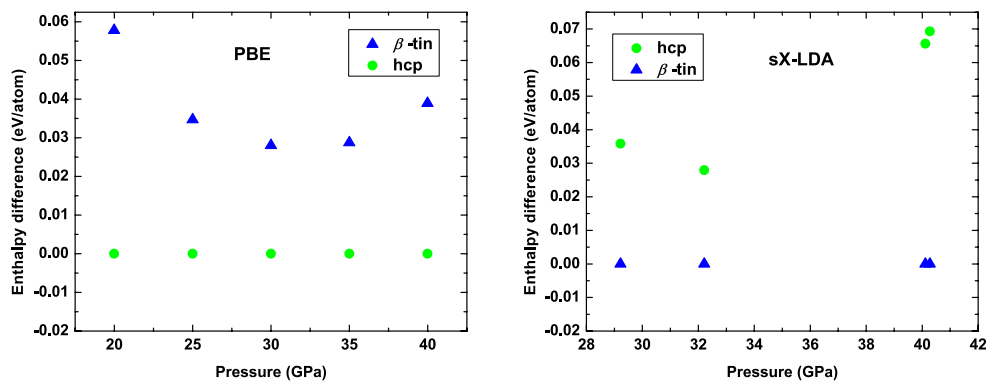


FIG. 5. (left) The enthalpy different of β -tin to hcp structure calculated using PBE and (right) the enthalpy different of hcp structure to β -tin using sX-LDA.

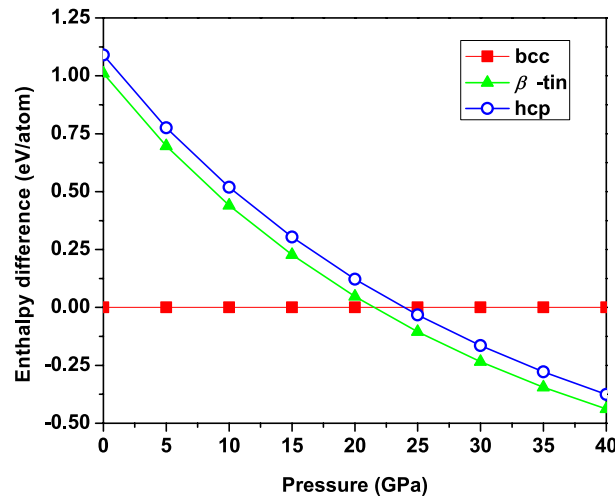


FIG. 6. The enthalpy different of $I4/amd$ and hcp from bcc structure calculated using sX-LDA functional are illustrated. The curves suggest the better stability of $I4/amd$ over hcp structure which agrees with the experiment.¹² The graph shows that the transition from the bcc structure to the β -tin structure at pressure 21.4 GPa.

Even sX-LDA is elaborated to have competence to solve *s-to-d* orbital problem. It, however, catches a little attention as no one has used the functional for structural phase transition prediction but for optical,^{37,38} band gap,^{32–34,38,39} band structure and electronic density of state.^{32–34,38,40} Therefore, this work trailblazes the use of sX-LDA to find structural transition of solids which was validated by solving long-known computational experimental disagreement. Although sX-LDA is proven to be a qualified candidate for an alkaline-earth metal calculation, i.e., Sr, it should also be worth a try for calculation in other elements of this family, i.e., Mg,^{42,46} Ca^{43–45} and Ba.^{47,48}

IV. CONCLUSION

All calculations presented in this work were established to explain high-pressure phases of strontium. Molecular Dynamics (MD) method demonstrated the bcc-to-*Cmcm* transition at 300 K and 30 GPa and β -tin-to-hcp transition at 300 and 40 GPa. This work originally shows the path transitions of lower-pressure phases \rightarrow higher-pressure phases, bcc \rightarrow *Cmcm* and β -tin \rightarrow hcp.

In further investigation, DFT was used. Functional PBE was later utilized to recalculated and revalidated the results from MD. The DFT results demonstrate that the hcp is more energetically favorable than the *Cmcm* structure is and it has lower enthalpy than both the β -tin structure and Sr-IV. As the β -tin structure should actually be the lowest energy as it was found present in experiments,^{9,12} comprehensive DFT calculation was established using sX-LDA functional. The results from sX-LDA illustrate the existence of β -tin which, for the first time, agree well with experimental work.^{9,12}

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by Asahi Glass Foundation, Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), 90th Year Chulalongkorn Scholarship. W. C. acknowledges Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, for postdoctoral research associate training grant. T. B. acknowledges TRF contract number RSA5580014. Computing facilities have been partially provided by National Research Council of Thailand (NRCT), the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), Chulalongkorn University through the Energy Materials Physics Research Group. We are also greatly indebted to the proofreader of this manuscript, Dr Shaun R. Evans.

- ¹ B. Vasvari, A. O. E. Animalu, and V. Heine, *Phys. Rev.* **154**, 535 (1967).
- ² H. L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1768 (1982).
- ³ H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **31**, 1909 (1985).
- ⁴ R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **58**, 8152 (1998).
- ⁵ Z. L. Liu, X. F. Li, X. L. Zhang, L. C. Cai, and F. Q. Jing, *Physica B* **406**, 4518 (2011).
- ⁶ P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **72**, 207 (1938).
- ⁷ A. Jayaraman, W. Klement, Jr., and G. C. Kennedy, *Phys. Rev.* **132**, 4 (1963).
- ⁸ H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, *Phys. Lett.* **100A**, 191 (1984).
- ⁹ T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonteand, M. I. McMahon, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **73**, 144112 (2006).
- ¹⁰ M. I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonteand, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **61**, 3135 (2000).
- ¹¹ M. Winzenick and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **53**, 2151 (1996).
- ¹² D. R. Allan, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, S. A. Belmonteand, and T. Bovornratanaraks, *Rev. High Pressure Sci. Tech* **7**, 236-238 (1998).
- ¹³ R. H. Mutlu, *Phys. Rev. B* **54**, 16321 (1996).
- ¹⁴ W. G. Burgers, *Physica (Amsterdam)* **1**, 561 (1934).
- ¹⁵ A. Phusittrakool, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, *Phys. Rev. B* **77**, 1474118 (2008).
- ¹⁶ P. Srepusharawoot, W. Luo, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, *Solid State Commun.* **152**, 1172 (2012).
- ¹⁷ D. Y. Kim, P. Srepusharawoot, C. J. Pickard, R. J. Needs, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 052604 (2012).
- ¹⁸ C. J. Pickard and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 053201 (2011).
- ¹⁹ H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384-2393 (1980).
- ²⁰ H. J. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B.* **8213**, 5188 (1976).
- ²¹ W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**, 1133 (1965).
- ²² J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ²³ D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- ²⁴ Y. Yao, D. D. Klug, J. Sun, and R. Martoňák, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 055503 (2009).
- ²⁵ F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809824 (1947).
- ²⁶ K. T. Chan, B. D. Malone, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B.* **88**, 064517 (2013).
- ²⁷ G. Fabbri, J. Lim, L. S. I. Veiga, D. Haskel, and J. S. Schilling, *Phys. Rev. B.* **91**, 085111 (2015).
- ²⁸ M. D. Segell, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2717 (2002).
- ²⁹ S. J. Clark, M. D. Segell, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* **220**, 567 (2005).
- ³⁰ A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, *Phys. Rev. B.* **53**, 3764 (1996).
- ³¹ B. Lee, L. Wang, C. D. Spataru, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B.* **76**, 245114 (2007).
- ³² S. J. Clark and J. Robertson, *Phys. Rev. B.* **82**, 085208 (2010).
- ³³ C. J. Pickard and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **76**, 144114 (2007).
- ³⁴ R. Gillen, S. J. Clark, and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **87**, 125116 (2013).
- ³⁵ D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494-1497 (1979).
- ³⁶ J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* **23**, 5048-5079 (1981).
- ³⁷ M. Kim, Y. J. Zhao, A. J. Freeman, and W. Mannstadt, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3579 (2004).
- ³⁸ D. Li, F. Ling, X. Zhang, and Z. Zhu, *Phys. Status Solidi B* **249**, 2202 (2012).
- ³⁹ H. Y. Lee, S. J. Clark, and J. Robertson, *Phys. Rev. B.* **86**, 075209 (2012).
- ⁴⁰ K. Xiong, J. Robertson, and S. J. Clark, *J. Appl. Phys.* **102**, 083710 (2007).
- ⁴¹ C. E. Moore, *Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 467* (1952), Vol. II; reprinted as Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.) 35 (1971).
- ⁴² Y. Yao and D. D. Klug, *J. Phys. Condens. Matter* **24**, 265401 (2012).
- ⁴³ A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Xu, I. Errea, A. Bergara, and A. O. Lyakhov, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **107**, 7646 (2009).
- ⁴⁴ Y. Yao, R. Martoňák, S. Patchkovskii, and D. D. Klug, *Phys. Rev. B* **82**, 094107 (2010).
- ⁴⁵ H. Liu, W. Cui, and Y. Ma, *J. Chem. Phys.* **137**, 184502 (2012).
- ⁴⁶ G. W. Stinton, S. G. MacLeod, H. Cynn, D. Errandonea, W. J. Evans, J. E. Proctor, Y. Meng, and M. I. McMahon, *Phys. Rev. B* **90**, 134105 (2014).
- ⁴⁷ M. Winzenick and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **55**, 101 (1997).
- ⁴⁸ S. K. Reed and G. J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5580 (2000).

Relativistic Effects and a Predicted Phase of Thallium under High Pressure up to 200 GPa

Komsilp Kotmool,¹ Sudip Chakraborty,² Thiti Bovornratanaraks,^{1,3} and Rajeev Ahuja^{2,4}

¹*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

²*Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy,
Box 516, Uppsala University, S-75120 Uppsala, Sweden*

³*ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand*

⁴*Applied Materials Physics, Department of Materials and Engineering,
Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden*

(Dated: May 10, 2015)

We demonstrate relativistic effects in high-pressure phase transition of a heavy-radioactive element Thallium (Tl). The known first phase transition from hcp→fcc is initially undertaken by various relativistic levels and exchange-correlation functionals within FPLO method, as well as scalar relativistic scheme within PAW method. All of calculations are interpreted and discussed both energetic stability and electronic density of states. The fully relativistic scheme (FR) within local spin-density approximation (L(S)DA) performs to be the most compatible scheme with experimental results with transition pressure around 3 GPa. The s-p mixing state is an evidence to drive occurring of fcc phase, as well as valence-core overlapping of 6s and 5d states. The new phase is predicted using evolutionary algorithm with interfacing of PAW method. Surprisingly, the high to low symmetry phase transition of fcc→bct is predicted around 80 GPa with slightly different enthalpy to fcc phase. The electronic behaviors of this transition are discussed, as well as confirmation of dynamical stability by phonon dispersions with no minus frequency. Additionally, the electron-phonon coupling depending on pressure is evaluated in this paper.

I. INTRODUCTION

The complicated and unusual high-pressure phase transitions of the IIIA metals have been attended since few decades ago¹. This group lies in the border of bonding of metallic and covalent behavior. Although, the first three elements consisting of Al, Ga, and In, have been widely investigated both experimental and theoretical methods²⁻⁸. The lightest one, Al was observed the transition of face-centered cubic (fcc) to hexagonal close packed (hcp) at 217 ± 10 GPa and room temperature³. For the others, the isostructural phase transition from body centered-tetragonal (bct) to fcc was observed around 120 ± 10 GPa using powder x-ray diffraction method for Ga², as well as it was predicted around 800 GPa with passing controversial result of body-centered orthorhombic (bco) for In⁵. The double-well feature of the total energy of bct→fcc transition of Ga and In have also been successfully carried out by first-principle calculations which were in good agreement with experiments^{2,4}. However, for another, Tl is a heavy and radioactive element in this group which has rarely been investigated both experiment and theory. Tl also is an element based on high-temperature superconducting compounds which have potential to apply in various frontier technologies¹¹. For pure crystalline of Tl, the superconducting temperature (T_c) was experimented to be 2.39 K at ambient pressure¹². The crystal structure of Tl is hcp at ambient pressure and temperature with low bulk modulus (B_0) about 35.3 GPa, which isothermally crystallizes to be fcc phase around 4 GPa⁹, and the closed-packing structure of fcc is not changing to other up to 68 GPa¹⁰. Due to lack of theoretical study in Tl under high pressure which

could be contributed our understanding both mechanical and electronic behavior in this element. This work aims to theoretically investigate structural phase transition of Tl based on density functional theory (DFT). The relativistic effects will be considerably included because the strong electric potential of heavy nucleus of Tl. Because of the softness of two observed phases we will also predict the possibility of new phase after fcc up to 200 GPa using evolutionary algorithm. In addition, pressure dependence of electron-phonon coupling is evaluated in both known phases and a predicted phase.

II. COMPUTATIONAL METHODOLOGY

The calculations were carried out using ab initio based on density functional theory (DFT). The relativistic levels consisting of fully relativistic (FR), scalar relativistic (SR) schemes were included under local spin-density approximation (L(S)DA-PW92) and generalized gradient approximation (GGA-PBE) functional. Full-potential with local-orbital minimum-basis set within FPLO package^{13,14} were performed. As well as comparison to projector augmented wave method (PAW)¹⁵ with scalar relativistic pseudopotentials within VASP code^{16,17}. The hcp→fcc high-pressure phase transition was carefully calculated in order to expose the thermodynamics stability of Thallium depending of difference of relativistic schemes. The convergent test of k-points mesh and cutoff energy (only for planewave method) were cautiously undertaken within the converging energy was lower than 1 meV/atom. For FPLO method, $19\times 19\times 12$ and $16\times 16\times 16$ of k-point mesh were used for hcp and

fcc phase, respectively. As well as planewave method, the cutoff energy (E_{cut}) of 500 eV and k-points mesh of $9 \times 9 \times 6$ for hcp and $11 \times 11 \times 11$ for fcc, were also performed in this work. Within FPLO and PAW formalism, valence states were treated to be $5s^2 5p^6 5d^{10} 6p^2 6s^1$ and $5d^{10} 6p^2 6s^1$, respectively. Birch-Murnaghan equation of state was used to fitting the relationship between energy and volume¹⁸. The profiles of enthalpy and pressure of two phases were compared each other, the lowest enthalpy phase is the most stable phase at considerable pressure. Electronic density of states and band structures with more accurate k-point mesh ($48 \times 48 \times 30$ and $40 \times 40 \times 40$ for hcp and fcc phase) were also performed to reveal the electrical property depending on pressure. Furthermore, in order to predict a high pressure phase after fcc phase, structural searching method based on evolutionary algorithm within USPEX code were implemented as well^{19,20}. The searching was taken place at pressure of 60 GPa, and carefully increased up to pressure of 200 GPa. The first three candidates from the lowest enthalpy phase were brought out to accurately re-calculate by FPLO and PAW method. To confirm the dynamical stability of the most stable phase from searching, Phonon dispersions were calculated by Phonopy within Density Functional Perturbation Theory (DPFT) implemented²¹. Pressure dependence of electron-phonon couplings in all phases of Thallium up to 200 GPa was calculated using Quantum Espresso package²² based on the norm-conserving pseudopotentials with GGA-PBE functionals. The E_{cut} was set to be 60 Ryd with the convergence setting of $4 \times 4 \times 4$ q-point mesh and $16 \times 16 \times 16$ k-point mesh for the dynamical matrix and $32 \times 32 \times 32$ k-point mesh for the electron-phonon coupling. The superconducting critical temperature (T_c) was evaluated by the Allen Dynes formula²³.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In figure 1, shows the relative enthalpies of fcc phase from 0 to 15 GPa, which are grounded by hcp phase for all of calculated methods. The finding indicates that the relativistic schemes strongly effect to structural phase transition from hcp to fcc phase. For non-relativistic cases (NR) within both of L(S)DA and GGA scheme, they completely provide failure of result which enthalpy of fcc phase is lower than another over pressure range. In contrast, other cases including SR and FR as well as PAW method, reveal that they can perform phase transition from hcp to fcc phase. The result of FPLO with L(S)DA and FR is the most accepted to experiments^{9,10} with slightly underestimating transition pressure is lower than 1 GPa, but others are largely overestimating. Interestingly, the transition pressures of GGA within FPLO method are higher than results of L(S)DA. As well as, the PAW method reveals the transition pressure is higher than experimental value around 3 times which will be discussed later. The fitting parameters and transition pres-

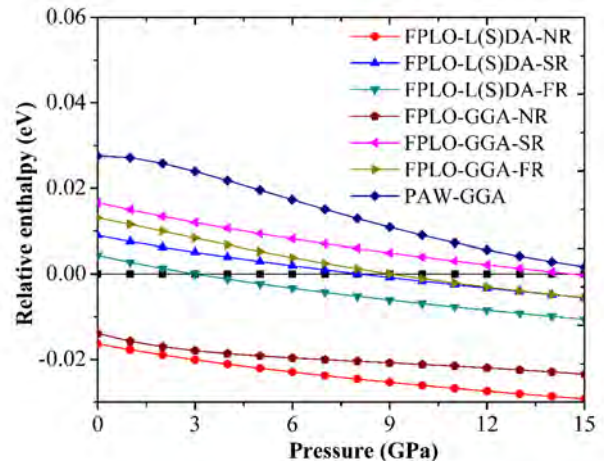


Figure 1. Relationship of relative enthalpies of fcc phase with grounded by enthalpy of hcp phase, versus pressure. The calculations are performed using various basis sets, exchange-correlation functionals, and relativistic levels.

ures of both phases for all calculated methods are shown in table 1. For fitting parameters, it agrees with traditional tendency, GGA gives for overestimating volume and underestimating bulk modulus, but it contrasts for L(S)DA scheme. Moreover, the fitting parameters using FPLO with L(S)DA and FR summarily agree with experiment as well. Therefore, this scheme could be reliable and appropriate to perform for structural and mechanical property in thallium.

To clarify the influence of relativistic in particular L(S)DA method, electronic band structures and density of states (DOS) of hcp and fcc phase at selected pressures are shown in figure 2. For hcp phase at 0 GPa (top row), where is above of -3 eV, is occupied by majority of 6p state which could influence to electrical conductivity, as well as superconductivity. The shape of DOSs of FR and SR are slightly different with more rough at energy range of 1-2 eV in FR case. This difference appears in energy dispersions of zone-boundary at M- and K-point by crossing of dispersion lines in SR case, as well as a small splitting right at H-point in FR. At below the Fermi level around -4 to -10 eV, DOSs and energy dispersions of SR and FR are quite similar to each other, where is dominantly occupied by 6s states. A gap of DOSs of both occurs around 3 eV below Fermi level, which evidently separating between 6p and 6s states. Therefore, this indicates that there is no s-p hybridization, **but only p-p bonding??** for forming of hcp phase at ambient. In contrast, this separation is not appearing in NR case, but both 6p and 6s states are contributed to be bonding electrons. This is obviously different from SR and FR. Therefore, it could be the evidence showing incompatible experiment of hcp \rightarrow fcc transformation of NR case. Moreover, in the lower energy states, an apparent difference in relativistic levels is allocated by 5d state at energy

Table I. Illustration of fitting parameters consisting of volume (V_0), bulk moduli (B_0), and pressure derivative of bulk modulus (B'_0) at zero pressure, as well as transition pressures from hcp to fcc phase using various calculated methods, and experiment.

Cal. methods	P_t (GPa)	hcp			fcc		
		$V_0(\text{\AA}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0	$V_0(\text{\AA}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	B'_0
Experiment ^{9,10}	~ 4.0	28.5	35.3	6.2	28.1	29.4	6.3
FPLO-LSDA-NR	-	29.52	41.63	5.99	29.29	43.02	5.99
FPLO-LSDA-SR	8.1	27.19	41.16	6.30	26.95	42.75	6.20
FPLO-LSDA-FR	3.0	27.23	40.80	6.30	26.95	42.94	6.20
FPLO-GGA-NR	-	32.62	31.59	5.60	32.27	36.22	4.84
FPLO-GGA-SR	14.8	31.50	24.51	5.96	31.23	24.61	6.11
FPLO-GGA-FR	8.0	31.45	25.97	5.55	31.23	24.68	6.11
PAW-GGA	16.8	31.96	22.21	5.91	31.39	24.63	5.84

range of -15 to -10 eV. They are immersed together at around -11.8 and -14.0 eV in SR and NR, respectively. But another case; FR, the spin-orbit (SO) splitting evidently appears to two groups of $5d_{5/2}$ and $5d_{3/2}$ being around -10.24 and -12.55, respectively. This splitting is in good agreement with the previous experiments^{24,25}. Furthermore, there is overlapping of 6s and $5d_{5/2}$ at Γ -point for FR case, but others are not. The evidences of hcp \rightarrow fcc transformation are already revealed at 3 GPa, as shown in second and third row of figure 2 for hcp and fcc, respectively. The first is s-p mixing states which appears in hcp and fcc phase at this pressure for both SR and FR. In contrast, the second evidence of valence-core overlap of 6s and $5d_{5/2}$ state which existingly appears in FR case only. According to transition pressure of FR is calculated to be 3 GPa, both evidences could reasonably imply the cause of hcp \rightarrow fcc phase transition. Moreover, in case of SR is found that the valence-core overlap arises at 5 GPa for hcp phase and increases with elevated pressures (not show). The bottom row of figure 2 is shown the band structures and DOSs of fcc phase at 8 GPa (is also calculated to be the transition pressure from hcp \rightarrow fcc in SR case), the overlap of 6s and 5d states is also appearing in SR case. Meanwhile, energy tail of 6s states is still far from the states of 5d in NR case. For relativistic levels within GGA calculations both FPLO and PAW method, all calculated results are analyzed (not show) which are in the same tendency with the previous discussions. But, due to they provide the overestimating zero-pressure volume or bond length, which strongly characterizes to energy dispersion of electronic state (it is found that the electronic states of L(S)DA and GGA with same relativistic level will be identical when their volumes are same). Consequently, these also lead to the overestimation of calculated transition pressures to encounter to two electronic characteristics of hcp \rightarrow fcc phase transition. In summary, the relativistic levels are appearing the differences of electronic behavior. Based on FR scheme within L(S)DA, hcp phase shows only p-p bonding with appearing of valence-core overlapping of 6s and $5d_{5/2}$ states. Increasing pressure can lead to the

s-p mixing of valence state which is a cause of hcp \rightarrow fcc transformation, as well as the partial-valence state of 5d electrons. This finding is corresponding to forming of fcc phase in IIIA-metal group, consisting of Ga, and In by previous studies⁵⁻⁷

Structural searching method based on evolutionary algorithm within USPEX code and interfacing with VASP code, is performed to predict the lowest enthalpy phase under high pressure up to 200 GPa. The lowest enthalpy phase at 60 to 90 GPa is still fcc phase with the next two lower-enthalpy phases are body-center tetragonal (bct, s.g. 139) with $c/a = 1.375$ and body-center cubic (bcc, s.g. 229). But the bct phase is competing to be the lowest enthalpy since pressure of 100 GPa, and until to the highest pressure of 200 GPa. However, three candidates of fcc, bct, and bcc phase are accurately calculated up to 200 GPa. The full profiles of relative enthalpy versus pressure using FPLO with L(S)DA functional and FR case, is shown in figure 3. At low pressure from 0 to 3 GPa, enthalpy of bcc phase is lower than fcc and bct, but higher than enthalpy of hcp with small difference, as shown in inset of figure 3. This result could be compatible to phase transition of Thallium at high temperature. A previous study observed hcp phase transformed to bcc phase at temperature above 500 K and ambient pressure²⁶. However, both of enthalpies of hcp and bcc phase are dramatically increasingly and much higher than enthalpies of fcc and bct phase after increasing pressure. The enthalpy of fcc phase is lowest from 3 to 80 GPa with a slightly higher one is bct phase. At 83 GPa, the calculation indicates the predicted bct phase is the most stable justifying by the lowest enthalpy, as well as 89 GPa for PAW method (not show). The bct phase is more stable than fcc phase throughout pressure of 200 GPa with the relative enthalpy is lower than equivalent thermal energy at room temperature. The structural parameters of bct phase under pressure are fitted to be $V_0 = 26.92 \text{\AA}^3$, $B_0 = 45.30 \text{ GPa}$, and $B'_0 = 5.52$ ($V_0 = 31.03 \text{\AA}^3$, $B_0 = 28.76 \text{ GPa}$, and $B'_0 = 5.35$ for PAW calculation)

It is very surprising with unusualness of fcc to bct phase transition in this work which oppositely deviates

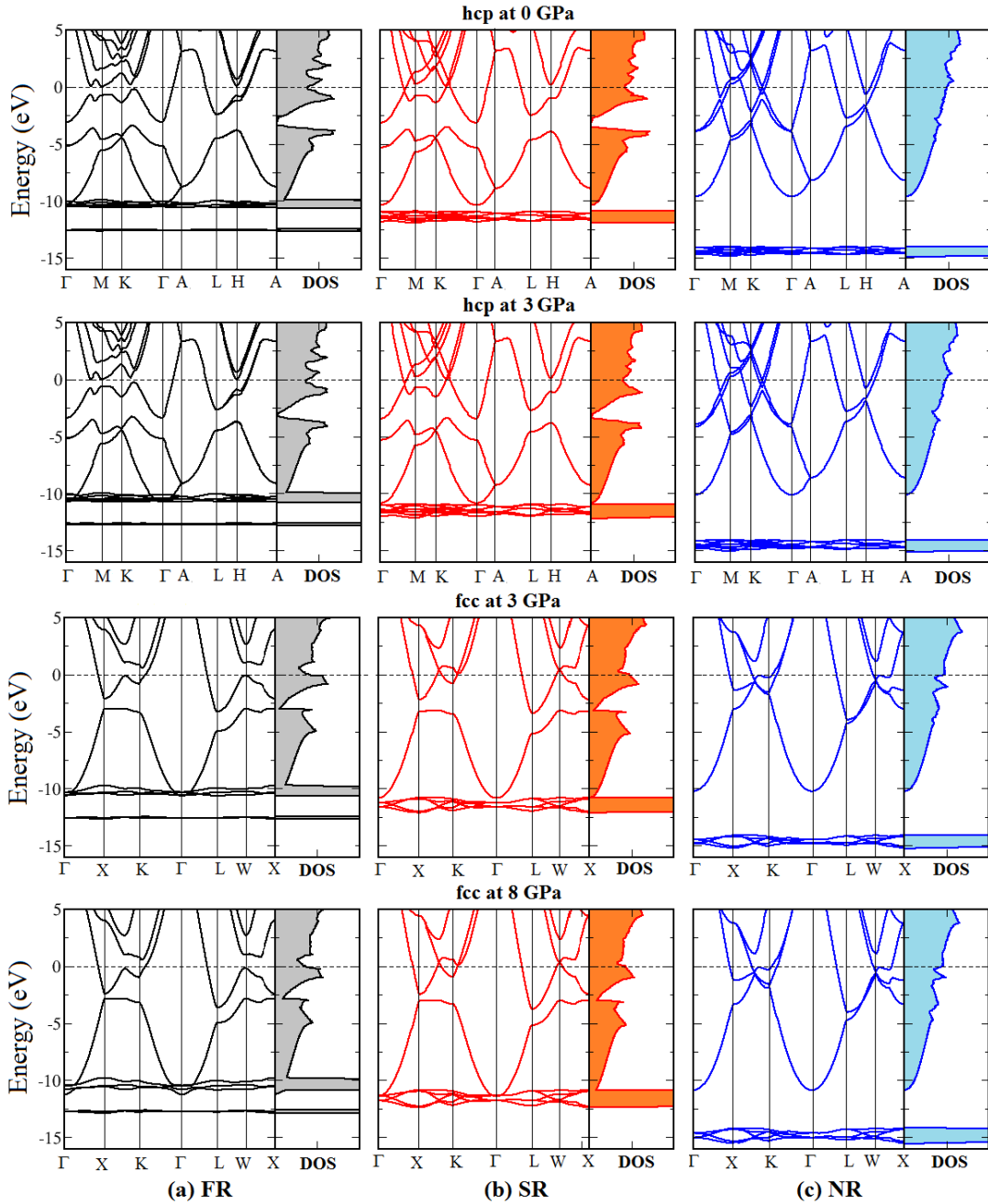


Figure 2. Comparison of electronic band structures and DOSs of hcp phase at 0, and 3 GPa, and fcc at 3 and 8 GPa, by using various relativistic levels, consisting of (column a) fully relativistic (FR), (column b) scalar relativistic (SR), and (column c) non-relativistic (NR) within LS(D)A. The horizontal lines in DOS panels at energy range of -15 to -10 eV, are cut peaks of 5d states which their height are in range of 10-30 state/eV.atom, meanwhile shown scales of DOSs are in range of 0-1 state/eV.atom.

from Ga and In. Although, this transformation path was observed in lanthanide and actinide elements, (such as Ce, Th, and U) which the low symmetry phase, bct phase was suggested resulting from contributed of valence states by the delocalization of the f-electrons under elevated pressure^{27–29}. However, to investigate the evidences of this prediction the DOSs of fcc and bct phase

in various pressures are calculated and shown in figure 4. DOSs around Fermi level and SO splitting of 5d states are revealed in the inset and main of each panel of figure, respectively. At 8 GPa of fcc phase, a separation of DOS around -3 eV which have been discussed in previous section, is still exist, that implies the s-p hybridization is not quite large. Meanwhile both of $5d_{3/2}$ and $5d_{5/2}$

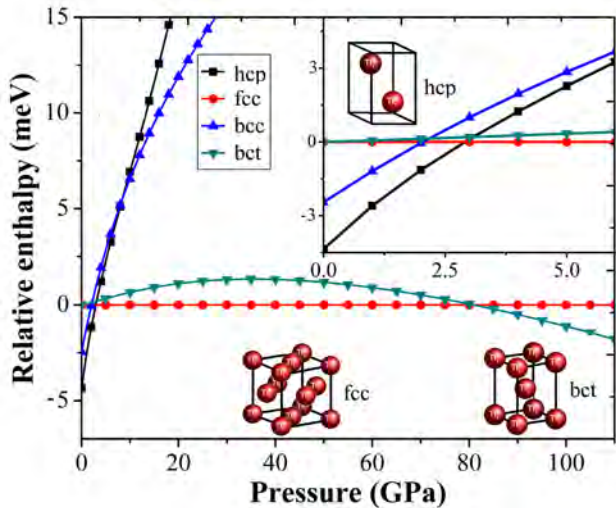


Figure 3. Relationship of relative enthalpies of calculated phases which grounded by enthalpy of fcc phase, versus pressure from 0 to 110 GPa. The inset panel magnifies pressure range of 0 to 7.5 GPa, to zoom in the different enthalpy that shows the first phase transition of Tl from hcp to fcc phase.

are allocated in narrow energy range from -12.7 to -11 eV, respectively. At 50 GPa of fcc phase, the s-p hybridization is increasing, obviously indicated by growing of separating point at -2.5 eV, as well as flattening and decreasing of DOS thought in energy range. The shape of DOS is also change, especially, at the middle node in energy range of -2.5 to the Fermi level. Moreover, $5d_{3/2}$ and $5d_{5/2}$ state are then stretched out in lower energy with appearing of three nodes in $5d_{5/2}$ state. At 80 GPa of fcc phase, the shape of the middle node of DOS around the Fermi level continually evolves, as well as the stretching out of 5d states. In another case of bct phase, DOSs around the Fermi level is small changing from 80 to 100 GPa, but only the middle node significantly differs from case of fcc phase. And the behavior of 5d states is not different from the case of fcc phase. These results sketchily indicate that the fcc→bct phase transition could be induced by evolution of s-p hybridization of bonding states. As it is well known in Ga and In, the usual phase transition of low to high symmetry (bct→fcc) was observed. The theoretical studies suggested that not only increasing s-p hybridization, but overlapping of shallow d states and valence of s states was also significantly driven to form fcc phase. On the other hand, it could be reasonable to confirm the predicted phase of bct in Tl by considering reducing of ionization of 5d states into valence bands or overlapping with 6s states. Therefore, electron population of 5d states of fcc phase (N_{5d}), as function of volume is calculated for considering the contribution of them to be bonding states, as shown in figure 5. The finding reveals that decreasing N_{5d} or increasing of 5d states contributed to valence band from 0 GPa ($V/V_0=1.00$) pass thought point A which corresponding

to 3 GPa ($V/V_0=0.94$, $N_{5d}=9.996$). This increasing continually reaches to 40 GPa ($V/V_0=0.75$) with decreasing N_{5d} about 0.6 %. It then changes in another way with passing point B (N_{5d} is equal to in case of 3 GPa) which corresponding to 60 GPa and $V/V_0=0.66$. The N_{5d} is dramatically increases up to 200 GPa ($V/V_0=0.53$) with $N_{5d}=10.009$, this can be implied that there is completely no 5d electrons contribute to valence states. The disappearance of contributing 5d electron in valence states at high pressure in Tl, could be solidly confirmation of existence of the predicted bct phase, which is in good acceptance with the previous studying in Ga and In. To understand this situation, we turn back to consider the DOSs in figure 4. According broadening of 5d states and decreasing and flatness of DOS nearly transition pressure; they probably are signals of the phase transition. Meanwhile increasing pressure, 5d states will be push to the deeper potential well of nucleus (5d states are moving to lower energy), but the main valence states of s-p mixing still play an important role to be the bonding states. In the same time, the 6s state connects between 5d and 6p states by its two tails. However, after pressure is more increased up to the transition region. This can be a cause of more pushing 5d states downward to deeper energy; as a result of decreasing probability of 5d states in the valence bands, this could induce fcc to bct phase transition by reconstructing of s-p hybridization. The low symmetry of bct phase that is predicted in this work reveals $c/a = 1.375$, which corresponds to 12 nearest neighbors in fcc phase ($c/a = 1.414$) split to two sets, consisting of 8 nearest atoms and 4 atoms with bond length equal to 0.986a and a, respectively. Whereas, this predicted phase is very similar to fcc phase with the slightly lower of enthalpy, but this is predicted at low pressure. However, it will be challenge for the further evidence from experiment.

The dynamical stability of bct phase is calculated at selected pressures from 80 to 200 GPa, as appear in figure 6. The supercell is constructed to be $3 \times 3 \times 3$ consisting of 54 atoms, in order to calculate phonon dispersion along the symmetrical path of $\Gamma \rightarrow X \rightarrow P \rightarrow \Gamma \rightarrow T$. The phonon density of states (phonon-DOS) at each pressure is also performed which shown in the right-column panels of figure 5. The minus phonon frequencies disappears in all of calculated pressures. This can be fairly confirmed the dynamical stability of bct phase of Tl in this pressure range. All branches of phonon obviously show hardening with increasing pressure. At the lowest frequency around 1.4 THz, an isolated peak of phonon-DOS is appearing at 80 GPa, it is then splitting gradually at higher pressure. They completely seem to be a couple at 150 GPa, and slowly upward move with frequency of 1.5 to 2.0 THz at 200 GPa. At the highest frequency corresponding to optical mode of phonon, locates around 6.0 THz at 80 GPa. It is dramatically hardening with increasing pressure, which rises to frequency of 8.5 THz at 200 GPa. Those indicate the bct phase could also be stable beyond to higher pressure predictably. Here is sufficient for this

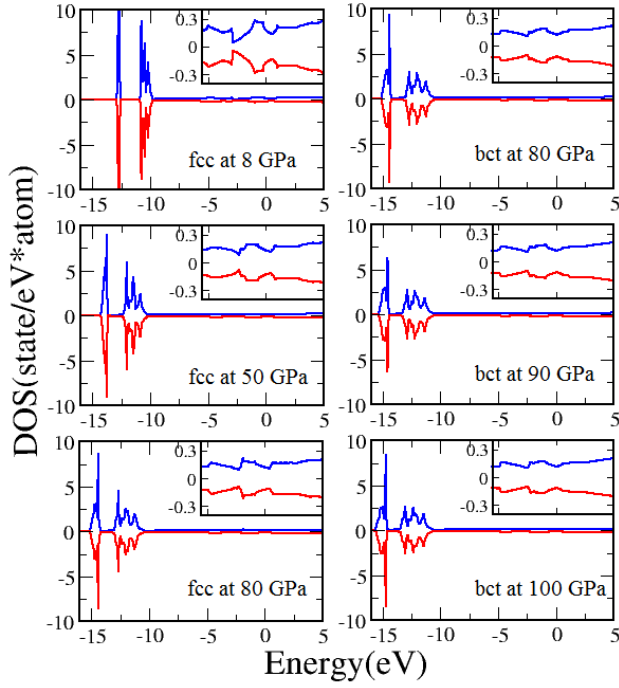


Figure 4. Electronic-DOS of fcc and bct phase at various pressures which blue and red line are shown DOS of spin up and spin down, respectively. Each main panel reveals the spin-orbit splitting of $5d_{3/2}$ and $5d_{5/2}$ states, and its inset magnifies in DOS axis in order to focus the curvature of DOS around Fermi level (from -5.5 to 5.0 eV).

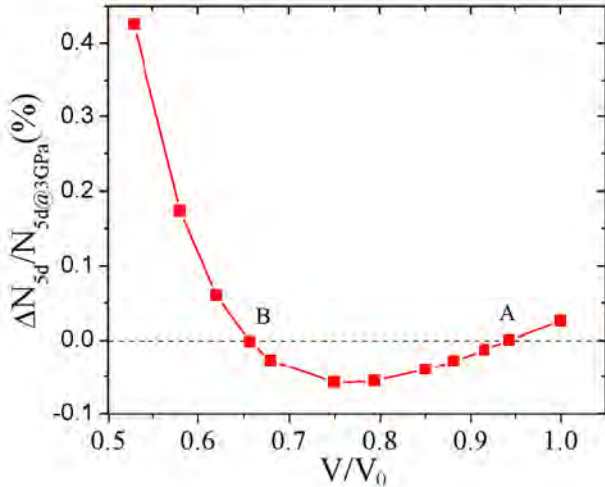


Figure 5. Variation of the ratio of the number of 5d states at given volumes and 5d states at volume corresponding to calculated transition pressure of 3 GPa ($\Delta N_{5d} = N_{5d} - N_{5d@3GPa}$, and V_0 is volume at zero pressure).

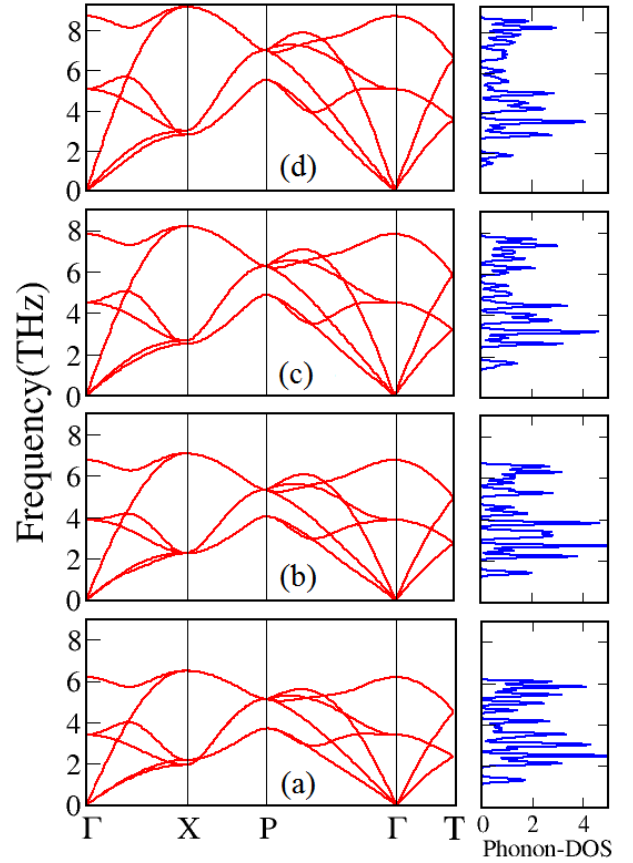


Figure 6. Phonon dispersion and Phonon-DOS of bct phase at pressure of 80, 100, 150, and 200 GPa, which labeled by (a)-(d), respectively.

study, which the bulk modulus of bct phase is estimated around 1.1 TPa at pressure of 200 GPa.

In addition, the pressure-dependence of electron-phonon coupling constants (λ) and the superconducting critical temperature (T_c) of all three phases is quantified at each their pressure range. Figure 7 depicts calculated λ and T_c of hcp and fcc phases. At ambient pressure, the λ is calculated to be 0.865 which is higher than the value of previous experiment by less than 9%^{30,31}. T_c is evaluated to be 2.88 K by using the effective Coulomb repulsion parameter (μ^*) of 0.14, and the acceptable T_c with experimental value of 2.39¹² is also performed using different values of μ^* as 0.165. λ of hcp phase decreases with pressure up to 4 GPa, as well as T_c having reduction rate of -0.4 K/GPa which corresponds to the experiments¹². Interestingly, λ and T_c of fcc phase discontinue at 4 GPa with $\lambda=1.010$ and $T_c=3.38$ K. This finding can be an evidence to show that electronic transition in hcp to fcc phase can enhance the number of electron-phonon coupling. However, the T_c approaches to 0 K at 30 GPa and rest at the place till calculated range of 80 GPa. Furthermore, it finds that the bct phase does not exhibit the superconducting phase as well.

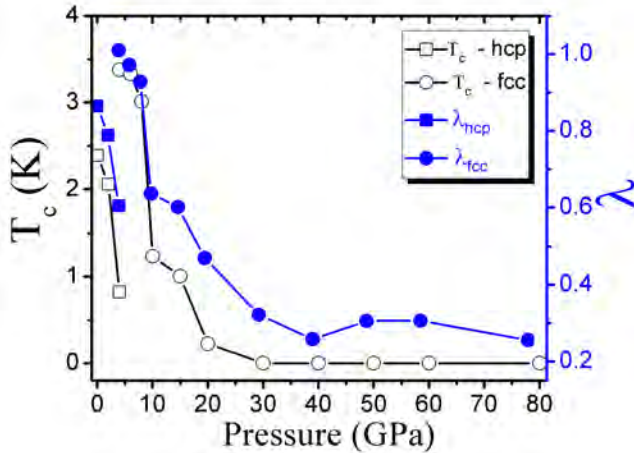


Figure 7. Pressure dependence of electron-phonon coupling constants and critical temperatures of the hcp and fcc phases at pressures of 0-4 GPa and 4-80 GPa, respectively.

IV. CONCLUSIONS

In conclusions, we have firstly investigated influence of relativistic effect in high-pressure phase transition in thallium. The transformation of hcp to fcc phase is carried out by various relativistic levels and exchange corre-

lation functionals using FPLO method, as well as PAW method. The relativistic effect strongly affects to transition pressure and structural parameters under high pressure. Using non-relativistic (NR) case with both L(S)DA and GGA can not perform this transition. For scalar and fully relativistic (SR and FR) methods, they reveal the transition pressure in range of 3 to 16 GPa, the most compatible with experimental result is L(S)DA with FR. Spin-orbits coupling is an evidence playing an important role in process of driving to hcp→fcc phase transition. The structural searching in a high-pressure phase next to fcc phase are also undertaken using evolutionary algorithm within USPEX code. The bct phase is predicted around 80-90 GPa with slightly lower enthalpy comparing to fcc phase, for using L(S)DA with FR and PAW method. The transition from fcc to bct phase could occur due to changing of s-p hybridization around Femi level, as well as migrating 5d electrons from valence bands to be completely localized states. The predicted phase is also confirmed by dynamical stability with no minus frequency of phonon dispersions from 80 to 200 GPa. The T_c of hcp phase decreases with increasing pressure which is in good agreement with experiment. Discontinuous of T_c between hcp and fcc phases at transition pressure implies the enhancement of electron-phonon coupling. The result also indicates that Thallium does not exhibit a superconducting phase at pressure larger than 30 GPa.

- ¹ D.A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, University of California Press, Berkeley, CA, (1991).
- ² O. Degtyareva, M. I. McMahon, D. R. Allan, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 205502 (2004).
- ³ Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita, and H. Kawamura, and Y. Ohishi, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 045505 (2006).
- ⁴ O. Schulte and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **48**, 767 (1993).
- ⁵ S. I. Simak, U. Häussermann, R. Ahuja, S. Lidin, and B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 142 (2000).
- ⁶ A.S. Mikhaylushkin, U. Häussermann, B. Johansson, and S.I. Simak, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 195501 (2004).
- ⁷ A.S. Mikhaylushkin, S.I. Simak, B. Johansson, and U. Häussermann, *J. Phys. Chem. Solids* **67** 2132 (2006).
- ⁸ T. Kenichi, K. Kazuaki, and A. Masao, *Phys. Rev. B* **58**, 2482 (1998).
- ⁹ J. S. Olsen, L. Gerward, S. Steenstrup, and E. Johnson, *J. Appl. Cryst.* **27**, 1002 (1994).
- ¹⁰ O. Schulte, and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **55**, 8122 (1997).
- ¹¹ M. Greenblatt, S. Li, L.E.H. McMills, and K. V. Ramanujachary, *Studies of High Temperature Superconductors (Chemistry and superconductivity of Thallium-based cuprates)*, Nova Science (1990).
- ¹² J. Hatton, *Phys. Rev.* **100**, 1784 (1955).
- ¹³ K. Koepernik and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **59**, 1743 (1999);
- ¹⁴ I. Opahle, K. Koepernik, and H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **60**, 14035 (1999).
- ¹⁵ P. E. Blochl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- ¹⁶ G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**, 14251 (1994).
- ¹⁷ G. Kresse, J. Furthmuller, *J. Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- ¹⁸ F. Birch, *Phys. Rev.* **78**, 809 (1947).
- ¹⁹ A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
- ²⁰ C. W. Glass, A. R. Oganov and N. Hansen, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 713 (2006).
- ²¹ A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **78**, 134106 (2008).
- ²² P. Giannozzi, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 395502 (2009).
- ²³ P.B. Allen, and R.A. Dynes, *Phys. Rev. B* **12**, 905-922 (1975).
- ²⁴ T.R. Poole, P. C. Kemeny, J. Liesegang, J. G. Jenkin, and R. C. G. Leckey, *J. Phys. F: Met. Phys.* **3** L46 (1973).
- ²⁵ L. Ley, R. Pollak, S. Kowalczyk, and D.A. Shirley, *Phys. Lett. A* **41** 429 (1972).
- ²⁶ A. Jayaraman, W. Klkmknt JR., R. C. Newton, and G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 7 (1963).
- ²⁷ J. M. Wills, O. Eriksson, and A. M. Boring, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2215 (1991).
- ²⁸ Y. K. Vohra, and J. Akellag, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3363 (1991).
- ²⁹ S. Adak, H. Nakotte, P.F. de Châtel, and B. Kiefe, *Physica B* **406**, 3342 (2011).
- ³⁰ R.C. Dynes and J. M. Rowell, *Phys. Rev. B* **11**, 1884 (1975).

³¹ J.H.P. Watson, Phys. Rev. B **2**, 1282 (1970).