

รายงานฉบับสมบูรณ์
แผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง
Materials under extreme conditions

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์
รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
14 กุมภาพันธ์ 2554

บทสรุปผู้บริหารของแผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

การทดลองทางฟิสิกส์เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทางอุณหภูมิศาสตร์อันได้แก่อุณหภูมิ และความดันเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสาขาวิชา มาเป็นเวลานานแล้ว ขณะที่การทดลองส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญเนื่องจากเทคโนโลยีในการควบคุมอุณหภูมินี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามใน ระยะสิบปีที่ผ่านมาการทดลองทางด้านความดันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วโดยเฉพาะอย่างยิ่ง การศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูง ภายใต้สภาวะความดันสูงผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ของผลึก การศึกษาโครงสร้างทางผลึกวิทยาของวัสดุภายใต้สภาวะความดันสูงจึงเป็นกระบวนการ สำคัญอันจะนำไปสู่ความเข้าใจฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะความดันสูง เช่น การเปลี่ยนแปลงของ โครงสร้างแถบพลังงานและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลำดับชั้นต่าง ๆ อันเป็นผลเนื่องมาจาก ความดัน การศึกษาโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงสมบัติภายใต้ความดันสูงนี้ไม่เพียงแต่เป็นที่ สนใจในวงการฟิสิกส์ แต่ยังเป็นงานวิจัยหลักสาขาหนึ่งของงานวิจัยทางด้านธรณีวิทยา และ ธรณี ฟิสิกส์ โครงการวิจัยนี้ต้องการสร้างรากฐานงานวิจัยทางด้านความดันสูงในประเทศไทยโดยมุ่งเน้น ที่การนำเทคโนโลยีทางด้านนี้มาศึกษาโครงสร้างของวัสดุ แผนงานวิจัยนี้เป็นการดำเนินการวิจัยปีที่ สองของแผนงานซึ่งได้ดำเนินการไปด้วยดี โดยโครงการวิจัยย่อยทั้งสองโครงการมีการสอดประสาน ในการทำงานวิจัยได้เป็นอย่างดีและมีพลวัตในการทำไปสู่การแก้ปัญหาใหม่ ๆ ที่เกิดขึ้นระหว่าง การวิจัย โดยในส่วนของโครงการวิจัยโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะรุนแรงนั้นหลังจากได้มีการ ผลิตผลงานได้ตรงตามแผนงานที่วางไว้ในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำตระกูลเทอเนอริยมี่ผลที่น่าสนใจคือ สามารถระบุการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปสู่โครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิก Cmc₂ ของ CuInSe₂ ซึ่งเป็นระบบที่ไม่เคยมีการศึกษามาก่อนและได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Physics :Condensed Matter ซึ่งมีค่า Impact Factor 1.964 แล้ว และได้ขยายผลการศึกษาไปสู่ความ เป็นไปได้ในการที่จะมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในลักษณะคล้ายกันนี้สำหรับ AgInTe₂ และพบว่า โครงสร้างแบบ Cmc₂ ก็เป็นโครงสร้างที่มีเสถียรภาพดีภายใต้ความดันสูงและมีสมบัติทางฟิสิกส์ที่ เปลี่ยนไปมากมายโดยมีการศึกษาควบคู่ไปกับงานทางทฤษฎีด้วย คณะผู้วิจัยได้มีการนำเสนอ ผลงานนี้ในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติรวมทั้งได้ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ นอกจากนั้นแล้วผลงานการศึกษาเชิงทฤษฎีของสารตระกูลนี้กำลังอยู่ระหว่างการปรับแก้บทความ หนึ่งฉบับและรอผลการพิจารณาอีกหนึ่งฉบับ นอกเหนือจากการทำวิจัยในโครงการนี้ได้ครบตาม เป้าหมายแล้วก็ได้มีการขยายการศึกษาไปสู่วัสดุอื่นจากที่ได้เคยนำเสนอไว้ในข้อเสนอโครงการ เนื่องจากสามารถทำการศึกษาได้โดยไม่ต้องใช้ทรัพยากรเพิ่มเติมมากนักนั่นคือสารในกลุ่มโลหะ ออกไซด์ได้แก่ CeO₂ และ โดยผลการวิจัยเป็นที่น่าพอใจมากและได้มีผลงานรับตีพิมพ์ไปแล้วหนึ่ง ฉบับในวารสาร International Journal of Modern Physics B รวมทั้งการวิจัยด้านการคำนวณเชิง ทฤษฎีที่สนใจศึกษาในสารตระกูลโลหะนั้นสามารถดำเนินการไปได้อย่างดีและมีความก้าวหน้าไป

มากกว่าแผนการที่วางไว้และปัจจุบันได้ค้นพบสมบัติที่น่าสนใจและมีผลงานที่อยู่ระหว่างรอผลการ
พิจารณาอีกหนึ่งบทความ

ในรายงานฉบับนี้ขอนำเสนอความก้าวหน้าอย่างละเอียดโดยจำแนกสำหรับแต่ละโครงการและ
แบ่งเป็นบทย่อยตามชนิดวัสดุที่ได้ดำเนินการศึกษาดังนี้

โครงการวิจัยโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะรุนแรง Metals and Semiconductors under extreme conditions

บทที่ 1 บทนำ

สำหรับงานวิจัยทางการทดลองภายใต้ความดันสูงนั้นเทคนิคในการทดลองเป็นสิ่งที่สำคัญมาก ทุกๆความก้าวหน้าที่ถูกนำมาพัฒนาใช้กับเครื่องมือส่งผลให้การทดลองอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นการขยายความสามารถในการทำวิจัยและเพิ่มพูนความรู้ใหม่ๆเกี่ยวกับสมบัติและการเปลี่ยนแปลงของสสารภายใต้สภาวะความดันสูง จนเมื่อไม่นานมานี้งานวิจัยทางด้านความดันได้มีส่วนสำคัญในการพัฒนางานวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์เนื่องมาจากเครื่องมือใหม่ที่เรียกว่า Diamond Anvil Cell (DAC) เครื่องมือชนิดนี้ถูกนำมาใช้ครั้งแรกโดย Weir และคณะเมื่อปี 1959 [1] เพื่องานทางด้านการศึกษาการดูดกลืนในย่านอินฟราเรดและในขณะเดียวกันโดยไม่เกี่ยวข้องกัน John C. Jamieson [2] ก็ได้นำมาใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึกผง นับแต่นั้นมา DAC ก็ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการทดลองต่างๆที่ความดันสูง เช่นการนำไปใช้กับการเลี้ยวเบนโดยผลึกผงโดย Piermarini และ Weir [3] และนำไปใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของผลึกเดี่ยวโดย Block และ Weir [4, 5] นอกจากนี้แล้วก็มีการพัฒนาเทคนิคใหม่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ DAC เช่นการใช้วงแหวนโลหะโดย Van Valkenburgh [6] การใช้ตัวกลางในการส่งผ่านความดันโดย Piermarini และคณะ [7] การใช้เทคนิคการเรืองแสงของทับทิมเพื่อการวัดความดันโดย Barnett และคณะ [8] เหล่านี้ล้วนเป็นจุดเริ่มของการวิจัยสสารภายใต้ความดันสูงโดยการสร้างสภาวะความดันสูงสามารถทำได้โดยเครื่องมือที่มีขนาดเล็กและในห้องปฏิบัติการทั่วไป สำหรับในประเทศไทยนั้นกลุ่มวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยการเริ่มต้นของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนารักษ์ ได้ทำการพัฒนาเทคนิคการทดลองภายใต้ความดันสูงมาโดยตลอดจนในปัจจุบันสามารถทำการออกแบบเครื่องมือรวมทั้งการเจียรเพชรหน้าตัดเพชรให้เป็น Anvil Device ได้เองภายในประเทศทั้งหมด ทำให้ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการทดลองถูกลงอย่างมากและสามารถสร้างความดันได้สูงสุดที่ 50 GPa หรือประมาณ 50,000 เท่าของความดันบรรยากาศที่ผิวโลกซึ่งเป็นระดับความดันที่ไม่สามารถสร้างได้โดยเทคนิคอื่นๆ นอกจากการพัฒนาเทคนิคในการสร้างความดันและการนำไปใช้ในการทดลองกับสารตัวอย่างแล้วเทคนิคการวัดความดันโดยใช้แสงยังได้รับการพัฒนาเพิ่มเติมและปรับปรุงโดยโครงการวิจัยในปีที่สองนี้ทำให้ปัจจุบันสามารถทำการวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมได้ตลอดทุกช่วงความดัน

โครงการวิจัยนี้ได้ดำเนินการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 , AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงต่อเนื่องจากโครงการในปีที่หนึ่ง และได้ขยายไปสู่การศึกษา CeO_2 ซึ่งมีความน่าสนใจเนื่องจากการประยุกต์ใช้งานวัสดุนี้อย่างมากและเป็นการทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องมือที่พัฒนาขึ้น ในการทดลองนี้ได้ทำการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้ DAC เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันทำได้โดยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิมซึ่งมีความยาวคลื่นสัมพันธ์กับความดัน และใช้อิเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการ

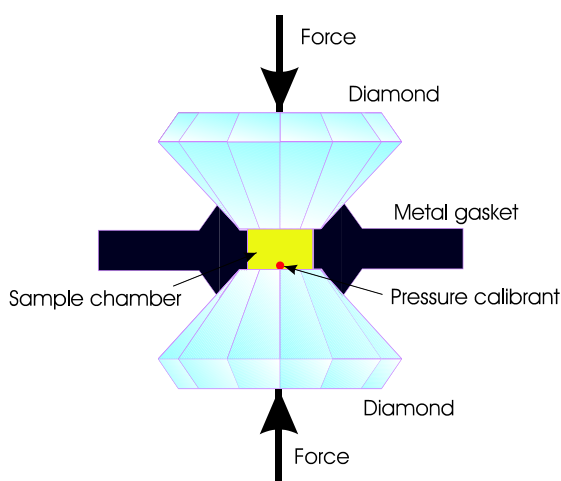
เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้าง ได้ทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง ซึ่งเป็นการดำเนินการวิจัยต่อเนื่องจากโครงการที่ได้รับการสนับสนุนในปีที่หนึ่งโดยมีการพัฒนาเครื่องมือเพิ่มเติมและปรับปรุงแนวทางและขั้นตอนในการดำเนินการวิจัยใหม่ รวมทั้งมีการพัฒนาโปรแกรมที่ใช้ในการปรับเทียบค่าความเข้าเพื่อให้ได้ข้อมูลที่ดีขึ้นสามารถเปรียบเทียบได้กับการทดลองที่ได้จากแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จากซินโครตรอน

ในรายงานการวิจัยฉบับนี้จะขอเสนอผลการดำเนินการวิจัยเป็นส่วนต่างๆ คือบทนำที่ได้นำเสนอแล้วในบทนี้ บทที่สองจะกล่าวถึงเทคนิคการสร้างความดันสูงในห้องทดลองรวมทั้งการวัดความดันและเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้พัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่องจากโครงการในปีแรก บทที่สามกล่าวถึงผลการทดลองและการคำนวณโครงสร้างของวัสดุที่สภาวะความดันสูงโดยที่ในส่วนของทฤษฎีในการคำนวณนั้นจะได้นำเสนอในรายงานของโครงการวิจัยการเปลี่ยนแปลงทางสถานะโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะรุนแรงซึ่งอยู่ในส่วนที่สองของแผนงานวิจัยเดียวกันนี้ เพื่อให้ไม่เป็นการซ้ำซ้อน และสำหรับในบทที่สี่จะได้ทำการสรุปผลการทดลองและแนวทางในการดำเนินการวิจัยต่อเนื่องในอนาคต

บทที่ 2 เครื่องมือที่พัฒนาขึ้นและระเบียบวิธีวิจัย

ไดมอนด์แอนวิลเซลล์(Diamond Anvil Cell, DAC)

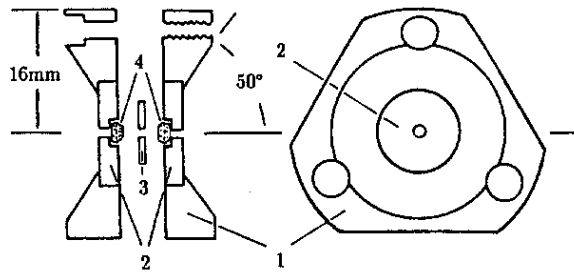
ปัจจุบันมี DAC หลากหลายรูปแบบและหลายชนิดเพื่อให้มีความเหมาะสมกับการใช้งานกับเทคนิคการวัดต่างๆกัน แต่ทุกรูปแบบต่างก็มีพื้นฐานและหลักการทำงานเหมือนกันนั่นคือสารตัวอย่างจะถูกบรรจุลงในช่องเพิ่มความดันซึ่งถูกสร้างขึ้นโดยการเจาะแผ่นโลหะให้เป็นรูแล้ววางลงระหว่างเพชรที่มีผิวหน้าเรียบประกบกัน การเพิ่มความดันสามารถกระทำได้โดยการกดหน้าเพชรทั้งสองเข้าหากันนั่นเอง โดยปกติตัววัดความดันจะถูกบรรจุอยู่ในช่องเพิ่มความดันนี้รวมอยู่กับสารตัวอย่างและช่องว่างระหว่างเพชรนี้ก็จะถูกเติมให้เต็มด้วยตัวกลางส่งผ่านความดันซึ่งโดยปกติจะใช้ของเหลวที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างและตัววัดความดัน รูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบสำคัญใน DAC พื้นฐาน สำหรับความแตกต่างใน DAC รูปแบบต่างกันั้นได้แก่กลไกการเพิ่มความดันและกลไกการวางตัวรวมทั้งการรองรับด้านหลังของเพชร Jayaraman ได้เขียนบทความเกี่ยวกับ DAC ชนิดต่างๆที่มีการออกแบบมาให้เหมาะสมกับการวัดปริมาณทางฟิสิกส์ต่างๆกัน [9]



รูปที่ 1 ส่วนประกอบหลักของ Diamond Anvil Cell โดยมีวงแหวนรองรับการบรรจุตัวอย่าง ตัวกลางส่งผ่านความดันและตัววัดความดัน

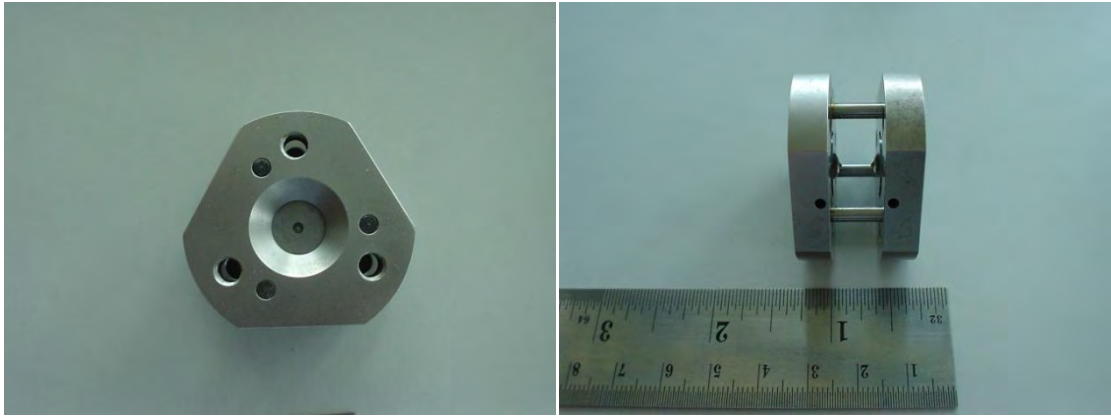
อุปกรณ์เพื่อการทดลองภายใต้ความดันโดย Diamond anvil cell ได้รับการพัฒนาขึ้นโดยอ้างอิงจากรูปแบบที่ออกแบบโดย Merrill และ Bassett [10] เราจึงนิยมเรียก DAC แบบนี้ว่า M-B DAC โดยที่จะมีช่องเปิดเป็นแบบทรงกรวย ซึ่งทำให้การตรวจจับกรวยการเลี้ยวเบนจากผลึกผงสามารถทำได้เป็นมุมกว้าง DAC แบบนี้เดิมทีออกแบบมาเพื่อให้ใช้กับผลึกเดี่ยวแต่อย่างไรก็ตามสามารถนำมาปรับให้ใช้กับการทดลองการเลี้ยวเบนโดยผลึกผงได้โดยที่วงแหวนการเลี้ยวเบนของ

Debye-Scherrer สามารถถูกตรวจจับได้เต็มวงทำให้สามารถศึกษาความเป็นเนื้อเดียวกันและการวางตัวของผลึกผลสามารถศึกษาได้ รูปที่2 แสดงภาคตัดของและส่วนประกอบต่างๆของ M-B DAC



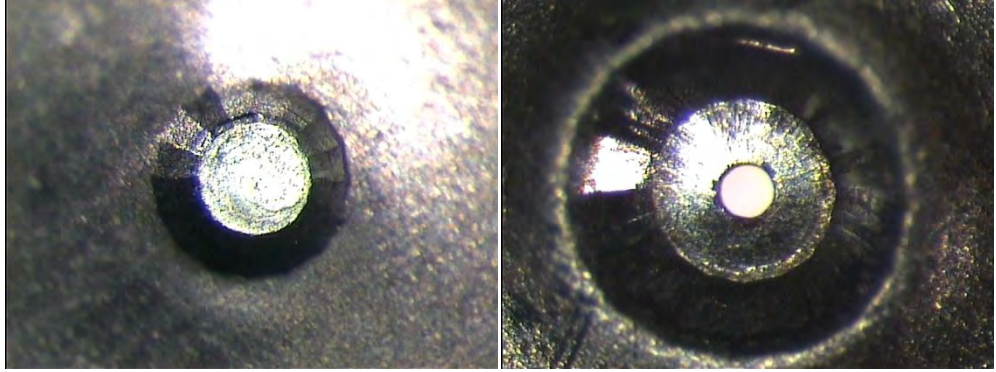
รูปที่2 แสดงโครงสร้างของ M-B DAC โดยที่ (1) โครงเหล็ก (2) แผ่นberyllium (3) วงแหวนโลหะ (4) เพชร [10]

เพชรถูกติดตั้งอยู่บนแผ่น beryllium (Be) ซึ่งมีความแข็งแรงเพียงพอที่จะรองรับแรงกดและมีความโปร่งแสงกับย่านรังสีเอกซ์ อย่างไรก็ตาม beryllium มีความเป็นพิษสูงทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปได้ในห้องปฏิบัติการทั่วไป แผ่นberylliumนี้มีช่องตรงกลางที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.8 มิลลิเมตรเพื่อให้สามารถทำการวัดทางแสงกับตัวอย่างได้ และเพื่อให้การวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมสามารถกระทำผ่านช่องนี้เช่นกัน แผ่นberyllium นี้ข้างหนึ่งถูกยึดติดอยู่กับตัวโครงเหล็ก ส่วนอีกข้างหนึ่งถูกยึดจับโดยนอตสามตัวเพื่อให้การวางตัวในแนวระนาบของผิวหน้าของเพชรสามารถปรับเปลี่ยนตำแหน่งได้ อย่างไรก็ตามใน M-B DAC นี้การวางตัวในแนวระดับของ เพชรไม่สามารถปรับเปลี่ยนได้ การสร้างโครงเหล็กในขั้นตอนแรกจึงจำเป็นต้องคำนึงถึงข้อนี้และทำการจัดแต่งให้โครงมีความเรียบมากที่สุด สองส่วนของ M-B DAC นี้ถูกกำหนดให้วางตัวอย่างถูกต้องในการเคลื่อนเข้าหากันโดยเข็มสามอันที่ช่วยควบคุมให้การเคลื่อนเข้าหากันมีความคงตัวในแนวระดับเสมอ การเพิ่มความดันก็สามารถกระทำได้โดยการใช้นอตสามตัวที่อยู่ที่มุมสามมุมของตัวโครงเหล็กในการผลักดันหน้าตัดของเพชรให้เคลื่อนตัวเข้าหากัน M-B DAC นี้มีมุมขาออกของโคนการเลี้ยวเบน 50° ซึ่งทำให้สามารถทำการตรวจจับวงแหวนการเลี้ยวเบนโดยผลึกผงหรือมุม 2θ ได้ถึง 50° หรือสำหรับผลึกเดี่ยวสามารถทำได้ถึง 100° สำหรับหน้าตัดเพชรขนาด 600 ไมโครเมตร ความดันสูงสุดสำหรับเครื่องมือนี้จะอยู่ที่ประมาณ 15-18 GPa และสำหรับหน้าตัดเพชรขนาดเล็กลงมาอีกก็ประมาณ 300 ไมโครเมตร ความดันสูงสุดจะอยู่ที่ประมาณ 30 GPa รูปที่3 แสดง M-B DAC ที่ถูกสร้างขึ้นใช้



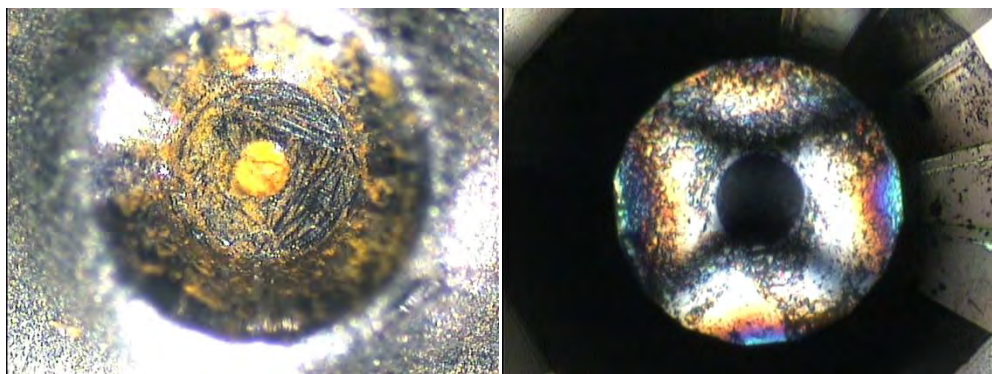
รูปที่3 แสดง M-B DACที่ถูกสร้างขึ้นเพื่อใช้ในประเทศ ซึ่งใช้เพชรขนาดหน้าตัด 300 ไมครอน

การนำวงแหวนมาใช้ในDACนี้มีความสำคัญอย่างมากในประวัติศาสตร์การพัฒนาของ DAC วงแหวนนี้รองรับการทำงานของ DAC ในหลายๆหน้าที่ ประการแรกวงแหวนนี้ทำหน้าที่เป็นช่องเก็บตัวอย่างไว้ระหว่างผิวหน้าตัดของเพชรเพื่อที่จะสร้างความดันสูงขึ้นภายในช่องนี้ และนอกจากนั้นแล้วภายนอกผิวหน้าตัดของเพชรนี้แผ่นโลหะที่นำมาใช้ทำวงแหวนนี้จะก่อรูปขึ้นเป็นวงล้อมรอบขอบเพชรเหมือนเข็มขัดเพื่อที่จะเสริมแรงดันได้เพื่อพยุงขอบเพชรไว้ให้สามารถทนต่อความดันสูงได้โดยไม่แตกหัก ถ้าหากปราศจากการพยุงนี้เพชรจะแตกหักที่ความดันไม่สูงมากนัก เนื่องจากมีแรงต้านการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไม่เพียงพอ โดยปกติแล้ววงแหวนนี้จะสร้างจากแผ่นโลหะแข็งที่มีความหนาประมาณ 250 ไมโครเมตร ซึ่งถูกนำมาทำการกดโดย DAC ก่อนให้มีความหนาเหลือเพียง 40 -50 ไมโครเมตร โดยที่รอบๆรอยกดนี้ผิวโลหะก็จะมีการก่อตัวเป็นวงช่วยเสริมหน้าตัดของเพชรดังรูปที่ 4 หลังจากนั้นแล้ว แผ่นโลหะนี้ก็จะถูกนำไปเจาะรูเพื่อใช้เป็นที่ใช้ตัวอย่างโดยเครื่องเจาะด้วยไฟฟ้า(Electrical Discharge Machine, EDM) ให้มีรูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50-200 ไมโครเมตร โดยเครื่องเจาะนี้ก็ได้รับการพัฒนาขึ้นจากโครงการวิจัยนี้ดังจะได้นำเสนอต่อไป ซึ่งทำให้การเจาะนี้สามารถทำได้ภายใต้กล้องจุลทรรศน์ทำให้มีความแม่นยำสูงเทียบเท่าเครื่องมือราคาแพงที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ รูปที่ 4 แสดงรูปแผ่นโลหะที่ได้รับการกดทับก่อนการเจาะรู และรูปแสดงวงแหวนที่เจาะและวางบนผิวหน้าตัดของเพชรแล้ว



รูปที่4 แสดงแผ่นโลหะที่ได้รับการกัดแล้วโดยเพชรขนาด 300 ไมโครเมตร (ซ้าย) และ วงแหวนที่พร้อมใช้งานหลังจากได้รับการเจาะโดยเครื่องเจาะด้วยไฟฟ้า(Micro-EDM)และวางบนผิวหน้าตัดเพชรแล้ว (ขวา)

เมื่อเตรียมวงแหวนนี้เสร็จแล้วและนำวงแหวนกลับมาวางบนตำแหน่งกึ่งกลางหน้าตัดของเพชร รูตรงกลางวงแหวนนี้ก็พร้อมที่จะใช้เป็นที่ใส่สารตัวอย่างและตัวกลางส่งผ่านความดัน และผลึกเดี่ยวขนาดเล็กของทับทิมเพื่อให้สามารถวัดความดันได้เมื่อเริ่มการทดลองดังเช่นในรูปที่ 4 หลังจากนั้นก็ทำการปิด DAC โดยการวางอีกข้างหนึ่งของ DAC ลงบนวงแหวน การเพิ่มความดันสามารถทำได้โดยการกดสองส่วนของ DAC เข้าหากันและความเครียดของผิวหน้าของเพชรสามารถสังเกตได้ผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์ ในระหว่างการเพิ่มความดันผู้ทดลองสามารถทำการเพิ่มความดันได้โดยการหมุนน็อตทั้งสามเข้าหากันทีละน้อยโดยต้องคำนึงถึงความขนานกันของผิวหน้าตัดเพชรด้วย เนื่องจากแรงเสียดทานระหว่างหน้าตัดเพชรและวงแหวนโลหะเป็นปัจจัยสำคัญที่ทำให้ช่องใส่ตัวอย่าง (sample chamber) สามารถทนต่อความดันสูงได้



รูปที่5 แสดงวงแหวนที่ได้รับการบรรจุตัวอย่างแล้ว และ ทางขวามือแสดงรูปแบบความเครียดบนผิวหน้าของเพชรเมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์

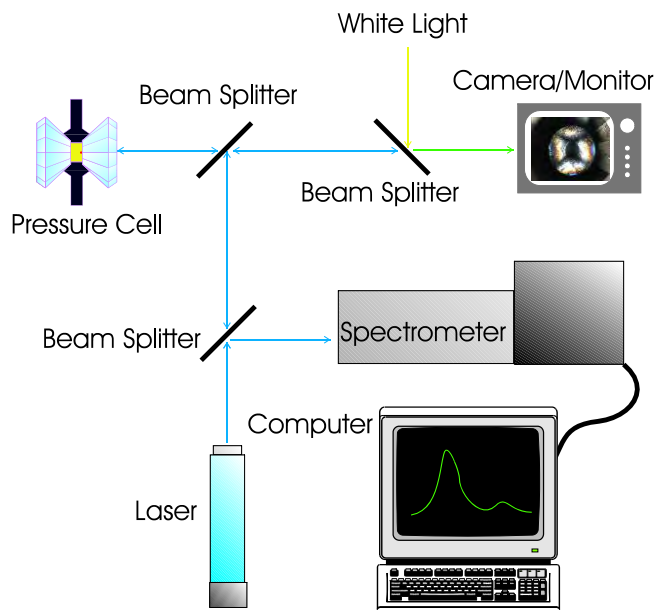
ในงานวิจัยนี้เทคนิคการสร้างความดันใช้ DAC ซึ่งมีช่องเปิดแบบเติมกรวยโดยเลือกใช้เพชรที่มีขนาดหน้าตัด 200 และ 300 ไมโครเมตรตามลำดับ สารตัวอย่างถูกบรรจุอยู่พร้อมด้วยตัวกลางที่ใช้ส่งผ่านความดันซึ่งสมบัติที่สำคัญของตัวกลางนี้คือยังคงไม่เปลี่ยนสภาพเป็นของแข็งที่ความดันสูงและที่สำคัญคือไม่รบกวนเทคนิคที่ต้องการใช้ในการวัดปริมาณทางฟิสิกส์ที่ต้องการซึ่งในที่นี้คือการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังนั้นในการทดลองนี้จึงต้องเลือกตัวกลางส่งผ่านความดันที่ไม่เป็นผลึกที่ความดันสูงนั้นคือของเหลวที่ประกอบด้วยส่วนผสมของเมทานอลและเอทานอลในอัตราส่วน 4:1 สำหรับระบบการวัดความดันที่เลือกใช้ในการทดลองนี้คือเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมดังจะได้กล่าวถึงรายละเอียดต่อไป

ระบบวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิม

เทคนิคนี้มีข้อดีเหมาะสำหรับการใช้ร่วมกับการศึกษาการเลี้ยวเบนของผลึกผงคือเนื่องจากทับทิมที่ใช้เป็นผลึกเดี่ยวที่มีขนาดเล็กมากและโดยธรรมชาติของทับทิมเป็นตัวสะท้อนรังสีเอกซ์ที่ไม่ดีอยู่แล้วทำให้แถบการเลี้ยวเบนที่วัดได้ไม่มีการเจือปนโดยแถบการเลี้ยวเบนของทับทิม ในเทคนิคนี้ทับทิมที่ถูกบรรจุไว้ร่วมกับสารตัวอย่างจะถูกทำให้เรืองแสงโดยเลเซอร์สีเขียวที่มีความยาวคลื่น 532 nm หรือแสงเลเซอร์สีฟ้ามีความยาวคลื่น 447 nm ซึ่งเส้นการเรืองแสงที่เกิดขึ้นมีสองเส้นประกอบด้วย R_1 และ R_2 ที่ความยาวคลื่น 692.7 นาโนเมตรและ 694.2 นาโนเมตรตามลำดับที่ความดันบรรยากาศปกติ ภายใต้ความดันสูงเส้นการเรืองแสงนี้จะมีการเปลี่ยนตำแหน่งไปที่ความยาวคลื่นสูงขึ้นอย่างเป็นเชิงเส้นในช่วง 0.0 – 2.2 GPa [11] และต่อมา Mao และคณะได้ทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อเพิ่มความแม่นยำในการวัดความดันและขยายช่วงของความสัมพัทธ์เพื่อให้สามารถใช้เทคนิคนี้ได้ถึงความดันสูงขึ้น [12] และได้เสนอสมการ:

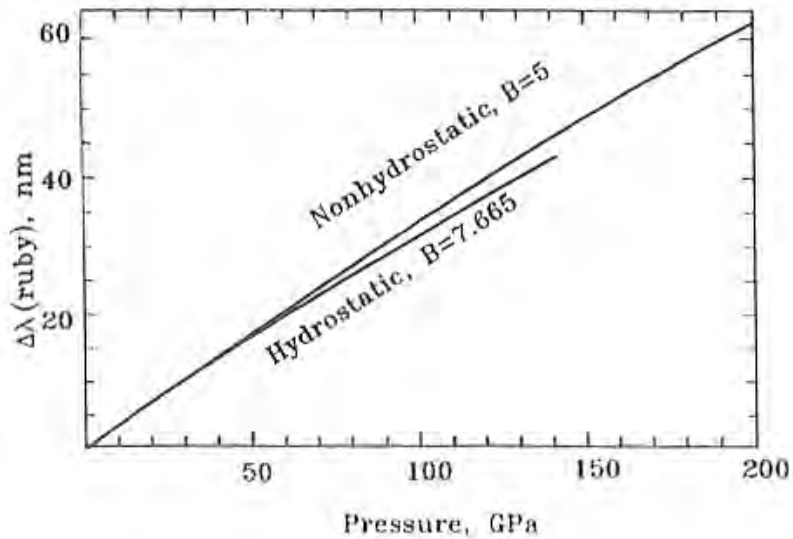
$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{694.24 \text{ nm}} \right)^B - 1 \right] \quad (1)$$

เมื่อ P คือความดันในหน่วย GPa และ $\Delta\lambda$ คือระยะที่เปลี่ยนไปของเส้นการเรืองแสง R_1 ที่เปลี่ยนความยาวคลื่นไปจากที่ความดันปกติที่ 694.2 นาโนเมตร โดยที่ B มีค่าเป็น 5.000 เมื่อการเพิ่มความดันเป็นแบบไม่อุทกสถิตยศาสตร์ (non-hydrostatics) และมีค่าเป็น 7.665 เมื่อการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิตยศาสตร์ (hydrostatic) ซึ่งค่า B ดังกล่าวขึ้นอยู่กับสารส่งผ่านความดัน โดยในงานวิจัยนี้ใช้สารผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอลในอัตราส่วน 4:1 ซึ่งพบว่าการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิตยศาสตร์ การจัดเครื่องมือที่ใช้ในการทดลองนี้ถูกแสดงในรูปที่ 5



รูปที่ 5 : แสดงแผนภาพระบบการวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมที่ใช้ในการวิจัยนี้

ระบบที่ใช้ใช้ลำแสงเลเซอร์จากแหล่งกำเนิดแบบ DPSS (Diode Pumped Solid State Laser) เป็นตัวกระตุ้นการเรืองแสง โดยลำแสงเลเซอร์นี้ถูกลำเลียงผ่านระบบใยแก้วนำแสงแล้วถูกโฟกัสโดยเลนส์ให้ตกกระทบบน DAC ซึ่งมีทับทิมบรรจุอยู่ภายในทำให้เกิดการเรืองแสงขึ้น แสงที่เกิดจากการเรืองแสงนี้ก็จะถูกลำเลียงย้อนกลับไปตามใยแก้วนำแสงและถูกแยกโดยตัวแยกให้เข้าสู่เครื่องสเปกโตรมิเตอร์ดังแสดงในแผนภาพ แสงที่ถูกตรวจจับโดยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์นี้ประกอบด้วยแสงหลายความยาวคลื่นซึ่งต้องถูกแยกโดยเกรตติงภายในเครื่องสเปกโตรมิเตอร์อีกครั้งให้ตกกระทบบนแถบของ (Charge Couple Device, CCD) รับแสงซึ่งเป็นตัวตรวจจับความเข้มของแสงที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กันและข้อมูลที่ได้นี้ก็就会被บันทึกลงบนเครื่องคอมพิวเตอร์เพื่อการคำนวณกลับให้เป็นค่าความดันต่อไปโดยใช้สมการที่ (1) อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้มีข้อเสียคือการวัดความดันไม่สามารถทำได้พร้อมกับการศึกษาแถบการเลี้ยวเบนจากรังสีเอกซ์ทำให้ค่าความดันที่ได้ อาจมีความคลาดเคลื่อนเล็กน้อยซึ่งค่าความคลาดเคลื่อนนี้สามารถทำให้ลดน้อยลงได้โดยการวัดค่าความดันสองครั้งคือก่อนและหลังการบันทึกแถบการเลี้ยวเบนแล้วทำการหาค่าเฉลี่ย



รูปที่ 6 : กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นของพีค R₁ ที่เลื่อนไปจากความดันบรรยากาศกับความดัน กรณีเส้นประเป็นการเพิ่มความดันเป็นแบบไม่อุทกสถิตยศาสตร์และกรณีเส้นทึบเป็นการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิตยศาสตร์ [12]

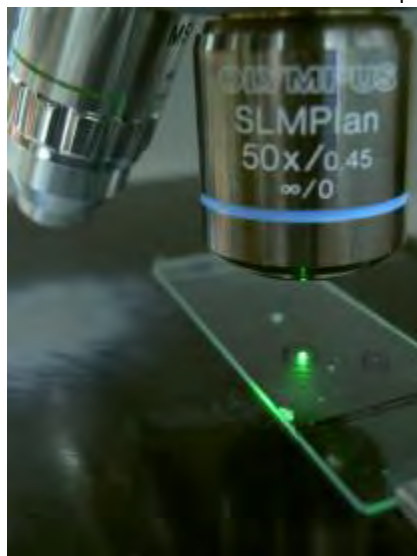
ระบบแสงที่พัฒนาพร้อมทดลองแล้วนั้นใช้ระบบลำเลียงแสงของกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงเพื่อให้การจัดระยะและการปรับโฟกัสของแสงเลเซอร์บนทับทิมขนาด 5 ไมโครเมตรสามารถทำได้โดยสะดวกดังแสดงในรูปที่ 7 และรูปที่ 8



รูปที่ 7 : แสดงระบบการวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมที่พัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัย



รูปที่ 8 : แสดงระบบการลำเลียงแสงเลเซอร์ผ่านกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูง



รูปที่ 8 : แสดงแสงเลเซอร์ที่โฟกัสผ่านกล้องจุลทรรศน์กำลังขยายสูงทำให้มีขนาดลำแสงที่มีขนาดเล็ก และมีความเข้มสูงมากเพื่อให้สามารถส่องผ่านเพชรเข้าไปกระตุ้นทับทิมขนาดเล็กใน DAC ได้

ระบบการเจาะวงแหวนประเก็นโดยใช้ไฟฟ้า (Electrical Discharge Machine, EDM)

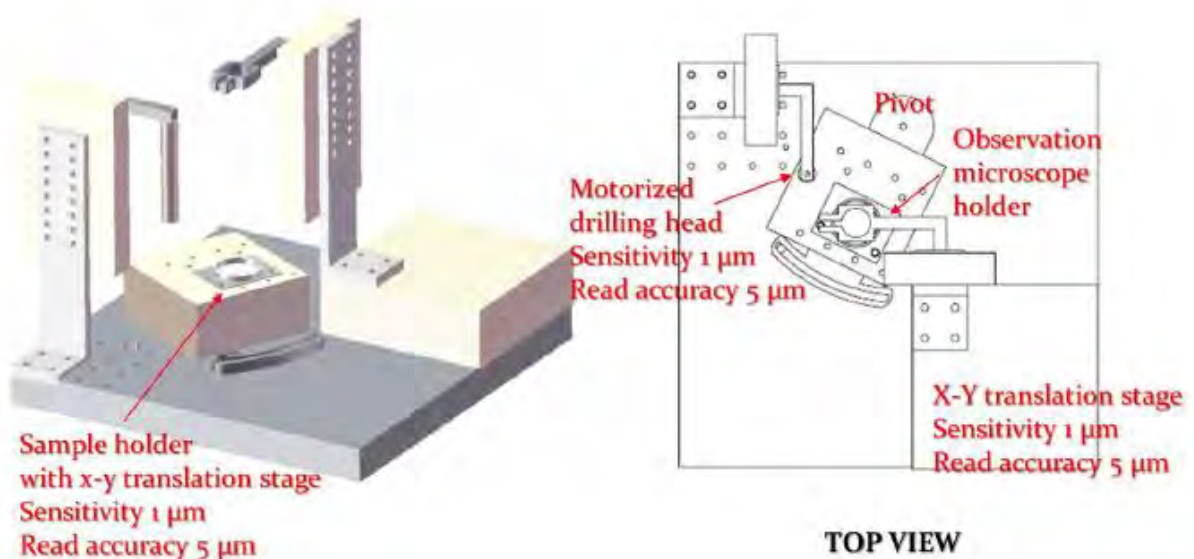
ในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างนั้นปัจจัยสำคัญที่สุดที่จะทำให้สามารถสร้างความดันได้สูงคือ ความเรียบและมีสมมาตรของช่องใส่ตัวอย่าง (Pressure Chamber) นั่นคือในกระบวนการเจาะแผ่น โลหะเพื่อสร้างวงแหวนประเก็นที่ใช้ใส่ตัวอย่างนั้นจำเป็นต้องมีความเรียบมากที่สุดเพื่อป้องกันไม่ใ้ วงแหวนเกิดการฉีกขาดได้ง่ายเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดันสูง ในอดีตที่ผ่านมานิยมใช้สว่านขนาด เล็กแบบไมโคร (Micro Driller) ในการเจาะแต่พบว่าในการใช้งานวงแหวนประเก็นที่เจาะด้วยสว่าน ขนาดเล็กนี้สามารถสร้างความดันได้ไม่เป็นที่น่าพอใจนักเนื่องจากสาเหตุหลายประการ

ประการแรกคือดอกสว่านที่ทำหน้าที่เจาะนั้นจำเป็นต้องเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูงเช่น ทังสเตนคาร์ไบด์ หรือมีการเคลือบอนุภาคของเพชรไว้ด้วย ทำให้มีราคาสูงมากและเนื่องจากเป็น ส่วนที่ต้องสัมผัสกับแผ่นโลหะที่เจาะตลอดเวลาทำให้เป็นส่วนที่เกิดการสึกหรอและสิ้นเปลืองมาก ที่สุด อีกทั้งบริเวณผิวรอบๆ วงแหวนด้านในที่ได้รับการเจาะนั้นจะไม่เรียบอาจมีรอยแตกขนาดเล็ก

และขรุขระซึ่งอาจจะเป็นจุดเริ่มต้นที่จะพัฒนาไปเป็นรอยแตกและทำให้วงแหวนประเก็นฉีกขาดไม่สามารถทนต่อความดันสูงได้ในที่สุด

ประการที่สองคือในการเจาะด้วยหัวสว่านขนาดเล็กนั้นการประมาณขนาดและตำแหน่งของช่องที่เจาะสามารถทำได้แม่นยำในระดับหนึ่งเท่านั้นและการควบคุมขนาดสามารถได้โดยการเปลี่ยนขนาดของหัวเจาะเพียงอย่างเดียวไม่สามารถใช้ปัจจัยอื่น ๆ ในการควบคุมได้ทำให้ขนาดของช่องที่เจาะมีขนาดที่ไม่หลากหลายมาก รวมทั้งการวางตำแหน่งให้กึ่งกลางหน้าเพชรก็สามารถทำได้ไม่ดีนัก

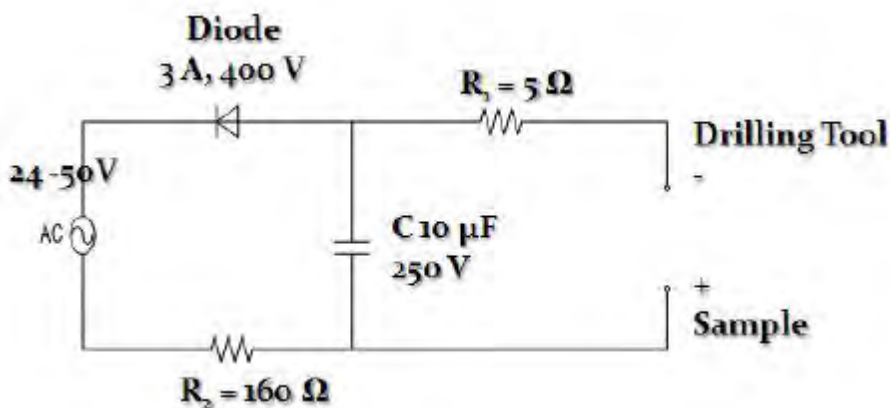
จากปัจจัยทั้งสองข้างต้นทำให้เกิดการพัฒนาเทคนิคเพื่อการเจาะช่องบนวงแหวนประเก็นโดยใช้ไฟฟ้าขึ้น โดยอาศัยหลักการเช่นเดียวกับเครื่องขึ้นรูปโดยใช้ไฟฟ้าขนาดใหญ่ที่เรียกว่าเครื่อง Electrical Discharge Machine หรือ EDM นั่นเองคุณสมบัติที่สำคัญของชิ้นงานที่ได้จากการขึ้นรูปโดยเครื่องนี้คือมีพื้นผิวเรียบเนื่องจากเกิดจากการกัดกร่อนโดยประจุไฟฟ้า (Spark Erode) เท่านั้นโดยที่ขั้วไฟฟ้า (Electrode) และชิ้นงานไม่ได้มีการสัมผัสกันโดยตรง เครื่อง EDM ที่พัฒนาขึ้นใช้หลักการสร้างประจุไฟฟ้าจำนวนมากบนแผ่นโลหะและใช้ลวดทังสเตนเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการเจาะให้เคลื่อนตัวเข้ามาใกล้แผ่นโลหะโดยมีการสร้างความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าและพื้นผิวที่ต้องการเจาะ เมื่อวัตถุทั้งสองเคลื่อนตัวเข้าใกล้กันมากจนถึงระยะหนึ่งจะเกิดการสปาร์คขึ้นและพื้นผิวโลหะก็จะค่อย ๆ ถูกกัดกร่อนออกไป ถ้าหากกระบวนการนี้เกิดขึ้นซ้ำ ๆ พื้นผิวโลหะนั้นก็จะถูกกัดกร่อนออกไปเป็นรูปทรงเช่นเดียวกันกับขั้วไฟฟ้าที่ใช้ นอกจากคุณภาพของพื้นผิวที่ถูกเจาะแล้วในกรณีนี้ช่องที่ต้องการเจาะควรจะอยู่ในตำแหน่งกึ่งกลางหน้าเพชรพอดีเพื่อให้เกิดสมมาตรของแรงเสียดทานรอบ ๆ ช่องและทำให้สามารถทนความดันได้สูงขึ้นนั่นเอง การออกแบบระบบนี้จึงต้องคำนึงถึงความสามารถในการวางตำแหน่งของขั้วไฟฟ้าลงในตำแหน่งที่ต้องการได้อย่างแม่นยำในระดับที่มีความผิดพลาดไม่เกิน 5 ไมโครเมตร



รูปที่ 9 : ภาพแสดงระบบ EDM ที่ออกแบบขึ้น

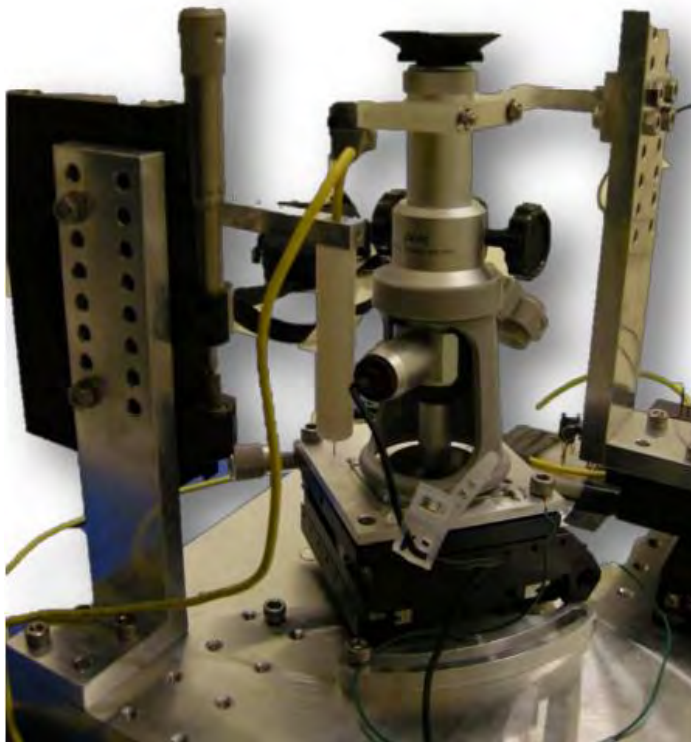
หลักการที่สำคัญของเครื่องนี้คือการแบ่งชุดควบคุมการเคลื่อนตำแหน่งออกเป็นสามชุด โดยชุดแรกเป็นชุดที่ใช้ควบคุมขั้วไฟฟ้าที่ทำหน้าที่เป็นหัวเจาะ โดยสามารถควบคุมได้ในทิศทางแนวตั้งเท่านั้น (แกน z) ชุดที่สองคือชุดที่ใช้ควบคุมตำแหน่งในแนวระนาบ (ระนาบ x-y) โดยชุดควบคุมทั้งสองทั้งชุดนี้ถูกติดตั้งบนรางเลื่อนที่มีความเที่ยงตรงสูงอีกชั้นหนึ่ง สำหรับชุดสุดท้ายใช้ในการควบคุมกล้องจุลทรรศน์ในแนวระนาบ และแกนตั้งเพื่อการปรับระยะโฟกัสด้วย สำหรับการใช้งานเครื่องเจาะนี้สามารถทำได้โดยปฏิบัติตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. วางวัสดุที่ต้องการเจาะบนแท่นตัวอย่างและใส่ของเหลวไดอิเล็กทริกให้ท่วมชิ้นงาน
2. เลื่อนชุดควบคุมที่สอง (ชุดที่ติดตั้งบนรางเลื่อนความเที่ยงตรงสูง) ไปใต้หัวเจาะและเริ่มทำการสปาร์ค 5-6 ครั้งเพื่อระบุตำแหน่งที่หัวเจาะจะสัมผัสกับชิ้นงานและระบายของเหลวไดอิเล็กทริกออก
3. เลื่อนชุดควบคุมที่สองโดยรางเลื่อนความเที่ยงตรงสูงให้ไปอยู่ใต้กล้องจุลทรรศน์โดยห้ามทำการปรับชุดควบคุมตำแหน่งในแนวระนาบ (ระนาบ x-y) เด็ดขาด
4. ใช้ชุดควบคุมที่สาม (ชุดควบคุมกล้อง) ในการปรับตำแหน่งของกล้องจุลทรรศน์ให้จุดกึ่งกลางของมุมมอง (Cross wire) ซ้อนทับกับรอยเจาะที่ได้ทำการระบุตำแหน่งไว้ในขั้นตอนที่ 2 เพื่อให้กล้องจุลทรรศน์มองไปยังตำแหน่งที่หัวเจาะจะทำการเจาะจริง
5. ใช้ชุดควบคุมที่สอง (ชุดที่ติดตั้งบนรางเลื่อนความเที่ยงตรงสูง) ในการปรับวัตถุที่ต้องการเจาะให้ตำแหน่งที่ต้องการเจาะอยู่บน Cross wire เมื่อเสร็จสิ้นขั้นตอนนี้จึงแน่ใจได้ว่าตำแหน่งที่ต้องการเจาะจะอยู่ตรงกับตำแหน่งที่หัวเจาะจะทำการเจาะจริง
6. เลื่อนชุดควบคุมที่สองโดยรางเลื่อนความเที่ยงตรงสูงให้ไปอยู่ใต้หัวเจาะและใส่ของเหลวไดอิเล็กทริกให้ท่วมชิ้นงานพร้อมเริ่มทำการเจาะได้โดยการเลื่อนหัวเจาะขึ้นลงตามแนวตั้งเท่านั้น



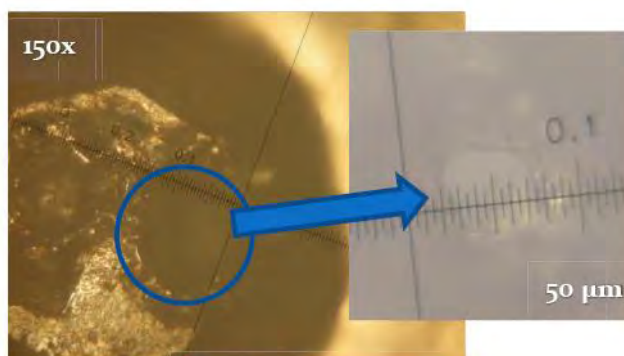
รูปที่ 10 : วงจรควบคุมความต่างศักย์และกระแสในการเจาะ

สำหรับเทคนิคที่ใช้ในการควบคุมขนาดของรูที่ได้จากเครื่องเจาะ Micro-EDM ที่พัฒนาขึ้นนี้นั้น นอกจากการเปลี่ยนแปลงขนาดของลวดทังสเตนที่ใช้เป็นขั้วไฟฟ้าที่หัวเจาะแล้ว การเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าสามารถทำให้ปริมาณการสปาร์คมากหรือน้อยได้ซึ่งส่งผลถึงขนาดและความเรียบของขอบรูที่ได้ด้วย



รูปที่ 11 : เครื่อง Micro-EDM ที่ได้รับการพัฒนาขึ้นใช้งาน

ผลการเจาะของเครื่อง Micro-EDM เป็นที่น่าพอใจมากโดยสามารถทำการเจาะได้อย่างเที่ยงตรงและแม่นยำรวมทั้งได้วงแหวนประเก็นที่มีคุณภาพสูงเหมาะสำหรับการใช้งาน นอกจากนี้แล้วเครื่องมือชุดนี้ยังได้ถูกนำไปสร้างรูเข็ม (Pinhole) สำหรับการใช้งานที่ระบบลำเลียงแสงที่แปดอีกด้วย



From microscope 150x

รูปที่ 12 : แสดงรูเข็มที่เจาะโดยเครื่อง Micro-EDM

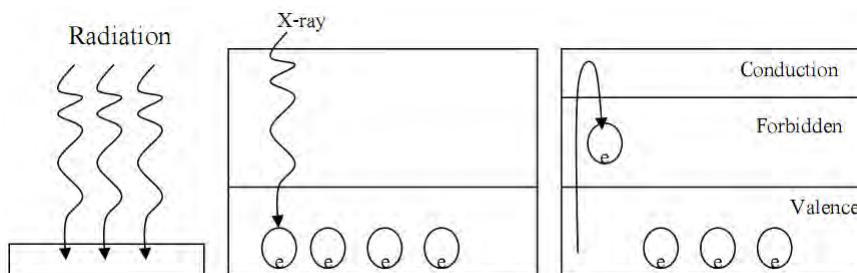
เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุม

ในการใช้งานรังสีเอกซ์เพื่อการศึกษาโครงสร้างของวัสดุนั้น เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุมเป็นเทคนิคที่มีการใช้งานมากที่สุด โดยกล่าวได้ว่ามีการใช้เทคนิคนี้มากกว่า 80% เลยทีเดียว อย่างไรก็ตามการใช้งานเทคนิคนี้ในเครื่องมือวัดที่เรียกว่า X-ray Diffractometer ส่วนมากเป็นแบบการใช้รังสีเอกซ์ในการยิงสะท้อนผิวหน้าของตัวอย่างหรือที่เรียกว่า Bragg-Brentano Geometry ซึ่งมีข้อจำกัดมากในการศึกษาวัสดุภายใต้สภาวะทางอุณหพลศาสตร์ต่าง ๆ ที่ไม่ใช่สภาวะปกติ ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้จึงจำเป็นต้องพัฒนาระบบการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุมโดยใช้รังสีเอกซ์แบบส่งผ่าน (Transmission Geometry) หรือที่นิยมเรียกว่า Debye-Scherrer Geometry เพื่อให้สามารถใช้งานร่วมกับ DAC ที่ได้พัฒนาขึ้นแล้วได้อย่างมีประสิทธิภาพ สำหรับอุปกรณ์ตรวจจับ (Detector) ที่เลือกใช้คืออิมเมจเพลตแบบธรรมดาซึ่งจะได้นำเสนอในหัวข้อต่อไป

อิมเมจเพลต

อิมเมจเพลต (Image Plate) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้บันทึกความเข้มของรังสีเอกซ์ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยจะบันทึกข้อมูลเป็นสองมิติ มีสภาพไวสูง และสามารถบันทึกปริมาณรังสีได้ในช่วงกว้าง [13] ทำให้ข้อมูลที่บันทึกจากอิมเมจเพลตมีคุณภาพสูงและเหมาะสมกับการนำไปใช้วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของสาร ดังนั้นจึงนิยมใช้อิมเมจเพลตในการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

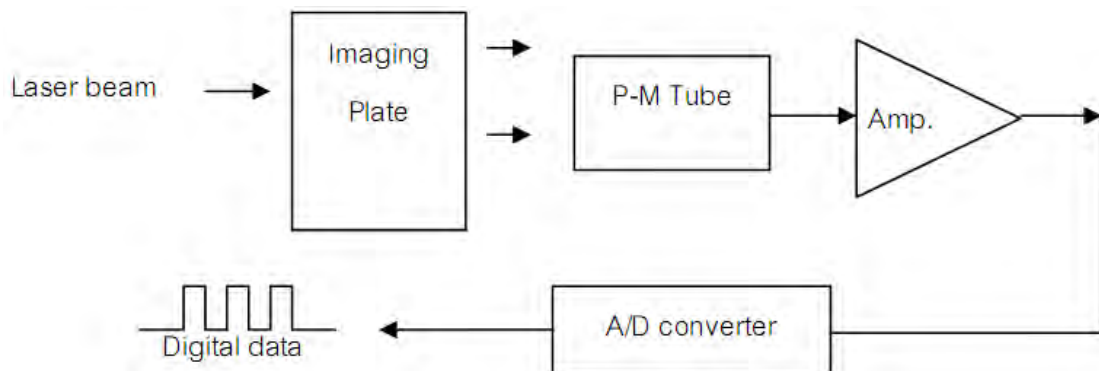
อิมเมจเพลตสร้างจากสารเรืองแสงจำพวก $BaFX:Eu^{+2}$ ($X=Cl, Br$) เคลือบอยู่บนสารโพลิเมอร์ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลต ผลึกของแบเรียมแฮไลด์ที่ถูกโด๊ป (doped) ด้วยยูโรเบียมจะแตกตัวให้อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนตรงตำแหน่งที่ได้รับรังสีเอกซ์ถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์ (valence band) ขึ้นมาสู่แถบการนำ (conduction band) และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม (forbidden band) บริเวณที่เรียกว่า คัลเลอร์เซนเตอร์ (color center) [13] ดังแสดงในภาพด้านล่าง



รูปที่ 13 : รังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลตทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์ขึ้นมาสู่แถบการนำ และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม [14]

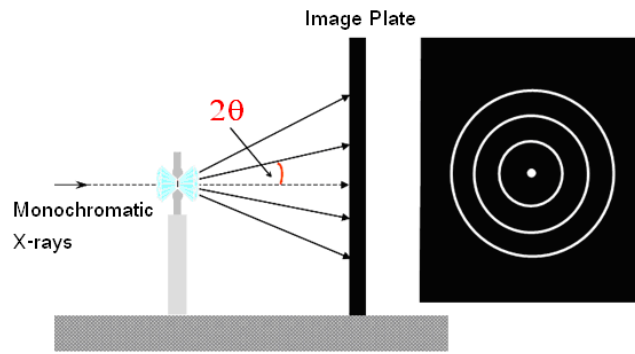
การที่อิเล็กตรอนถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้ามนี้ เปรียบเสมือนการเก็บพลังงานไว้จนกว่าจะมีการกระตุ้นให้มีการคายพลังงานออกมาอีกครั้ง โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่เก็บไว้นี้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบในแต่ละจุด อิมเมจเพลตที่ได้รับรังสีเอกซ์แล้วนี้ จะเกิดการเรืองแสงได้เมื่อนำไปเข้าเครื่องสแกนอิมเมจเพลต (Image Plate Scanner) ที่มีเลเซอร์เป็นตัวกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบต้องห้ามกลับสู่แถบเวเลนซ์ โดยจะปลดปล่อยพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 400 nm ออกมา โดยที่ความเข้มของแสงในแต่ละตำแหน่งที่ปล่อยออกมา นั้นจะเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ [14]

เครื่องสแกนอิมเมจเพลต มีหลักการทำงานเช่นเดียวกับเครื่องสแกนด้วยแสงเลเซอร์ (laser scanner) โดยใช้การกวาดลำแสงเลเซอร์ไปบนอิมเมจเพลตที่ละแถวจากบนลงล่าง ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบต้องห้ามกลับสู่แถบเวเลนซ์แล้วคายพลังงานออกมาในรูปของแสง แสงเหล่านี้จะเข้าสู่หลอดทวีคูณโฟลต (photomultiplier tube) เพื่อเปลี่ยนจากแสงเป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นส่งต่อสัญญาณไปยังภาคขยายสัญญาณอีกครั้ง สัญญาณที่ได้นี้เป็นสัญญาณแอนาล็อกซึ่งจะถูกแปลงเป็นสัญญาณดิจิทัลเพื่อส่งข้อมูลให้เครื่องคอมพิวเตอร์ประมวลผลเป็นภาพดิจิทัลต่อไป [14] ดังแสดงในรูปที่ 14

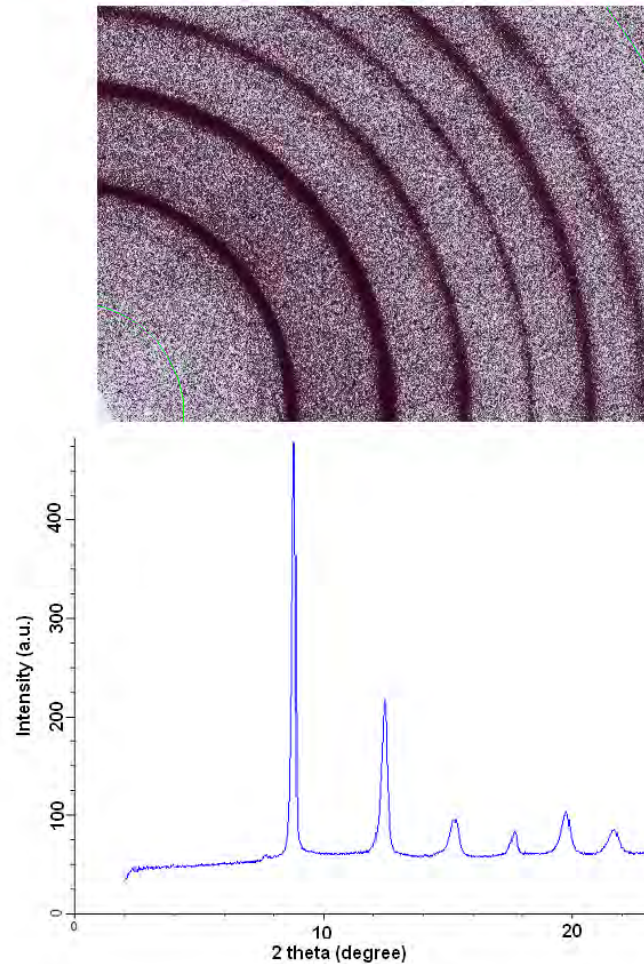


รูปที่ 14 : แผนผังการทำงานของเครื่องสแกนอิมเมจเพลต [14]

อิมเมจเพลตสามารถนำมาใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงได้ โดยมีลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 15 และสามารถประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมของแบร์ริกก็ได้ ดังแสดงในรูปที่ 16



รูปที่ 15 : การจัดวางอิมเมจเพลตเพื่อใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูง ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะเป็นวงกลม เนื่องจากผลึกมีการเรียงตัวแบบสุ่ม [15]



รูปที่ 16 : ผลที่ได้จากการประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลตซึ่งอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมของแบร์ริก

อย่างไรก็ตามการนำข้อมูลจากอิมเมจเพลตมาใช้นั้นต้องคำนึงถึงปัจจัยที่สำคัญหลายประการเนื่องจากอิมเมจเพลตที่ต้องการนำมาพัฒนานี้เป็นอิมเมจเพลตที่ออกแบบมาเพื่อใช้งานด้าน Radiography ความแม่นยำในการอ่านตำแหน่งจึงไม่ได้รับการสนใจมากนักในกระบวนการอ่านเพลต ดังนั้นในหัวข้อต่อไปจะเป็นการนำเสนอเทคนิคที่ได้พัฒนาขึ้นเพื่อให้ตำแหน่งและระยะทางที่อ่านได้จากอิมเมจเพลตมีค่าความผิดพลาดน้อยที่สุด โดยการประยุกต์ใช้เทคนิคนี้ทดแทนอิมเมจเพลตที่ออกแบบมาเพื่องานศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นสามารถประหยัดงบประมาณได้มากกว่าสิบล้านบาทเมื่อเปรียบเทียบกับราคาตลาดในปัจจุบัน

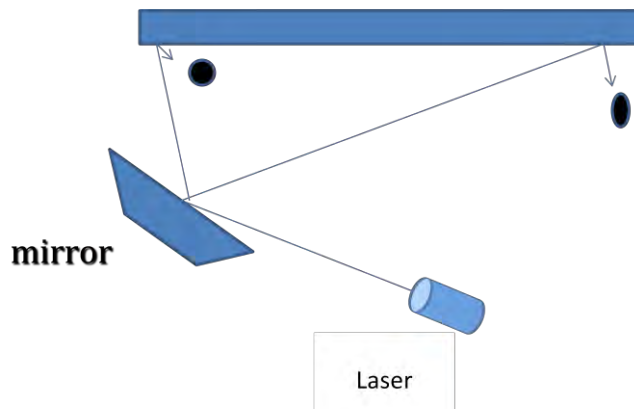
การปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริด

ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการอ่านภาพจากเครื่องอ่านอิมเมจเพลต เป็นปัญหาสำคัญประการหนึ่งซึ่งทำให้ข้อมูลที่ได้อ่านจากอิมเมจเพลตมีลักษณะผิดเพี้ยนไป ส่งผลให้ข้อมูลที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างของผลึกมีความผิดเพี้ยนตามไปด้วย การปรับแต่งเครื่องอ่านอิมเมจเพลตจึงมีความสำคัญมาก โดยทั่วไปแล้วปัญหาความผิดเพี้ยนจากการอ่านข้อมูลบนอิมเมจเพลตเกิดขึ้นเนื่องจาก 2 องค์ประกอบสำคัญ

- 1) ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการตอบสนองต่อรังสีเอกซ์ของเครื่องอ่านอิมเมจเพลตมีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง
- 2) ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากลำแสงเลเซอร์ที่ทำการยิงเพื่ออ่านอิมเมจเพลตมีลักษณะผิดเพี้ยน

ความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการตอบสนองต่อรังสีเอกซ์ดังกล่าวสามารถแก้ปัญหาก็ได้โดย ฉายคลื่นรังสีเอกซ์ที่มีลักษณะสม่ำเสมอลงบนอิมเมจเพลต จากนั้นนำอิมเมจเพลตไปอ่านข้อมูลด้วยเครื่องอ่านอิมเมจ-เพลต เนื่องจากรังสีเอกซ์ที่ฉายลงบนอิมเมจเพลตมีลักษณะสม่ำเสมอ ดังนั้นทำให้เราทราบได้ว่าตำแหน่งใดบนอิมเมจเพลตที่มีลักษณะการอ่านค่าความเข้มเพี้ยนไปจากปกติซึ่งขั้นตอนนี้ทำโดยช่างเทคนิคในขั้นตอนการติดตั้งเท่านั้นและเนื่องจากความเพี้ยนนี้เกิดจากสมบัติของเส้นใยนำแสงภายในดังนั้นจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนักตลอดอายุการใช้งานของเครื่องมือ

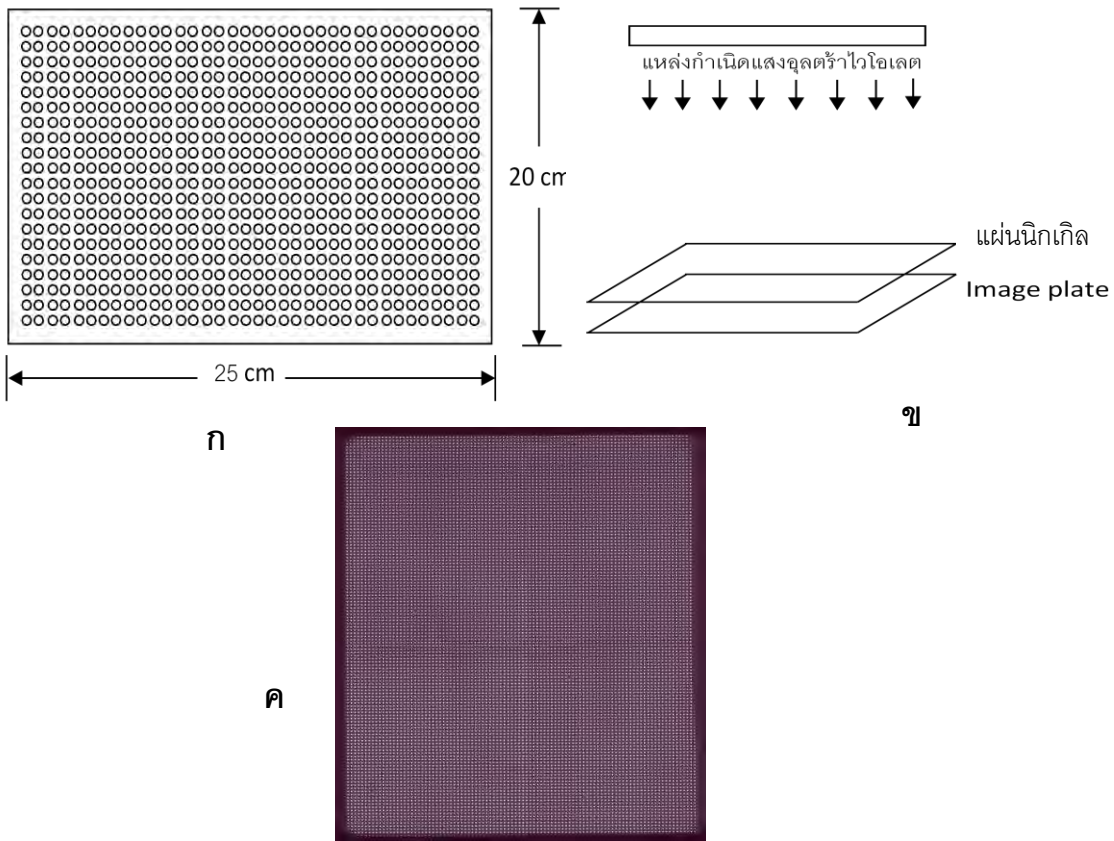
ในงานวิจัยครั้งนี้จะมุ่งเน้นไปที่การแก้ปัญหาคความคลาดเคลื่อนของเครื่องอ่านอิมเมจเพลตแบบที่สองกล่าวคือ ในตัวเครื่องอ่านอิมเมจเพลตตรงส่วนที่ยิงเลเซอร์เพื่อทำการกระตุ้นอิเล็กตรอน ในสภาวะคัลเลอร์ เซนเตอร์ เพื่อให้อิเล็กตรอนกลับสู่ภาวะปกติและวัดปริมาณคลื่นรังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมานั้นจะอยู่หนึ่ง ลำเลเซอร์จะเคลื่อนไปบนอิมเมจเพลตโดยใช้กระจกที่มีมอเตอร์เป็นตัวควบคุมแล้วทำการสะท้อนแสงเลเซอร์ลงบนอิมเมจเพลตดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 : แสดงจุดของเลเซอร์ในแต่ละตำแหน่งบนอิมเมจเพลต

เนื่องจากอิมเมจเพลตมีลักษณะแบน และแหล่งกำเนิดเลเซอร์อยู่หนึ่ง เมื่อเลเซอร์ทำการกวาดภาพลงบนอิมเมจเพลตนั้น แต่ละตำแหน่งจะมีลักษณะของจุดเพี้ยนไปจากแหล่งกำเนิดที่เป็นวงกลม สาเหตุอีกประการหนึ่งเกิดขึ้นเนื่องจาก อัตราเร็วเชิงมุมของกระจกที่ทำการสะท้อนแสงเลเซอร์ลงบนอิมเมจเพลตมีค่าคงที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของอัตราเร็วในการสแกนของเลเซอร์มีค่าแปรปรวน สาเหตุทั้งสองประการนี้ส่งผลให้ขนาดและการแบ่งแยกของแต่ละพิกเซลมีค่าไม่แน่นอน

เนื่องจากข้อมูลเกี่ยวกับตำแหน่งไม่ได้ถูกเก็บค่าไว้ในไฟล์ภาพที่ได้จากเครื่องอ่าน โดยเครื่องอ่านจะบันทึกเฉพาะค่าความเข้มแสงของแต่ละพิกเซลเท่านั้นไม่ได้ระบุตำแหน่งของแต่ละจุดบนอิมเมจเพลตในรูปของพิกเซลจริงๆ นอกจากนี้ระยะห่างระหว่างพิกเซลก็ไม่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องทำให้ตำแหน่งของพิกเซลมีค่ามาตรฐานเพื่อที่การอ่านข้อมูลจากอิมเมจเพลตจะได้ไม่ผิดเพี้ยน โดยวิธีการดังกล่าวสามารถทำได้โดยวิธีการที่เรียกว่าการเทียบมาตรฐานโดยใช้กริด (Grid calibration)[16] ซึ่งทำได้โดยการวางแผ่นตะแกรงนิกเกิลบางลงบนแผ่นอิมเมจเพลต แล้วฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ต ให้มีลักษณะขนานไปกับแนวรูของแผ่นนิกเกิล หรือตั้งฉากกับอิมเมจเพลตดังแสดงในรูปที่ 18 โดยพยายามให้รังสีตกกระทบอิมเมจเพลตอย่างสม่ำเสมอและทั่วถึง ขนาดของรูบนแผ่น นิกเกิลมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $200 \mu\text{m}$ และอยู่ห่างกัน 1.997 mm รังสีบางส่วนจะถูกดูดกลืนโดยนิกเกิล และส่วนที่เหลือจะผ่านรูบนตะแกรงทำให้เกิดภาพของจุดที่เป็นระเบียบบนอิมเมจเพลตดังแสดงในรูปที่ 18 (ค) โดยเทคนิคนี้มีข้อเสียคือการวางแผ่นตะแกรงกริดให้เรียบเสมอกับอิมเมจเพลตนั้นยากมากที่จะทำได้สมบูรณ์แบบ ทำให้เสียเวลามากในการวางแผ่นกริดและถึงแม้จะวางได้ก็ไม่สมบูรณ์แบบนัก ดังนั้นคณะผู้วิจัยจึงได้พัฒนาเทคนิค Antigrid เพื่อให้สามารถทำการปรับเทียบได้โดยการใส่แผ่นกริดในขั้นตอนการสแกนแทนดังจะได้นำเสนอขั้นตอนต่อไปโดยเทคนิคที่พัฒนาขึ้นนี้มีข้อจำกัดคือสามารถใช้ได้กับ เครื่องสแกนรุ่น Storm 820 เท่านั้น

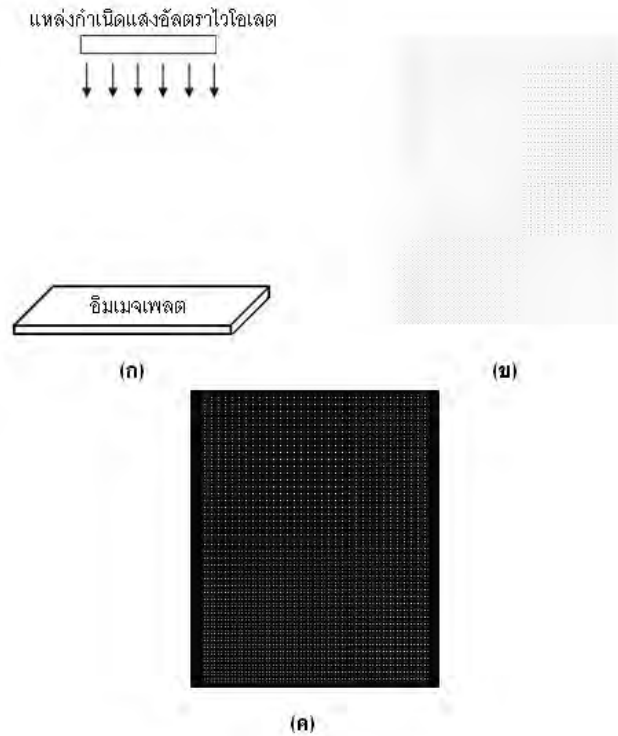


รูปที่ 18 : (ก)แสดงภาพจำลองของแผ่นนิกเกิล (ข) แสดงภาพการฉายรังสีผ่านแผ่นนิกเกิลเพื่อทำให้เกิดภาพจุดสม่ำเสมอ (ค) แสดงภาพจุดบนอิมเมจเพลตที่เกิดจากการฉายรังสีผ่านแผ่นนิกเกิล

การอ่านข้อมูลที่บันทึกจากอิมเมจเพลตในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Storm 820 และ Phosphour Imager 445SI เป็นเครื่องอ่านอิมเมจเพลต ซึ่งใช้เลเซอร์ไดโอดที่มีความยาวคลื่น 635 nm เป็นตัวกระตุ้นอิเล็กตรอนในสภาวะกัลเลอร์เซนเตอร์กลับสู่สถานะปกติ การทำงานของเครื่อง Storm 820 และ Phosphour Imager 445SI จะถูกควบคุมด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์ โดยใช้โปรแกรม Scanner Control ในการกำหนดขนาดของพิกเซลและพื้นที่บนอิมเมจเพลตที่ต้องการอ่าน เมื่อเครื่องทำการอ่านข้อมูลบนอิมเมจเพลต เลเซอร์จะเลื่อนไปบนอิมเมจเพลตที่ละแถวจากบนลงล่าง ด้วยอัตราเร็วคงที่จนครบตามพื้นที่ที่กำหนด โดยไฟล์ภาพที่ได้จากเครื่องอ่านอิมเมจเพลตนั้น จะปรากฏเฉพาะค่าความเข้มแสงของแต่ละพิกเซลเท่านั้น ไม่ได้ระบุตำแหน่งของแต่ละจุดบนอิมเมจเพลตด้วย ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำให้ตำแหน่งของพิกเซลเป็นค่ามาตรฐาน กล่าวคือ สามารถระบุตำแหน่งของแต่ละจุดบนอิมเมจเพลตได้อย่างถูกต้องและแม่นยำ โดยใช้วิธีการที่เรียกว่า การปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้ส่วนกลับของกริด (Antigrd calibration) [16] ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

- 1) ฉายรังสีอัลตราไวโอเลตตกกระทบบนอิมเมจเพลตซึ่งวางอยู่บนพื้นราบ โดยพยายามให้รังสีตกกระทบบนอิมเมจเพลตอย่างสม่ำเสมอในที่นี้อิมเมจเพลตจะบันทึกรังสีที่ตกกระทบบไว้
- 2) นำแผ่นนิกเกิลซึ่งเจาะรูไว้อย่างเป็นระเบียบ (แต่ละรูมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 200 μm และอยู่ห่างกัน 1.997 mm) วางบนเครื่องสแกนและวางอิมเมจเพลตทับบนแผ่นนิกเกิล เนื่องจากอิมเมจเพลตมีน้ำหนักค่อนข้างมากจึงทำให้แผ่นนิกเกิลราบเรียบ
- 3) ใช้โปรแกรม Scanner Control สแกนภาพอิมเมจเพลตโดยกำหนดขนาดของพิกเซลเป็น 100 μm และกำหนดพื้นที่สแกนเป็นพื้นที่ทั้งหมดบนอิมเมจเพลต ภาพที่ได้สามารถอ่านได้ด้วยโปรแกรม EDIPUS [16] หรือ FIT2D [17] ซึ่งจะมีลักษณะเป็นจุดที่ชัดเจนและสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 19 (ค) ทั้งสองโปรแกรมนี้มีหลักการทำงานคล้ายคลึงกันคือสามารถอ่านไฟล์ภาพแบบพิกเซลได้และสามารถทำการอินทิเกรตความเข้มได้เหมือนกัน โดยโปรแกรมทั้งสองนี้สามารถขอใช้ได้ฟรีและมีกลุ่มผู้ใช้งานมากในงานด้านนี้อยู่แล้วทำให้คณะผู้วิจัยไม่ต้องพัฒนาโปรแกรมเพื่อทำงานนี้อีก
- 4) ใช้โปรแกรม grid [16] คำนวณหาตำแหน่งของพิกเซลที่ถูกต้องโดยการพิตกับระยะห่างระหว่างจุดกริด โดยที่แต่ละจุดกริดจะอยู่ห่างกันเป็นระยะทาง 1.997 mm ผลที่ได้ตั้งปรากฏในรูปที่ 20 ซึ่งพบว่า ไม่มีตำแหน่งของพิกเซลใดเลยที่คลาดเคลื่อนมากกว่า 100 μm หรือ 1 พิกเซล แสดงว่าการปรับเทียบมาตรฐานโดยใช้กริดนี้ สามารถระบุตำแหน่งได้เป็นอย่างดี โดยผลที่ได้จากการปรับเทียบมาตรฐานนี้จะบันทึกเป็นไฟล์ที่ชื่อ position.cal สำหรับใช้ร่วมกับโปรแกรม EDIPUS ในการระบุตำแหน่งของพิกเซลบนอิมเมจเพลตต่อไป

โปรแกรม Grid นี้ทำการอ่านตำแหน่งที่มีความเข้มสูงที่สุดบนภาพอิมเมจเพลตที่สแกนได้ และทำการคำนวณหาตำแหน่งศูนย์กลางของจุดที่มีความเข้มสูงที่สุดถัดไปรอบๆ โดยการอ้างอิงจากค่าระยะทางและขนาดของแผ่นกริดที่เจาะไว้อย่างแม่นยำ หลังจากนั้นจึงทำการเปรียบเทียบเพื่อหาระยะที่ผิดเพี้ยนไปและเลือกจุดที่ยังมีความน่าเชื่อถือได้เพื่อใช้ในการรวมความเข้มของข้อมูลให้เป็นแบบหนึ่งมิติต่อไป ภาพแสดงผลของการทำ antigrid แสดงในรูปที่ 20 เนื่องจากการทำการปรับเทียบนี้อาจจำเป็นต้องทำเพียงครั้งเดียวในรอบ 2-3 ปี หรือเมื่อมีการเคลื่อนย้ายเครื่องมือ ดังนั้นในส่วนของผู้ใช้จึงไม่จำเป็นต้องสามารถใช้งานโปรแกรมที่เกี่ยวข้อง การพัฒนาจึงไม่มุ่งเน้นที่ต้องอำนวยความสะดวกผู้ใช้โดยยังเป็นการสั่งงานโปรแกรมแบบ command line อยู่



รูปที่ 19 : (ก) การฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตบนอิมเมจเพลต (ข) ลักษณะของแผ่นนิกเกิล (ค) จุดกริดบนอิมเมจเพลตจากการฉายรังสีอัลตราไวโอเล็ตแล้ววางบนแผ่นนิกเกิล

```

Fitting 11775 grid points
The plate offset has been added to the following X & Y
Pixel range in X : 146.97 2068.65
Pixel range in Y : 282.41 2702.94
Parameters for "position" will be written to "grid.par"
Fitting X values of grid points
RMS deviation = 14.22um          Max. deviation = 82.81um
Fitting Y values of grid points
RMS deviation = 11.66um          Max. deviation = 44.56um
Statistics for least-squares fit to grid points
11775 grid points more than 0 um from fitted position
8217 grid points more than 10 um from fitted position
3064 grid points more than 20 um from fitted position
45 grid points more than 50 um from fitted position
0 grid points more than 100 um from fitted position
0 grid points more than 200 um from fitted position
0 grid points more than 500 um from fitted position
0 grid points more than 1000 um from fitted position

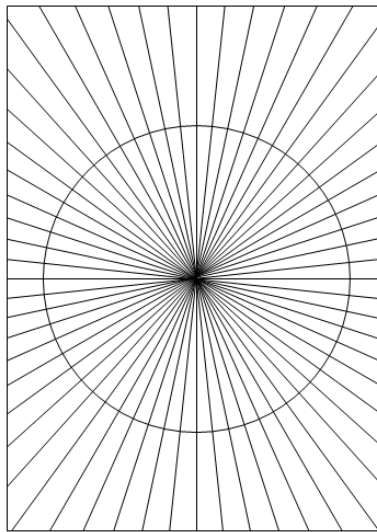
```

รูปที่ 20 : ผลจากการคำนวณตำแหน่งของพิกเซลด้วยโปรแกรม antigrid

การแปลงข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้เป็นข้อมูลหนึ่งมิติ

ข้อมูลที่ได้จากอิมเมจเพลตนั้นมีลักษณะเป็นข้อมูลสองมิติ แต่ในการหาโครงสร้างนั้นมีความจำเป็นต้องใช้ข้อมูลที่เป็นหนึ่งมิติ ดังนั้นจึงต้องทำการแปลงข้อมูลจากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรม EDIPUS [16]

โดยปกติแล้ว อิมเมจเพลตไม่ได้วางตั้งฉากกับลำของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบอย่างแท้จริง ทำให้วงแหวนเดออร์บาย เซอเรอร์ (Debye Scherrer ring) ที่ปรากฏบนอิมเมจเพลตมีลักษณะเป็นวงรี แทนที่จะเป็นวงกลม ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนไม่ถูกต้องตามความเป็นจริง สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้โปรแกรม EDIPUS ในการปรับแต่งมุมเอียงของอิมเมจเพลต โดยการแบ่งข้อมูล (sector data) จากอิมเมจเพลตออกเป็น 60 ส่วน รอบจุดศูนย์กลาง ดังแสดงในภาพด้านล่าง



รูปที่ 21 : การแบ่งข้อมูลจากอิมเมจเพลตออกเป็น 60 ส่วน เพื่อแปลงข้อมูลให้เป็นหนึ่งมิติ

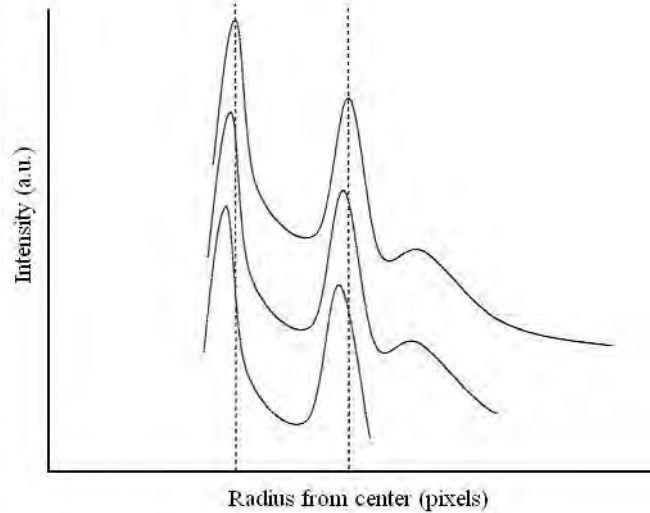
โดยปกติแล้วจุดศูนย์กลางดังกล่าวจะเป็นตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์ที่มาตกกระทบกับอิมเมจเพลตนั่นเอง ผลจากการแบ่งข้อมูลออกเป็น 60 ส่วน จะได้ข้อมูลที่มีลักษณะ 60 แบบในหนึ่งมิติ ถ้าอิมเมจเพลตไม่ได้ตั้งฉากกับลำของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ จะทำให้แถบการเลี้ยวเบนของข้อมูลทั้ง 60 แบบ ไม่อยู่ในตำแหน่งเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 22 จึงต้องทำการเฉลี่ยตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบนจากข้อมูลทั้ง 60 แบบ โดยการปรับมุมเอียงของอิมเมจเพลตจนกระทั่งได้คู่ของข้อมูลที่มีระยะทางจากตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์ตรงกัน ดังแสดงในรูปที่ 23ซึ่งสามารถหามุมเอียงของอิมเมจเพลตในแต่ละส่วนได้จากสมการ

$$R' = R_{\max} \cos \phi$$

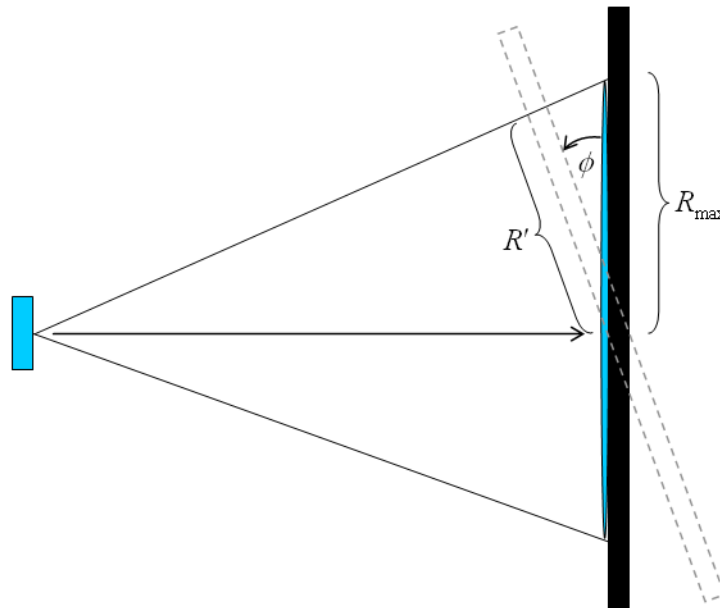
(3.2)

โดยที่ R' คือ ค่าของข้อมูลที่ตำแหน่งนั้น
 R_{\max} คือ ค่าของข้อมูลที่มีค่ามากที่สุด
 ϕ คือ มุมเอียงของอิมเมจเพลต

เมื่อได้ค่ามุมเอียงของอิมเมจเพลตแต่ละส่วนแล้ว จะสามารถปรับแก้ข้อมูลแต่ละส่วนได้ ทำให้ได้ข้อมูลตำแหน่งที่ถูกต้อง สำหรับค่าความเข้มที่ระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีนั้น ได้จากการนำค่าความเข้มที่รัศมีเดียวกันมาเฉลี่ยกัน ผลจากการปรับแก้มุมเอียงนี้ จะได้ข้อมูลในหนึ่งมิติที่แสดงถึงความเข้มของแต่ละพิกเซลตามแนวรัศมี



รูปที่ 22 : กราฟระหว่างความเข้มและระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี ซึ่งได้จากการรวมข้อมูลแต่ละส่วนบนอิมเมจเพลตในลักษณะหนึ่งมิติ

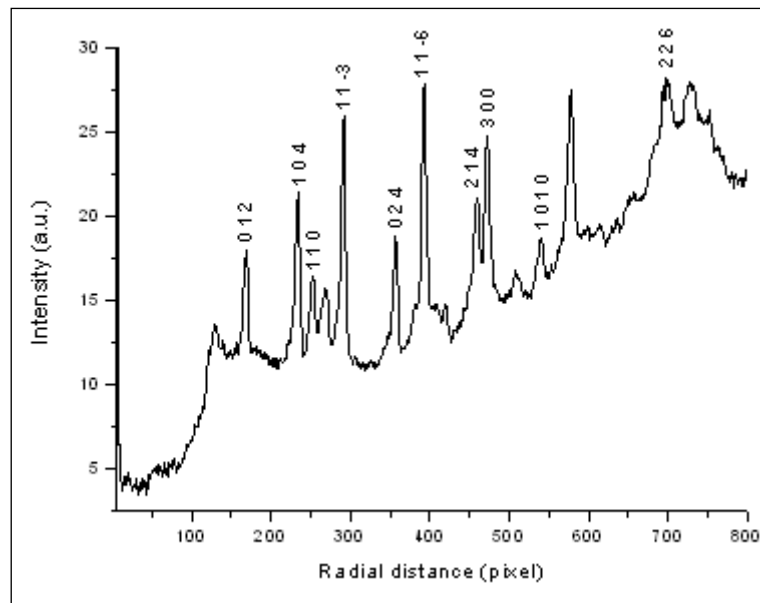


รูปที่ 23 : การปรับแต่งมุมเอียงของอิมเมจเพลตซึ่งไม่ได้ตั้งฉากกับรังสีเอกซ์ที่มาตกกระทบ

การเปรียบเทียบข้อมูลมาตรฐาน

ข้อมูลได้จากโปรแกรม EDIPUS นั้น เป็นข้อมูลหนึ่งมิติ ซึ่งอยู่ในรูปของความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีซึ่งยังอยู่ในหน่วยของระยะทางซึ่งเป็นจำนวนพิกเซล ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องแปลงข้อมูลดังกล่าวให้อยู่ในรูปของความเข้มกับมุม 2θ เพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกต่อไป

ในการแปลงข้อมูลในรูปของความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีไปเป็นความเข้มกับมุม 2θ นั้น จะต้องรู้ว่ามุม 2θ มีความสัมพันธ์กับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีอย่างไร ซึ่งจะได้จากการเปรียบเทียบข้อมูลมาตรฐาน (Data calibration) ในงานวิจัยนี้จะใช้ผงผลึกของอะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เป็นสารมาตรฐาน ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบไตรโกนัล มีหมู่สมมาตรเป็น $R\bar{3}c$ และมีค่าคงที่แลตทิซ $a = b = 4.763 \text{ \AA}$ และ $c = 13.000 \text{ \AA}$ โดยทำการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของ Al_2O_3 ภายใต้ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลาประมาณ 3 วัน โดยกำหนดระยะทางระหว่างสารมาตรฐานกับอิมเมจเพลตเท่ากับ 81 mm ผลปรากฏว่าได้ข้อมูลในรูปแบบของความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมี ดังแสดงในภาพด้านล่างนี้

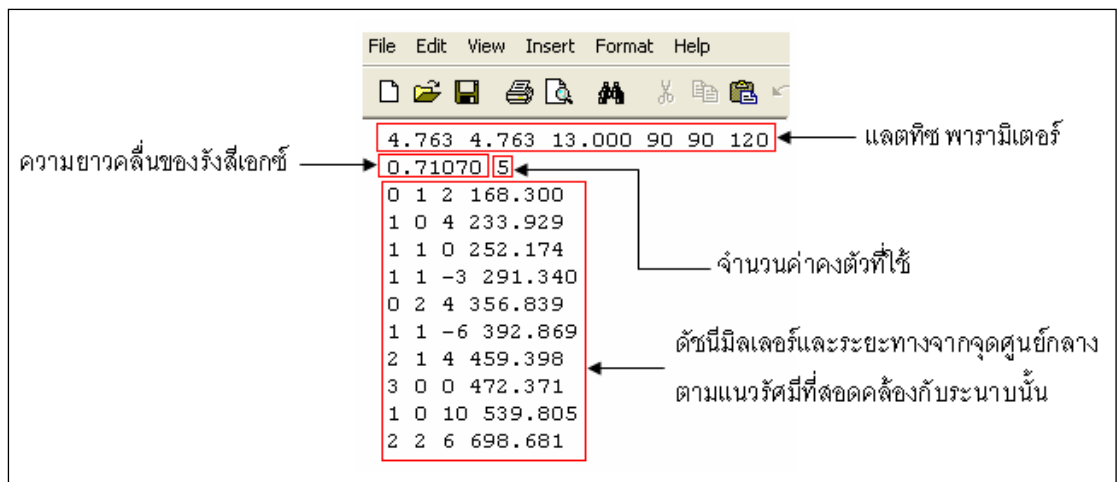


รูปที่ 24 : ข้อมูลระหว่างความเข้มกับระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีของสารมาตรฐาน (Al_2O_3) พร้อมทั้งระบุดัชนีมิลเลอร์

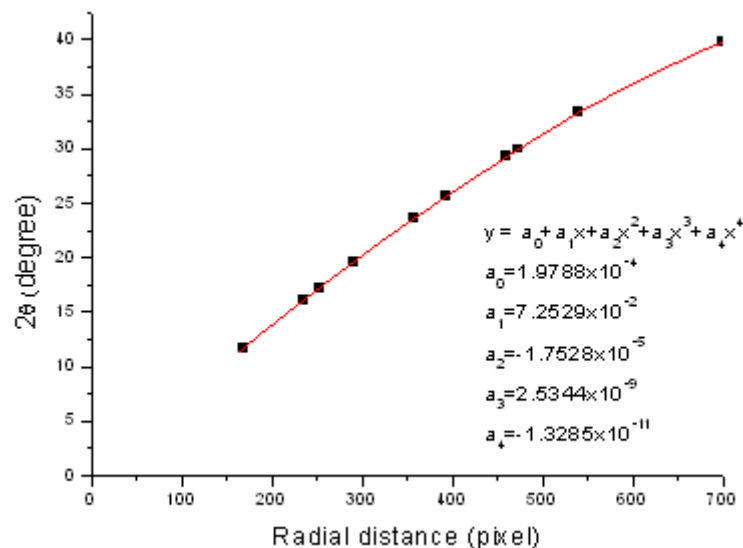
จากข้อมูลสามารถหาตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบนได้โดยการฟิตฟังก์ชัน (peak fitting) ด้วยฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [18] ซึ่งตำแหน่งของแต่ละพีคที่ได้นี้เป็นระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีของวงแหวนเดอว์บาย เซอเรอร์แต่ละวง สำหรับค่ามุม 2θ ของแต่ละพีคที่ได้จากการทดลองนั้น สามารถคำนวณหาได้จากสมการ

$$\theta = \sin^{-1} \left[\frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}} \right]$$

โดยที่ระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีและค่ามุม 2θ ที่ได้นี้ สามารถหาความสัมพันธ์ได้โดยการป้อนข้อมูลด้วยฟังก์ชันพหุนามดีกรี 3 หรือ 4 ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรมที่ชื่อว่า Calib ซึ่งพัฒนาขึ้นเองเพื่อแปลงระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีไปเป็นค่ามุม 2θ ตามวิธีการดังกล่าวแล้ว สำหรับการใช้งานโปรแกรม Calib นั้น จะต้องใส่ข้อมูล แลตทิซ พารามิเตอร์ ความยาวคลื่น จำนวนค่าคงตัวที่ใช้ในการป้อนข้อมูล ดัชนีมีลเลอร์และระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีในหน่วยพิกเซลที่สอดคล้องกับระนาบนั้น ดังแสดงในรูปที่ 25 จากการประมวลผลด้วยโปรแกรม Calib สามารถเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีและค่ามุม 2θ ได้ดังแสดงในรูปที่ 25 และผลของการแปลงข้อมูลแสดงดังรูปที่ 27



รูปที่ 25 : หน้าต่างของข้อมูลที่ใช้กับโปรแกรม Calib ในการแปลงระยะทางไปเป็นค่ามุม 2θ



รูปที่ 26 : ความสัมพันธ์ระหว่างระยะทางจากจุดศูนย์กลางตามแนวรัศมีและค่ามุม 2θ

```

File Edit Format View Help
Lattice params:
a = 4.7630, b = 4.7630, c = 13.0000,
alpha = 90.0000, beta = 90.0000, gamma = 120.0000
wavelength (angstroms): 0.7107

Results of fitting polynomial of degree 4
-----
c[0] = 0.000197879896796
c[1] = 0.0725290013141
c[2] = -1.75283210096e-005
c[3] = 2.53437359813e-009
c[4] = -1.32846723065e-011

Chi-squared = 0.000213543373

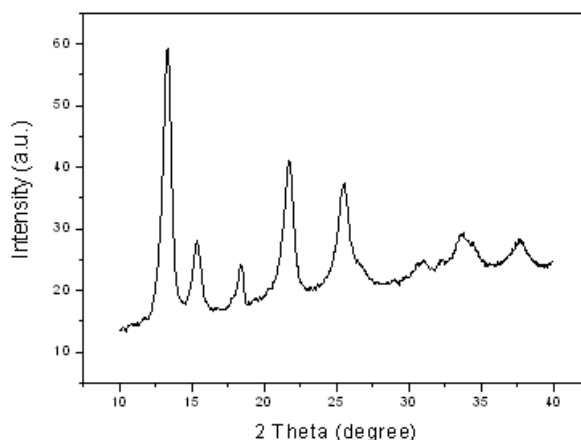
  h k l pixels Two-theta(obs) Two-theta(calc) (obs-calc)
-----
0 0 0 0 0.00 0.000000 0.000198 -0.000198
1 0 1 2 168.30 11.712202 11.711765 0.000438
2 1 0 4 233.93 16.003002 16.000297 0.002705
3 1 1 0 252.17 17.162605 17.162389 0.000216
4 1 1 -3 291.34 19.606073 19.609974 -0.003900
5 0 2 4 356.84 23.549046 23.549180 -0.000135
6 1 1 -6 392.87 25.620998 25.626368 -0.005370
7 2 1 4 459.40 29.285913 29.274596 0.011317 *
8 3 0 0 472.37 29.955502 29.955323 0.000179
9 1 0 10 539.80 33.309029 33.314816 -0.005787
10 2 2 6 698.68 39.817535 39.817003 0.000533
-----

Asterisks mark points that have an absolute misfit of greater than 0.01 degrees.

```

รูปที่ 27 : ผลที่ได้จากการประมวลผลด้วยโปรแกรม Calib โดยที่เครื่องหมาย * แสดงถึง พีคที่มีผลต่างมากกว่า 0.01 องศา

จากรูปที่ 27 จะเห็นได้ว่า ค่ามุม 2θ จากการทดลองคลาดเคลื่อนไปจากค่าที่คำนวณจากทฤษฎีมากที่สุดเท่ากับ 0.011317° โดยทั่วไปแล้วถ้าค่ามุมที่ได้จากการทดลองมีค่าประมาณ 0.01° จัดว่ามีการแยกชัด (resolution) ที่ดี ดังนั้นผลที่ได้จากการเปรียบเทียบมาตรฐานในงานวิจัยนี้ถือได้ว่ามีความแม่นยำค่อนข้างสูงโดยผลของการเปรียบเทียบมาตรฐานนี้จะได้ข้อมูลในรูปของความเข้มและค่ามุม 2θ ดังตัวอย่างที่แสดงไว้ในรูปที่ 28 ซึ่งจะนำไปใช้ในการหาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างต่อไป



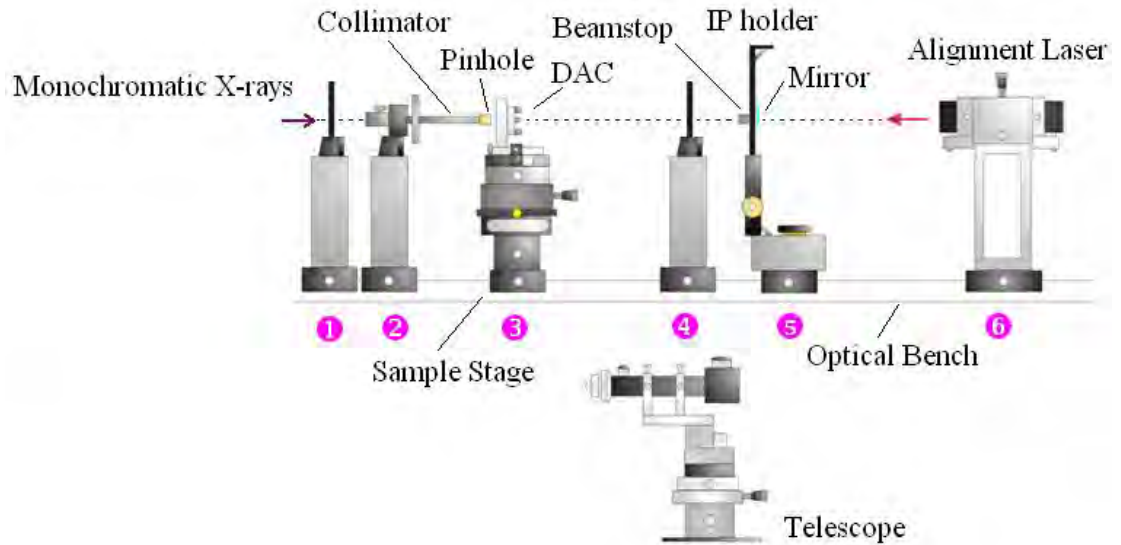
รูปที่ 28 : รูปแบบการเลี้ยวเบนของ CeO_2 ภายใต้ความดัน 8.6 GPa และอุณหภูมิห้องซึ่งได้จากการเปรียบเทียบข้อมูลกับสารมาตรฐาน Al_2O_3

ระบบการวัดแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากผลึกผง

นอกจากอิมเมจเพลตที่ถือว่าเป็นหัวใจสำคัญของระบบการทดลองที่พัฒนาขึ้นแล้วนั้น สิ่งที่สำคัญไม่ได้คือชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการวางตัวอย่างและสามารถทำให้รังสีเอกซ์เกิดการเลี้ยวเบนจากตัวอย่างตกกระทบไปยังอิมเมจเพลตได้ เนื่องจากตัวอย่างที่ใช้มีขนาดเล็กมากรวมทั้งขนาดของลำรังสีเอกซ์ก็มีขนาดเล็กไม่ใหญ่กว่าตัวอย่างมากนักเมื่อผ่านรูเข็มขนาด 100 ไมโครเมตร ดังนั้นอุปกรณ์ชุดดังกล่าวจึงจำเป็นต้องมีความละเอียดสูงมากคณะผู้วิจัยจึงได้พัฒนาอุปกรณ์ขึ้นโดยเทคนิคที่ใช้นี้ได้รับการพัฒนาจากต้นแบบโดยกลุ่มวิจัยจาก University of Edinburgh [19] ซึ่งหัวหน้าโครงการวิจัยมีส่วนร่วมในการออกแบบและจัดสร้างอย่างใกล้ชิดระหว่างศึกษาอยู่ในระดับปริญญาเอก โดยการจัดวางตัวอย่างใช้วิธีการทางแสงเพื่อช่วยให้สามารถจัดวางตัวอย่างบนรังสีเอกซ์ได้อย่างแม่นยำและไม่มีการปนเปื้อนของแถบการเลี้ยวเบนจากส่วนอื่น ๆ ที่ไม่ต้องการในแถบการเลี้ยวเบนที่ถูกบันทึก โดยเทคนิคนี้ได้รับการพัฒนาเพิ่มเติมให้การทดลองสามารถทำได้อย่างรวดเร็วและต่อเนื่อง การจัดวางตัวอย่างนี้ DAC จะถูกติดตั้งบนฐานที่จัดทำขึ้นพิเศษโดยฐานนี้สามารถเลื่อนตำแหน่งได้ทั้งสามแกน กล้องโทรทรรศน์จะถูกนำไปใช้ในการโฟกัสบนตัวอย่างหลังจากนั้น DAC ก็จะถูกแทนที่ด้วยกระดาษไวแสงซึ่งติดตั้งบนฐานอีกอันที่สามารถปรับตำแหน่งได้เช่นกันทำให้การปรับโฟกัสสามารถทำได้โดยไม่ต้องมีการปรับตำแหน่งกล้องโทรทรรศน์ หลังจากนั้นกระดาษไวแสงนี้ก็จะถูกยิงโดยรังสีเอกซ์เป็นเวลา 5 นาทีทำให้เห็นจุดสีเข้มที่เกิดจากรังสีเอกซ์ กล้องโทรทรรศน์ก็จะถูกปรับให้ตำแหน่งกึ่งกลางอยู่ที่จุดนี้ ดังนั้นกล้องก็จะอยู่ในตำแหน่งของรังสีเอกซ์ จากนั้นกระดาษไวแสงก็จะถูกนำออกไปและ DAC ก็จะถูกนำกลับเข้ามาวางยังตำแหน่งเดิม โดยในครั้งนี้นิวทอนของ DAC จะทำหน้าที่ปรับเปลี่ยนตำแหน่งให้อยู่ที่กึ่งกลางของกล้องอีกครั้ง เพียงเท่านี้ตัวอย่างก็จะถูกจัดวางในตำแหน่งของรังสีเอกซ์อย่างแม่นยำ โดยกล้องโทรทรรศน์นี้จะถูกนำออกไปจากรางแสงระหว่างที่มีการทดลอง

วิธีการปรับแนวการวางอุปกรณ์

ในการทดลองนั้น มีความจำเป็นต้องจัดให้รังสีเอกซ์ตกกระทบกับสารตัวอย่างที่บรรจุอยู่ใน DAC ในแนวตั้งฉากกับระนาบของระเก็นโลหะ และแนวของรังสีเอกซ์ก็ต้องตั้งฉากกับระนาบของอิมเมจเพลตด้วย เพื่อให้ได้แถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเป็นวงกลมโดยสมบูรณ์ ดังนั้นการจัดแนววางอุปกรณ์ให้ตรงและตั้งฉากกับแนวที่รังสีเอกซ์ผ่านจึงมีความสำคัญมาก รูปที่ 29 แสดงแผนภาพการจัดวางอุปกรณ์ทั้งหมดบนรางแสง



รูปที่ 29 : แผนภาพการจัดวางอุปกรณ์สำหรับการปรับแนวอุปกรณ์

เทคนิคการใช้แสงเลเซอร์ช่วยในการจัดวางอุปกรณ์สามารถช่วยให้การทดลองดำเนินไปได้อย่างรวดเร็วและต่อเนื่องโดยมีรายละเอียดขั้นตอนดังต่อไปนี้

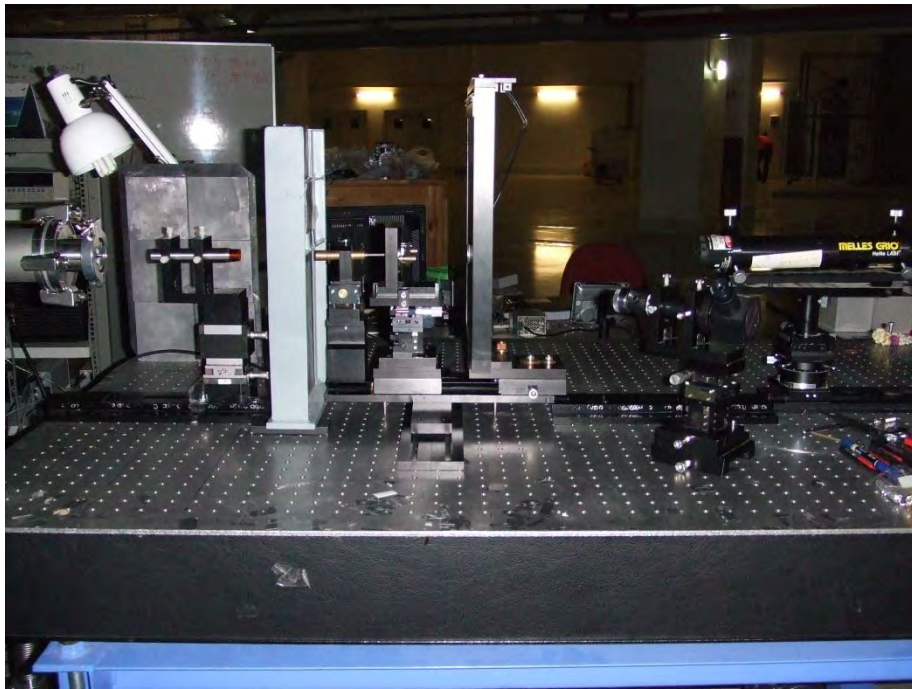
- 1) ฉายรังสีเอกซ์ตกกระทบบนกระจาดาวแสงในตำแหน่งที่ 4
- 2) ฉายรังสีเอกซ์ตกกระทบบนกระจาดาวแสงในตำแหน่งที่ 1
- 3) ใช้เข็มขนาดเล็กเจาะรูบนกระจาดาวแสงตรงตำแหน่งกลางของรอยดำ ณ ตำแหน่งที่ 1 และ 4 ตามลำดับ ซึ่งรูบนกระจาดาวที่เจาะนี้จะเป็นตัวแทนของตำแหน่งที่ลำของรังสีเอกซ์ผ่าน
- 4) นำเลเซอร์มาติดตั้ง ณ ตำแหน่งที่ 6 แล้วปรับแนวของเลเซอร์ จนกระทั่งลำของเลเซอร์สามารถส่องผ่านรูบนกระจาดาวทั้งสองตำแหน่งได้ดีที่สุด แสดงว่าลำของเลเซอร์เป็นตัวแทนของลำรังสีเอกซ์
- 5) นำตัวทำขนาน (collimator) มาติดตั้ง ณ ตำแหน่งที่ 2 แล้วปรับแนวของตัวทำขนาน จนกระทั่งลำของเลเซอร์ผ่านรูบนกระจาดาวในตำแหน่งที่ 1 ได้มากที่สุด
- 6) นำแผ่นทังสเตนที่เจาะรู (pinhole) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง $100\ \mu\text{m}$ มาสวมเข้าที่ปลายของตัวทำขนาน แล้วปรับแนวของตัวทำขนานจนกระทั่งลำของเลเซอร์ผ่านรูบนกระจาดาวในตำแหน่งที่ 1 ได้มากที่สุด แสดงว่าลำของรังสีเอกซ์จะผ่านตัวทำขนานในลักษณะเดียวกันกับลำของเลเซอร์
- 7) นำอุปกรณ์ ณ ตำแหน่งที่ 4 และ 1 ออก แล้วนำฐานวางสารตัวอย่าง (sample stage) มาวาง ณ ตำแหน่งที่ 3 ติดกระจกเงาราบบนระนาบแนวตั้งด้านหลังของที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แล้วปรับความเอียงและระนาบของที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จนกระทั่งลำของเลเซอร์สะท้อนกลับในแนวเดิม แสดงว่าขณะนี้ลำของรังสีเอกซ์จะตั้งฉากกับระนาบแนวตั้งของที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จากนั้นนำกระจกออก

- 8) นำกระดาษไวแสงติดกับที่ยึดจับไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ โดยให้ตำแหน่งของกระดาษอยู่ ณ ตำแหน่งเดียวกันกับตำแหน่งของสารตัวอย่าง
- 9) ฉายรังสีเอกซ์ไปยังกระดาษไวแสงในตำแหน่งที่ 3 ผลที่ได้จะปรากฏเป็นจุดสีดำบนกระดาษ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 100 μm
- 10) นำกล้องเทเลสโคปมาติดตั้งยังตำแหน่งที่ 4 ติดกระจกเงาราบบนระนาบแนวตั้งด้านหลังของกล้องเทเลสโคป แล้วปรับความเอียงและระนาบของกล้องเทเลสโคป จนกระทั่งลำของเลเซอร์สะท้อนกลับในแนวเดิม แสดงว่าขณะนี้ลำของรังสีเอกซ์จะตั้งฉากกับระนาบแนวตั้งของกล้องเทเลสโคป จากนั้นนำกระจกออก
- 11) ปรับเลื่อนตำแหน่งของกล้องเทเลสโคปจนกระทั่งสังเกตเห็นจุดศูนย์กลางของจุดสีดำตรงกับตำแหน่งกลางของสเกล แสดงว่าตำแหน่งกลางของสเกลเป็นตัวแทนของตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์
- 12) นำไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ มาติดตั้งยังตำแหน่งที่ 3 แล้วมองผ่านกล้องเทเลสโคป ปรับระดับแนวตั้งและแนวนอนที่ฐานวางไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จนกระทั่งสังเกตเห็นตำแหน่งกลางของสเกลอยู่ตรงกลางของรูที่บรรจุสารตัวอย่างพอดี แสดงว่าตำแหน่งกลางของลำรังสีเอกซ์จะผ่านตำแหน่งกลางของสารตัวอย่างพอดี (ข้อควรระวัง : ตำแหน่งของสารตัวอย่างต้องตรงกับตำแหน่งของจุดสีดำบนกระดาษ)
- 13) นำอิมเมจเพลตพร้อมที่ยึดจับอิมเมจเพลต (IP holder) มาวางยังตำแหน่งที่ 5 ติดกระจกเงาราบบนด้านหลังของกล้องอิมเมจเพลต ปรับความเอียงและระนาบของที่ยึดจับอิมเมจเพลต จนกระทั่งลำของเลเซอร์สะท้อนกลับในแนวเดิม แสดงว่าขณะนี้ลำของรังสีเอกซ์จะตั้งฉากกับระนาบของอิมเมจเพลต

เมื่อทำตามขั้นตอนนี้ก็มั่นใจได้ว่าระบบพร้อมใช้งานได้ อุปกรณ์ทั้งหมดที่พัฒนาขึ้นพร้อมใช้งานได้แล้วแสดงในรูปที่ 30 โดยรายละเอียดและการใช้งานอุปกรณ์แต่ละชิ้นได้กล่าวไปแล้วในการจัดเรียงอุปกรณ์และจะได้กล่าวโดยละเอียดอีกครั้งในส่วนที่เกี่ยวกับการใช้เครื่องมือเพื่อการเก็บข้อมูล



รูปที่ 30 : ส่วนประกอบต่างๆของระบบที่พัฒนาขึ้น



รูปที่ 31 : แสดงการจัดเรียงอุปกรณ์บนรางแสงเมื่อใช้งานในการเก็บข้อมูลจริง

การหาโครงสร้างผลึกของสาร

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมจะอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมของแบร์ริก ซึ่งสามารถนำมาระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบใด

มุมของแบร์ริกที่ได้จากการทดลองจะนำไปใช้ในการหาแลตทิซพารามิเตอร์ โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบ ค่าคงที่แลตทิซ และดัชนีมิลเลอร์ ในโครงสร้างนั้น ๆ จะมีความสัมพันธ์กันโดยจะขึ้นอยู่กับรูปทรงทางเรขาคณิตของระบบแลตทิซของบราวเวส์ (Bravais lattice) เช่น โครงสร้างลูกบาศก์ (cubic structure) สามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ ค่าคงที่แลตทิซ และดัชนีมิลเลอร์ ได้ดังนี้

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

ในทางปฏิบัตินิยมใช้โปรแกรมในการระบุโครงสร้าง ทำให้สามารถระบุโครงสร้างได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น สำหรับงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม DICVOL04 ในการระบุโครงสร้างเป็นเบื้องต้น [20] ซึ่งโปรแกรมดังกล่าวพัฒนาโดยโบลูทิวฟและเลาเออร์ (A. Bolouf and D. Louer) จากมหาวิทยาลัยเรเนส (University of Rennes) ประเทศฝรั่งเศส

ส่วนความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการทดลองนั้น จะนำไปใช้ในการหาตำแหน่งของอะตอม โดยที่ความเข้มของรังสีเอกซ์จากแต่ละระนาบ (I_{hkl}) มีความสัมพันธ์กับแฟคเตอร์โครงสร้าง (structure factor, F_{hkl}) กล่าวคือ $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ และแฟคเตอร์โครงสร้างเขียนได้เป็น [18]

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)$$

เมื่อ f_j คือ แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม j (atomic scattering factor) ซึ่งขึ้นอยู่กับเลขอะตอม

x_j, y_j, z_j คือ ตำแหน่งของอะตอม j ในพิกัด (x, y, z)

ในการบอกโครงสร้างที่สมบูรณ์นั้น จำเป็นต้องรู้ตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอม ซึ่งสามารถหาได้จากความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density, $\rho(x, y, z)$) [18] ดังสมการ

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h_{\min}}^{h_{\max}} \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}]$$

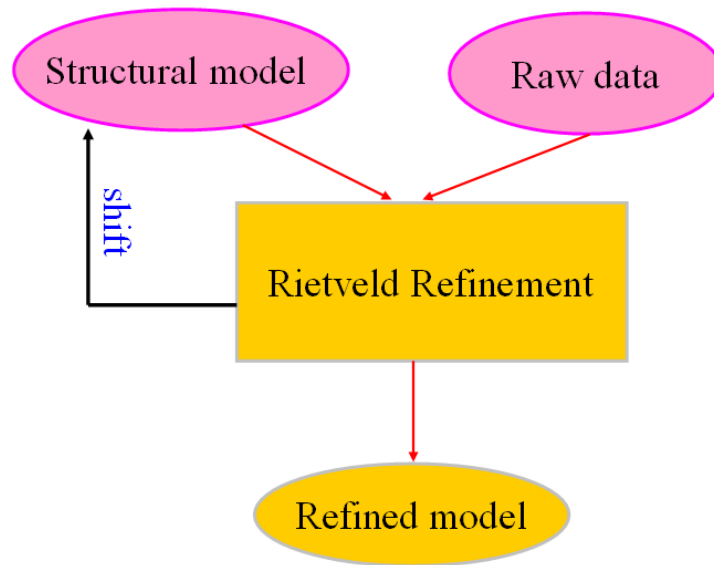
เมื่อ α_{hkl} คือ มุมเฟสของระนาบ (hkl)

เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.6 พบว่าปริมาณที่ไม่ทราบค่าคือ มุมเฟส แต่สามารถแก้ค่าหามุมเฟสได้ด้วยวิธีการสุ่มทางสถิติ โดยการอ้างอิงกับผลการทดลอง [18]

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์

ถึงแม้ว่าจะทราบความหนาแน่นอิเล็กตรอนแล้วก็ตาม แต่ผลที่ได้จากการคำนวณยังมีความแตกต่างกับผลการทดลอง อันเนื่องมาจากปัจจัยที่ส่งผลต่อความเข้มของรังสีเอกซ์ ได้แก่ อุณหภูมิของสารตัวอย่าง โพลาริเซชันของรังสีเอกซ์ การดูดกลืนรังสีเอกซ์ ขนาดอนุภาคของสารตัวอย่าง การจัดเรียงตัวของผลึกไม่เป็นแบบสุ่ม ฯลฯ ซึ่งปริมาณต่าง ๆ เหล่านี้จะถูกรวมอยู่ในแฟคเตอร์ค่าตรวจแก้ (Correction factor) [18] ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องทำการปรับค่าปริมาณดังกล่าวรวมทั้งตำแหน่งอะตอมเพื่อให้ได้ผลการคำนวณที่สอดคล้องกับผลการทดลอง

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ เป็นวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างที่นำรูปแบบการเลี้ยวเบนทั้งหมดมาใช้ในการปรับตัวแปรโครงสร้าง ทำให้ผลที่ได้มีประสิทธิภาพสูง วิธีการดังกล่าวนี้พัฒนาขึ้นโดยริทเวลด์ (H.M. Rietveld) ในปี ค.ศ.1969 [21] โดยมีหลักการดังแสดงในรูปภาพด้านล่าง



รูปที่ 32 : หลักการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ [21]

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ใช้การจำลองโครงสร้างที่เป็นไปได้ ซึ่งหาได้จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น โดยนำโครงสร้างที่จำลองขึ้นมาทำการปรับพารามิเตอร์ต่าง ๆ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร็กก์ด้วยวิธีกำลังสองน้อยสุด (least-square method) [21] โดยพิจารณาความน่าเชื่อถือจากค่า χ^2 ดังนี้

$$\chi^2 = \sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2$$

- โดยที่ Y_{oi} คือ ความเข้มจากการทดลอง ที่มุมของแบร็กก์ ลำดับที่ i
 Y_{ci} คือ ความเข้มจากการคำนวณ ที่มุมของแบร็กก์ ลำดับที่ i
 w_i คือ ค่าน้ำหนักทางสถิติ ลำดับที่ i โดยมีค่าเป็น $1/Y_{oi}$

ค่า χ^2 จะเป็นตัวบ่งชี้ว่าโครงสร้างที่จำลองขึ้นนั้น มีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากน้อยเพียงเท่าใด ซึ่งถ้าค่า χ^2 มีค่าน้อย โครงสร้างที่จำลองขึ้นจะมีความสอดคล้องกับผลการทดลองมาก โดยที่การปรับตัวแปรโครงสร้างดังกล่าวเป็นการปรับให้ความเข้มจากการคำนวณเข้าใกล้ค่าความเข้มจากการทดลองแบบลำดับต่อลำดับ ซึ่งความเข้มที่ได้จากการคำนวณมีความสัมพันธ์กับแฟคเตอร์ต่าง ๆ ดังนี้ [18,21]

$$Y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi}$$

- โดยที่ s คือ แฟคเตอร์สเกล
 K คือ ดัชนีมิลเลอร์ ที่ (hkl) ใด ๆ

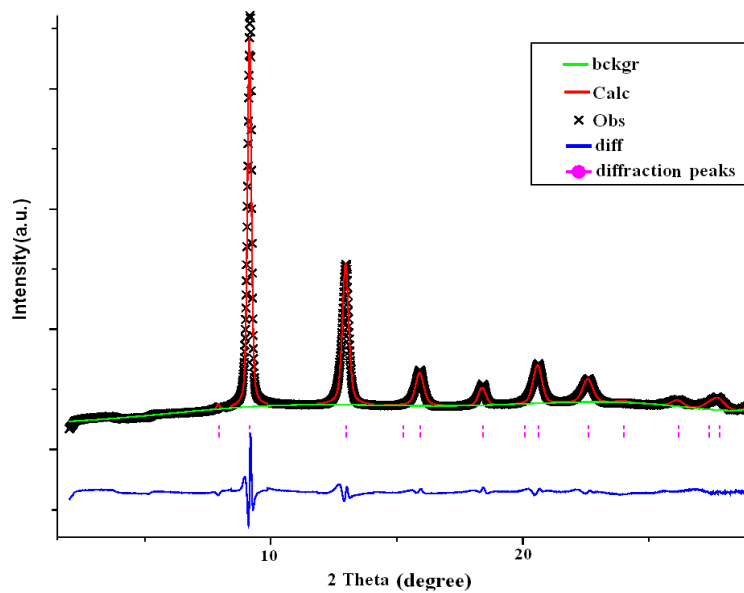
- φ คือ ฟังก์ชันของโพรไฟล์การสะท้อนที่ระนาบ K ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ $2\theta_i - 2\theta_K$
- F_K คือ แฟคเตอร์โครงสร้าง
- L_K คือ แฟคเตอร์ของโลเร็นตซ์ (Lorentz function)
- P_K คือ ฟังก์ชันความโน้มเอียงในการจัดเรียง (preferred orientation function)
- A คือ แฟคเตอร์การดูดกลืน
- Y_{bi} คือ ความเข้มพื้นหลัง ลำดับที่ i

แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่แสดงในข้างต้น เป็นปริมาณที่ต้องได้รับการปรับค่า เพื่อให้ผลจากการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง ซึ่งปริมาณที่เป็นตัวบ่งบอกว่าผลการปรับตัวแปรโครงสร้างมีความน่าเชื่อถือหรือไม่นั้น คือ แฟคเตอร์อะกรีเมนต์ (agreement factor) ซึ่งพิจารณาจาก 2 ปริมาณ ได้แก่ แฟคเตอร์ของโพรไฟล์ (profile factor, R_p) และแฟคเตอร์ของโพรไฟล์แบบถ่วงน้ำหนัก (weighted profile factor, R_{wp}) โดยปกติแล้วค่า $R_{wp} > R_p$ โดยแฟคเตอร์ทั้งสองแสดงดังสมการต่อไปนี้

$$R_p = \frac{\sum_i^n |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_i^n Y_{oi}} \times 100\%$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i^n w_i Y_{oi}} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100\%$$

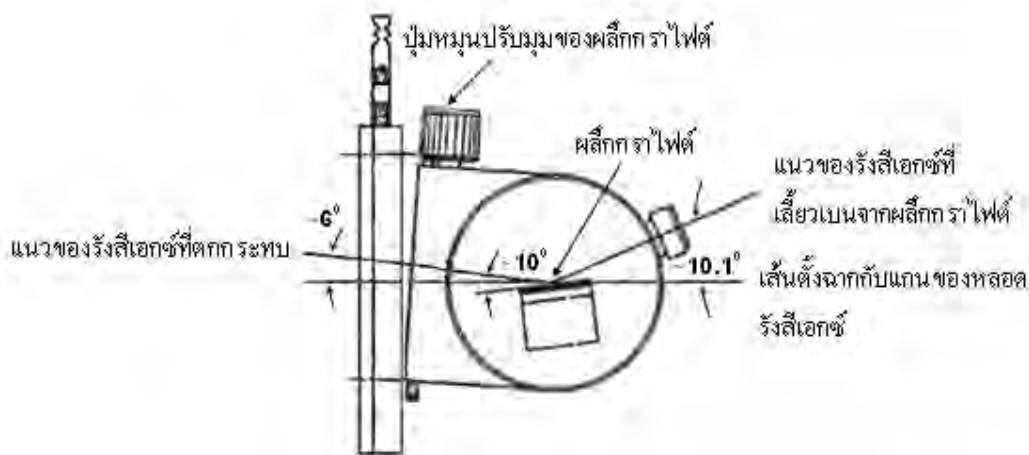
แต่เนื่องจากลำดับของความเข้มที่แบ่งตามมุมของแบร์ริก์ที่ใช้พิจารณา มีจำนวนค่อนข้างมาก ซึ่งในทางปฏิบัติแบ่งออกเป็นชั้นละ 0.02° ดังนั้น วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริเวลด์จึงเหมาะกับการคำนวณด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรม GSAS (Generalized Structure Analysis System) [22] ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยลาร์สันและวอน ดรีลี (Larson and Von Dreele) จากห้องปฏิบัติการลอสมอส อลามอส (Los Alamos Laboratory) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นโปรแกรมที่สามารถประมวลผลการปรับตัวแปรโครงสร้างออกมาในเชิงกราฟิกและเชิงปริมาณ ทำให้สะดวกต่อการใช้งานโปรแกรม ในการประมวลผลเชิงกราฟิกด้วยโปรแกรม GSAS ทำให้ผู้ใช้สามารถสังเกตแถบความแตกต่างของค่าจากการทดลองและการคำนวณซึ่งจะเป็นข้อมูลที่ช่วยให้ผู้ใช้สามารถปรับตัวแปรโครงสร้างได้ง่ายขึ้น โดยถ้าแถบดังกล่าวมีลักษณะเรียบ สามารถบ่งบอกได้ว่าโครงสร้างจากการคำนวณมีความสอดคล้องกับผลจากการทดลองดังแสดงในรูปที่ 33



รูปที่ 33 : ผลเชิงกราฟิกจากการคำนวณด้วยโปรแกรม GSAS

การคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดแบบหลอด

ในงานวิจัยนี้ต้องการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ดังนั้นรังสีเอกซ์ที่ใช้ต้องมีความยาวคลื่นค่าเดียว (monochromatic) ในที่นี้ใช้รังสีเอกซ์จากหลอดโมลิบดีนัมซึ่งให้รังสีเอกซ์หลายค่าความยาวคลื่น ซึ่งปรากฏว่า รังสีเอกซ์ K_{α} มีความเข้มสูงสุดจึงเหมาะสมกับการนำไปใช้งาน ดังนั้นจึงเลือกใช้รังสีเอกซ์ K_{α} ซึ่งมีความยาวคลื่นเฉลี่ย 0.71075 \AA

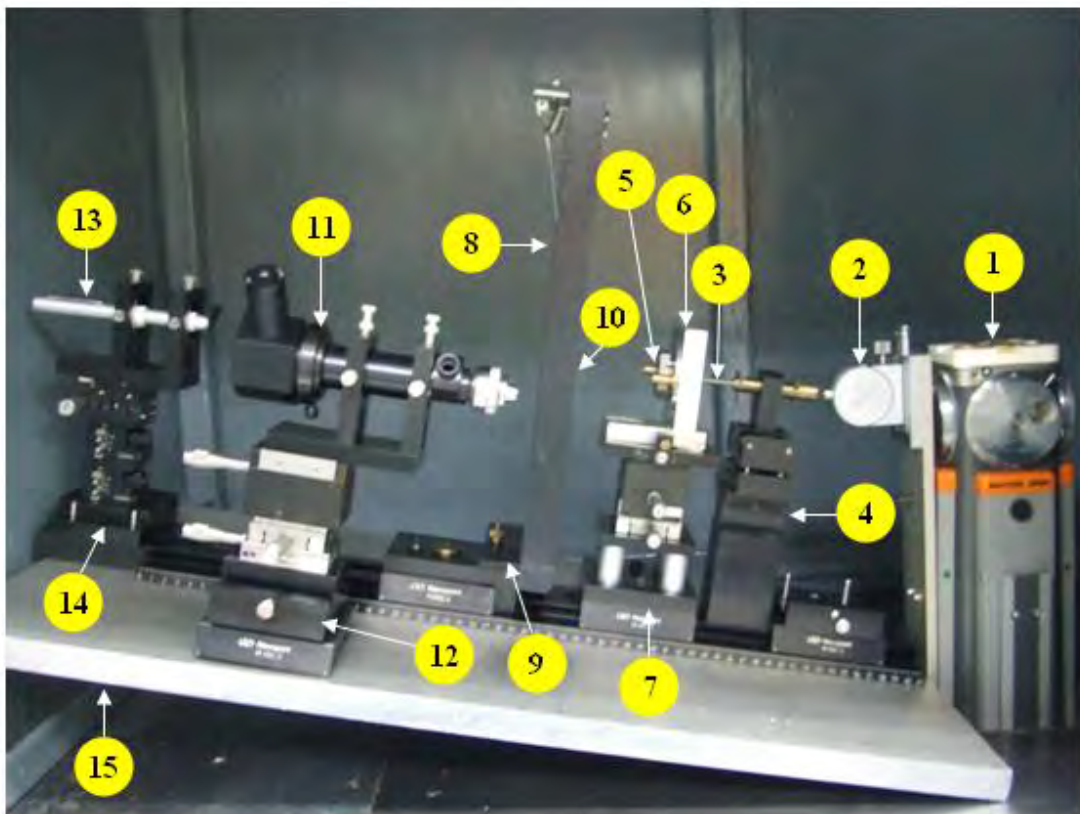


รูปที่ 34 : แผนภาพการติดตั้งผลึกกราไฟต์เพื่อคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์โดยรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกมาจะมีความยาวคลื่น 0.7107 \AA และเอียงทำมุมประมาณ 10.1° กับแนวระดับ สำหรับการคัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์นั้นทำได้โดยการจัดแนวของรังสีเอกซ์ตกกระทบบนผลึกที่รู้ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ซึ่งในที่นี้ใช้ผลึกกราไฟต์ที่มีค่า $d_{002} = 3.357 \text{ \AA}$ แล้วทำการหมุนผลึกให้มุมตกกระทบของรังสีเอกซ์เป็นไปตามกฎของแบร็กก์ จากการคำนวณโดยใช้ $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ และ $d = 3.357 \text{ \AA}$ พบว่า มุมของแบร็กก์ (θ) มีค่าประมาณ 6.1° แต่เนื่องจากรังสีเอกซ์ที่ออกมาจากช่องเปิดนั้นเอียงทำมุมประมาณ 6° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกน

ของหลอดรังสีเอกซ์ และผลึกหลังการติดตั้งจะเอียงประมาณ 10° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ ดังนั้นจึงต้องหมุนผลึกให้ระนาบเอียงทำมุมประมาณ 10° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ ส่งผลทำให้แนวของรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนจากผลึกกราฟิตทำมุมประมาณ 10.1° เทียบกับเส้นตั้งฉากกับแกนของหลอดรังสีเอกซ์ (หรือแนวระดับ) ดังแสดงในรูปที่ 34

การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลอง

เนื่องจากในกรณีนี้การใช้งานรังสีเอกซ์ที่ได้จากตัวทำแสงเอกรงค์ (monochromator) มีทิศทางเอียงทำมุมประมาณ 10° กับแนวระดับ ดังนั้นจึงต้องติดตั้งพื้นเอียงทำมุม 10° กับแนวระดับ เพื่อยกระดับของฐานวางอุปกรณ์ให้ขนานกับแนวของรังสีเอกซ์ ซึ่งในที่นี้ใช้ลูมิเนียมอัลลอยด์ ความหนาประมาณ 2 เซนติเมตรทำเป็นพื้นเอียง โดยยึดวางแสง (Optical bench) ไว้กับพื้นเอียงด้วยน็อตเพื่อให้สามารถปรับมุมได้ ในการจัดแนววางอุปกรณ์นั้นจะใช้รอยดำที่ปรากฏบนกระดาษไวแสงเมื่อได้รับรังสีเอกซ์เช่นเดียวกับที่ออกแบบไว้สำหรับระบบลำเลียงแสงที่อยู่ในแนวระนาบทุกประการ ซึ่งหลังจากการปรับแนววางอุปกรณ์เรียบร้อยแล้ว การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จะมีลักษณะดังแสดงไว้ในรูปที่ 35



รูปที่ 35 : การจัดวางอุปกรณ์สำหรับการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

ในการทดลองใช้แหล่งกำเนิดแบบหลอดนี้ได้ดำเนินการวิจัยที่ห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะ
รุนแรง อาคารมหามกุฏ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
สำหรับอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังปรากฏในรูปที่ 36 มีลักษณะการใช้งานดังนี้

- 1) หลอดโมลิบดีนัม (Mo) เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ โดยใช้ความต่างศักย์ 45 kV และ กระแสไฟฟ้า 35 mA รังสีเอกซ์ที่แผ่ออกมาจากหลอดโมลิบดีนัมนี้จะมีหลายค่าความยาวคลื่น (Polychromatic)
- 2) ตัวทำแสงเอกรงค์ เป็นผลึกกราฟไฟต์ (d_{002}) ใช้คัดเลือกความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ค่าที่ต้องการ ซึ่งในที่นี้จะคัดเลือกเฉพาะความยาวคลื่น 0.7107 Å เท่านั้น ดังรายละเอียดที่ได้กล่าวไว้แล้ว
- 3) ตัวทำขนาน (Collimator) ทำจากทังสเตน คาร์ไบด์ มีลักษณะเป็นท่อทรงกระบอก ความยาว 10 cm มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 1 mm ที่ปลายของตัวทำขนานมีแผ่นทังสเตนรูเข็ม (Pinhole) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 μm สวมอยู่ ซึ่งทำให้ลำของรังสีเอกซ์ที่ผ่านออกไปมีขนาดเล็กลง ลดการกระจายของลำรังสีเอกซ์
- 4) ฐานยึดจับตัวทำขนาน เป็นอุปกรณ์สำหรับยึดจับตัวทำขนาน ซึ่งสามารถปรับระดับได้โดยอุปกรณ์ชุดนี้ปัจจุบันติดตั้งระบบมอเตอร์ควบคุมระยะไกลเพิ่มขึ้นแล้วเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานที่ระบบลำเลียงแสงได้อย่างปลอดภัย
- 5) DAC เป็นอุปกรณ์สำหรับเพิ่มความดันให้กับผงผลึกของสารตัวอย่าง
- 6) ตัวยึดจับ DAC ทำจากอะลูมิเนียม สามารถล๊อคตำแหน่งของ DAC ได้อย่างคงที่และเมื่อมีการเคลื่อนย้าย DAC ออกมาเพื่อทำการวัดความดันก็สามารถวางกลับลงในตำแหน่งใกล้เคียงเดิมได้เพื่อให้สามารถทำการทดลองต่อได้อย่างรวดเร็วโดยไม่ต้องจัดระยะเทียบกับกระดาดขาวแสงทุกครั้ง
- 7) ฐานวางสารตัวอย่าง (Sample stage) เป็นอุปกรณ์สำหรับวางตัวยึดจับ DAC สามารถปรับเลื่อนตำแหน่งได้สองทิศทางที่ตั้งฉากกับทิศทางของรังสีเอกซ์
- 8) อิมเมจเพลต มีขนาด 20 x 25 cm เป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
- 9) ตัวยึดจับอิมเมจเพลต (IP holder) เป็นอุปกรณ์สำหรับยึดจับอิมเมจเพลต สามารถปรับความเอียงของระนาบอิมเมจเพลตได้
- 10) ตัวหยุดลำแสง (Beam stop) ทำจากแผ่นตะกั่ว ความหนาประมาณ 2.7 mm ใช้สำหรับกั้นลำของรังสีเอกซ์ที่ส่งผ่านสารตัวอย่างออกมาโดยไม่มีการเลี้ยวเบน (Direct beam)
- 11) กล้องเทเลสโคป เป็นอุปกรณ์สำหรับระบุตำแหน่งกลางของสารตัวอย่าง ใช้ในการปรับแนววางอุปกรณ์

- 12) ฐานยึดจับกล้องเทเลสโคป เป็นอุปกรณ์ยึดจับกล้องเทเลสโคป สามารถปรับเลื่อนตำแหน่งได้สามทิศทาง
- 13) เลเซอร์ เป็นเลเซอร์ไดโอดกำลังต่ำ เพื่อใช้ในการปรับแนววางอุปกรณ์เท่านั้น
- 14) ฐานยึดจับเลเซอร์ เป็นอุปกรณ์ยึดจับเลเซอร์ สามารถปรับเลื่อนตำแหน่งได้สองทิศทางและสามารถปรับมุมเอียงได้
- 15) พื้นเอียงทำจากอลูมิเนียมอัลลอยด์ ใช้สำหรับวางอุปกรณ์ให้อยู่ในแนวขนานกับลำของรังสีเอกซ์

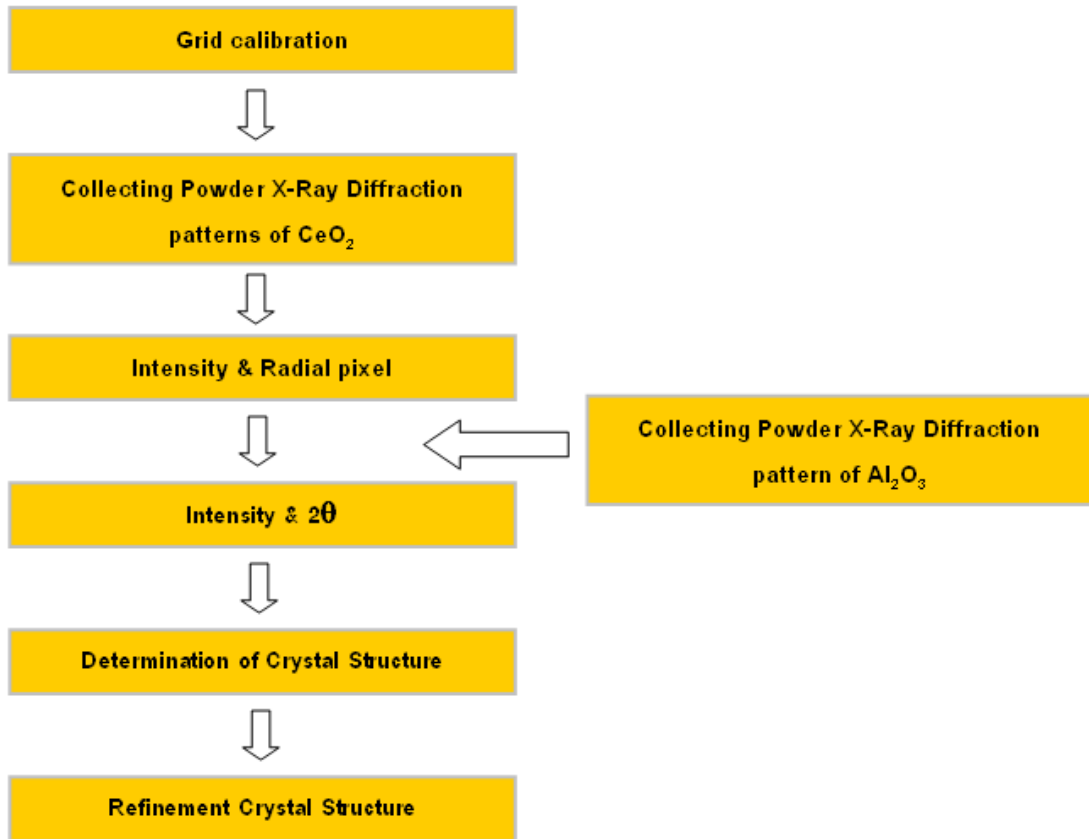
จะเห็นได้ว่าอุปกรณ์ที่พัฒนาขึ้นนั้นนอกจากจะสามารถเคลื่อนย้ายได้โดยรวดเร็วและมีน้ำหนักไม่มากนักแล้วยังสามารถใช้งานได้ทั้งในกรณีที่รังสีเอกซ์ยังมาทางด้านซ้ายและขวา ทำให้ระบบที่พัฒนาขึ้นนี้มีความคล่องตัวสามารถทำการทดลองได้จากรูปแบบการติดตั้งที่เปลี่ยนแปลงไปซึ่งเป็นประโยชน์ในการใช้งานในอนาคต

ขั้นตอนการทดลองหาโครงสร้างผลึก

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิห้อง โดยใช้อิมเมจเพลตบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ระยะทางห่างจากสารตัวอย่างคงที่คือ 81 mm ในการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนนั้น จะใช้เวลาประมาณ 3 วันต่อการทดลองหนึ่งครั้ง สำหรับการวัดความดันได้ใช้เทคนิคการเรืองแสงของผลึกทับทิมโดยจะทำการวัดความดันก่อนและหลังการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนแล้วคิดเป็นความดันเฉลี่ย ส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนภายใต้ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้องนั้นได้ส่งสารตัวอย่างไปบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับขั้นตอนการทดลองหลังจากบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนแล้วนั้น มีดังนี้

- 1) นำอิมเมจเพลตไปอ่านด้วยเครื่อง Storm 820 จะได้ไฟล์ข้อมูล *.gel แล้วลบอิมเมจเพลตทุกครั้งหลังการอ่าน ด้วยเครื่องลบอิมเมจเพลต
- 2) ทำการแปลงข้อมูลจากสองมิติให้เป็นหนึ่งมิติ และเปรียบเทียบข้อมูลดังกล่าวกับสารมาตรฐาน Al_2O_3 โดยใช้โปรแกรม EDIPUS เพื่อแปลงข้อมูลให้อยู่ในรูปของความเข้มและค่ามุม 2θ ด้วยวิธีการที่ได้กล่าวไว้แล้ว
- 3) ทำการระบุตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบน แล้วใช้โปรแกรม DICVOL04 [20] หาโครงสร้างของผลึกสารตัวอย่างในเบื้องต้น
- 4) ใช้โปรแกรม UNITCELL [23] หาค่าคงที่แลตทิซและขนาดของเซลล์หน่วย
- 5) ใช้โปรแกรม GSAS [22] ปรับแก้โครงสร้างให้มีความถูกต้อง

โดยสามารถสรุปขั้นตอนการทดลองเป็นแผนภาพดังแสดงในรูปที่ 36



รูปที่ 36 : แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลองหาโครงสร้างผลึกในงานวิจัยนี้

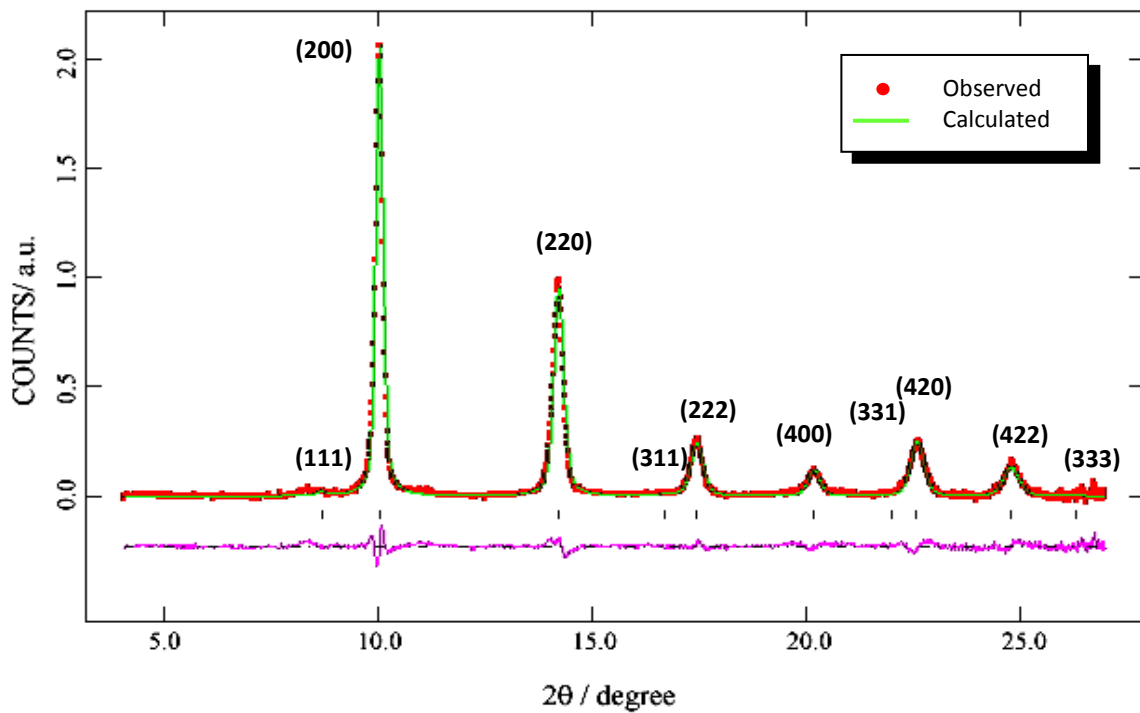
บทที่ 3 ผลการศึกษาวิจัย

ในโครงการวิจัยนี้เสนอที่จะดำเนินงานวิจัยในวัสดุที่สนใจคือ CuInSe_2 AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ซึ่งได้ผลเป็นที่น่าพอใจมากทั้งในส่วนของผลการศึกษาจากการทดลองและความพยายามในการใช้ทฤษฎีในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง รวมทั้งในช่วงการทดสอบความน่าเชื่อถือของเครื่องมือที่พัฒนาขึ้นนั้นได้เลือกใช้ CeO_2 เป็นวัสดุทดสอบและภายหลังพบว่ามี ความน่าสนใจหลายประการจนนำไปสู่การมีผลงานตีพิมพ์เพิ่มเติมจากที่ได้วางแผนไว้อีก 1 ฉบับ จึงขอเสนอผลที่ได้ในช่วงท้ายของบทนี้ด้วยโดยจะขอเสนอผลการวิจัยในวัสดุแต่ละชนิดโดยละเอียดดังนี้

CuInSe_2

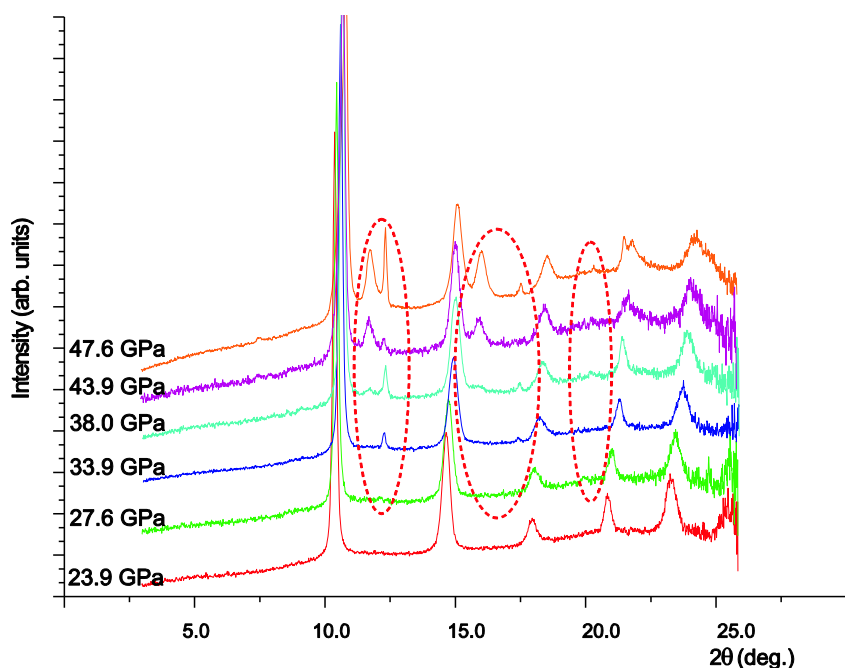
ภายหลังจากที่ผู้วิจัยได้ทำการพัฒนาเครื่องมือแล้วเสร็จและได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำในกลุ่มเทอเนอริย์โดยข้อมูลการเลี้ยวเบนที่ความดันและอุณหภูมิปกติจะถูกบันทึกเพื่อเป็นการตรวจสอบคุณภาพของตัวอย่างก่อนที่จะเริ่มทำการศึกษาที่ความดันสูง ตัวอย่างที่ได้รับการตรวจสอบว่าไม่มีการปนเปื้อนแล้วนี้จะถูกเพิ่มความดันและทำการศึกษาแถบการเลี้ยวเบนที่ค่าความดันต่างๆกัน จากผลการทดสอบพบว่า CuInSe_2 มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่ความดันปกติไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์คล้ายกับโครงสร้างของโซเดียมคลอไรด์ที่ความดัน 7.1 GPa เพื่อเป็นการยืนยันความถูกต้องของโครงสร้างที่ความดันสูงนี้ ในการเก็บข้อมูลจึงทำการเก็บที่ค่าความดันต่างๆกันหลายค่าตลอดช่วงที่ทำการเพิ่มความดัน และข้อมูลชุดนี้ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิครีเวิร์ดอย่างละเอียดเนื่องจากข้อมูลที่ได้รับการศึกษาที่ผ่านมาก่อนหน้านี้ทั้งหมดใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของผลึกผงโดยการกระจายพลังงาน ซึ่งในเทคนิคดังกล่าวมีข้อจำกัดอย่างมากในการนำข้อมูลไปใช้ในการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดกล่าวคือ ข้อมูลที่ได้จะมีความละเอียดต่ำกว่าข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการกระจายมุมเนื่องจากข้อจำกัดด้านตัวตรวจจับที่ไม่สามารถแยกพลังงานของโฟตอนที่มาตกกระทบได้ละเอียดเท่ากับการหมุนของหัวตรวจจับแบบเชิงมุมหรือจำนวนพิกเซลของตัวตรวจจับแบบพื้นที่ ซึ่งได้ถูกนำมาใช้ในการทดลองครั้งนี้ นอกจากนั้นแล้วข้อมูลจากเทคนิคดังกล่าวจะมีการปนเปื้อนของเส้นการเรืองแสงจากตัวอย่างเองและวัสดุอื่นในระบบ รวมทั้งมี escape peaks จากตัวตรวจจับเองอีกด้วย และเพื่อให้ได้ค่าพลังงานที่ละเอียดเพียงพอช่วงความกว้างของมุมที่ทำการวัดจึงจำเป็นต้องแคบมาก ๆ ทำให้แถบการเลี้ยวเบนเกิดจากผลึกผงจำนวนน้อยซึ่งส่งผลให้การประมาณของความเป็นผลึกไม่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้สภาวะความดันสูงการรบกวนจากสมบัติการดูดกลืนรังสีโดยส่วนประกอบของ DAC ก็ส่งผลให้ข้อมูลมีค่าความเข้มที่วัดได้คลาดเคลื่อนไปมาก โดยสิ่งต่างๆเหล่านี้สามารถพบได้ในทุกๆชุดข้อมูลที่ใช้เทคนิคการกระจายพลังงาน ดังนั้นเทคนิคนี้จึงไม่เป็นที่พึงประสงค์ของการศึกษาโครงสร้างโดยละเอียด ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้เราได้ทำการใช้เทคนิคการกระจายมุมแทนเพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีคุณภาพดีกว่าและไม่มีการรบกวนจากเงื่อนไข

ต่างๆที่ได้กล่าวไปแล้ว โดยในขั้นแรกการศึกษาโครงสร้างที่ความดันสูงโครงสร้างแรกที่ได้มีการรายงานไว้แล้วคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 37 โดยเป็นข้อมูลที่ความดัน 8.7 GPa



รูปที่ 37 แสดงผลการวิเคราะห์ข้อมูลโดยเทคนิคดิฟแฟรคชันของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 8.7 GPa เส้นจุดสีแดงแสดงข้อมูลจากการทดลอง เส้นสีเขียวแสดงข้อมูลที่ได้จากการคำนวณโดยแบบจำลองและเส้นแสดงตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบนถูกแสดงไว้ด้านล่างพร้อมทั้งผลต่างของการทดลองและการคำนวณ

รายละเอียดของโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้รับการศึกษาโดยละเอียดโดยรูปที่ 38 แสดงข้อมูลที่ได้รับการศึกษาทุกช่วงความดันตั้งแต่ก่อนเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจนถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยสมบูรณ์



รูปที่ 38 แสดงแถบการเลี้ยวเบนของ CuInSe_2 ที่ความดันต่างๆ

จากแถบการเลี้ยวเบนที่บันทึกได้ในการศึกษานี้โครงสร้างแบบลูกบาศก์ซึ่งเป็นโครงสร้างเดี่ยวภายใต้ความดันที่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้ได้รับการยืนยัน และที่ความดันสูงขึ้นกว่าที่เคยมีการศึกษาคือที่ 39 GPa เราได้ค้นพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใหม่ ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการตรวจพบโครงสร้างนี้จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงแถบการเลี้ยวเบนที่ความดันต่างกันๆ อาจทำให้กล่าวได้ว่าโครงสร้างใหม่นี้เป็นการเพี้ยนของรูปร่างจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์เดิมซึ่งปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกแบบ $Cmcm$ ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มเทอเนอริย์ที่มีการนำไปใช้งานประยุกต์อย่างกว้างขวางคือ CuInSe_2 ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการศึกษาสารชนิดนี้ที่ความดันสูงถึง 53.2 GPa โดยในการศึกษาครั้งนี้เราได้ทำการยืนยันโครงสร้างที่ความดันสูงที่เคยได้รับการรายงานคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์ นอกจากนั้นแล้วเรายังได้ค้นพบโครงสร้างใหม่ที่ความดันสูงที่ยังไม่เคยมีการค้นพบมาก่อนที่ความดัน 39 GPa อีกด้วยโดยปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกส่วนรายงานผลการวิจัยกำลังอยู่ในระหว่างการส่งตีพิมพ์

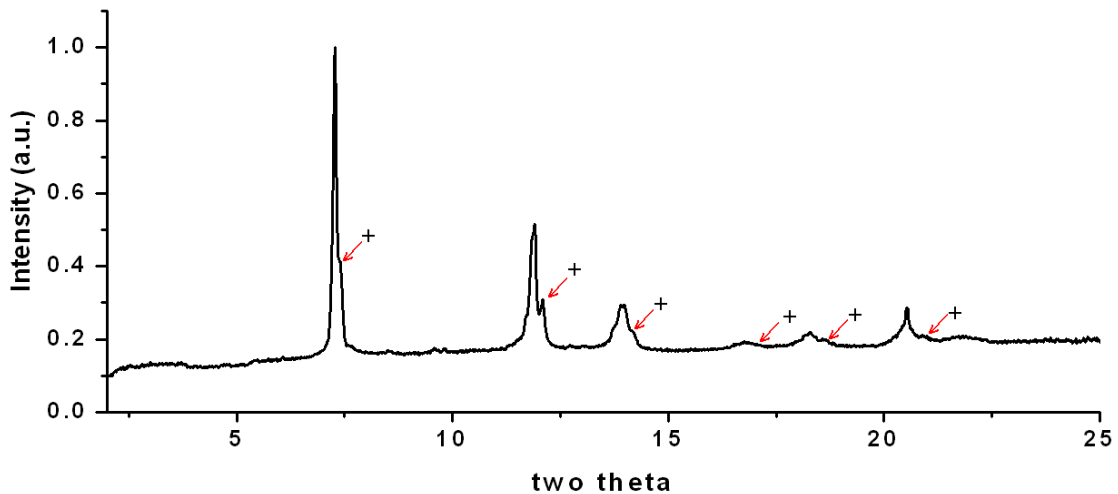
ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม และการคำนวณด้วยวิธี Density Functional Theory (DFT) เนื่องจากมีรายละเอียดที่ค้นพบมากกว่า CuInSe_2 ซึ่งจำเป็นต้องอาศัยการคำนวณทางทฤษฎีในการอธิบายปรากฏการณ์

AgInTe₂

สำหรับสารกึ่งตัวนำ AgInTe₂ ถูกศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 26 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศอีกครั้ง ทั้งนี้ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง และสำหรับสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ ศึกษาด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดัน 10 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ผลการทดลองและผลการคำนวณของสารกึ่งตัวนำทั้งสองได้แสดง โดยจะแยกกล่าวเป็นหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

โครงสร้างผลึกของ AgInTe₂ ที่ความดันบรรยากาศ

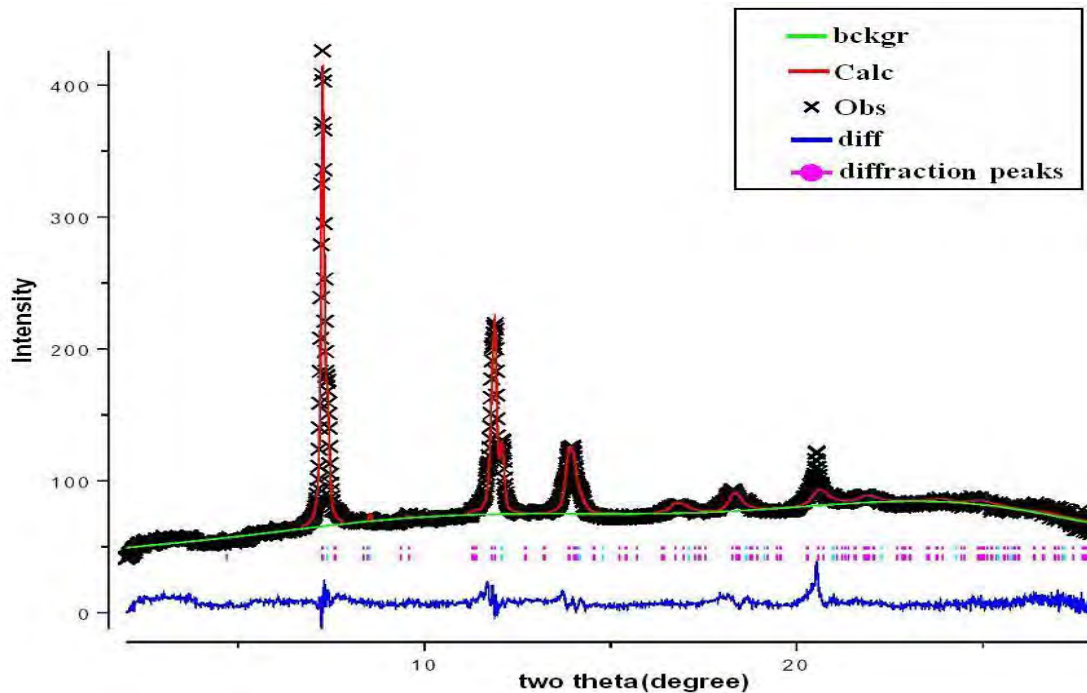
ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม



รูปที่ 39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร็กก์ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe₂ ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) เป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างร่วมที่ปรากฏขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe₂ มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ หมู่สมมาตร I4₂d ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.406 \text{ \AA}$ $c = 12.560 \text{ \AA}$ และพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.25$ $\eta = 1.96$ ทั้งนี้จากรูปที่ 17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร็กก์ จากการทดลองด้วยการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น 0.44397 \AA พบว่าโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ AgInTe₂ เป็นแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.24$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่กล่าวในเบื้องต้น ยังไม่สามารถระบุตามโปรไฟล์ดังรูปที่ 39 ได้ครบถ้วนทุกแถบการเลี้ยวเบน ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนดังกล่าวระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ทั้งนี้ผลจาก

การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ สามารถฟิตได้ดี โดยผลจากการฟิตมีค่า $R_{wp} = 3.85 \%$ และค่า $R_p = 2.87 \%$ ดังแสดงในรูปที่ 40



รูปที่ 40 แถบการเลี้ยวเบนหลังการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ดังกล่าว ได้ทำการระบุเป็นโครงสร้างที่มีอะตอมบวกเรียงตัวแบบสลับ และมีตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างร่วมแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

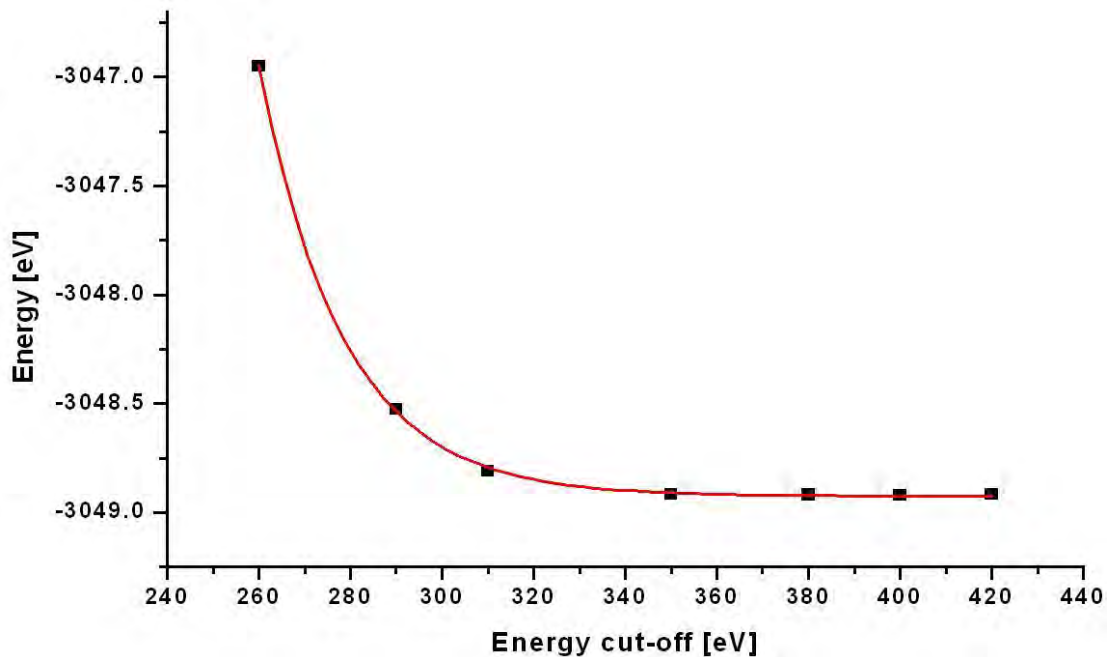
ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			occupancy
	u	v	w	
Ag	0.00	0.00	0.00	0.5
In	0.00	0.00	0.00	0.5
Te	0.25	0.25	0.25	1.0

ถึงแม้โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะมีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น แต่ก็ไม่ทำให้ส่งผลกับการศึกษาโครงสร้างของ AgInTe_2 ที่ความดันสูงแต่อย่างใด ซึ่งจะแสดงให้เห็นในหัวข้อต่อไป ทั้งนี้โครงสร้างร่วมดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยมีการรายงานมาแล้วในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งพบว่าเกิดโครงสร้างแบบ

ซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างกึ่งเสถียร (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 ultrasolf pseudopotential และฟังก์ชัน GGA-PBE ดังแสดงในรูปที่ 41

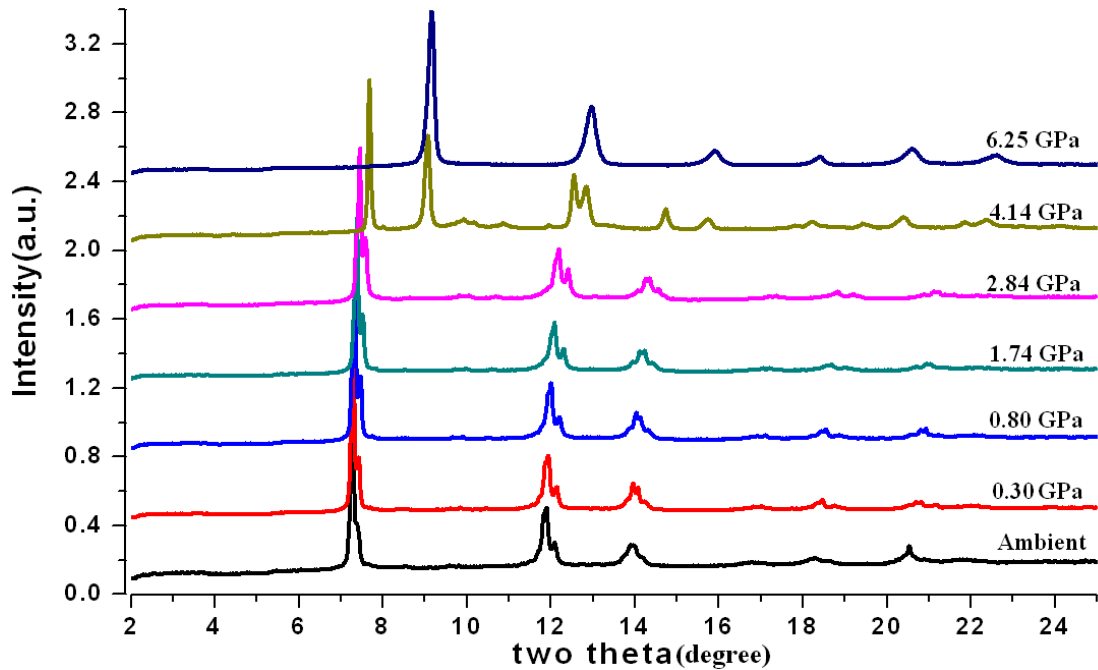


รูปที่ 41 กราฟผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Energy cut-off และ พลังงานรวม

จากรูปที่ 41 พบว่า ที่ Energy cut-off เท่ากับ 350 eV พลังงานรวมเริ่มลู่เข้าหาค่า -3048.91 eV/molecule ดังนั้นจึงสามารถมั่นใจได้ว่าการเลือกใช้ค่า Energy cut-off เท่ากับ 400 eV จะทำให้ได้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือ

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมที่ความดันบรรยากาศ ใช้การคำนวณแบบ Geometry Optimization ซึ่งในการคำนวณนี้ยอมให้มีการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งค่าตำแหน่งอะตอมและค่าคงที่แลตทิซ โดยเริ่มจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.24$ และ $\eta = 1.97$ ซึ่งผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่ได้จะมีค่าคงที่แลตทิซยึดออกเป็น $a = 6.497 \text{ \AA}$ และ $c = 12.821 \text{ \AA}$ แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าพารามิเตอร์ภายในซึ่งบ่งบอกตำแหน่งของอะตอม

การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2
 ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม



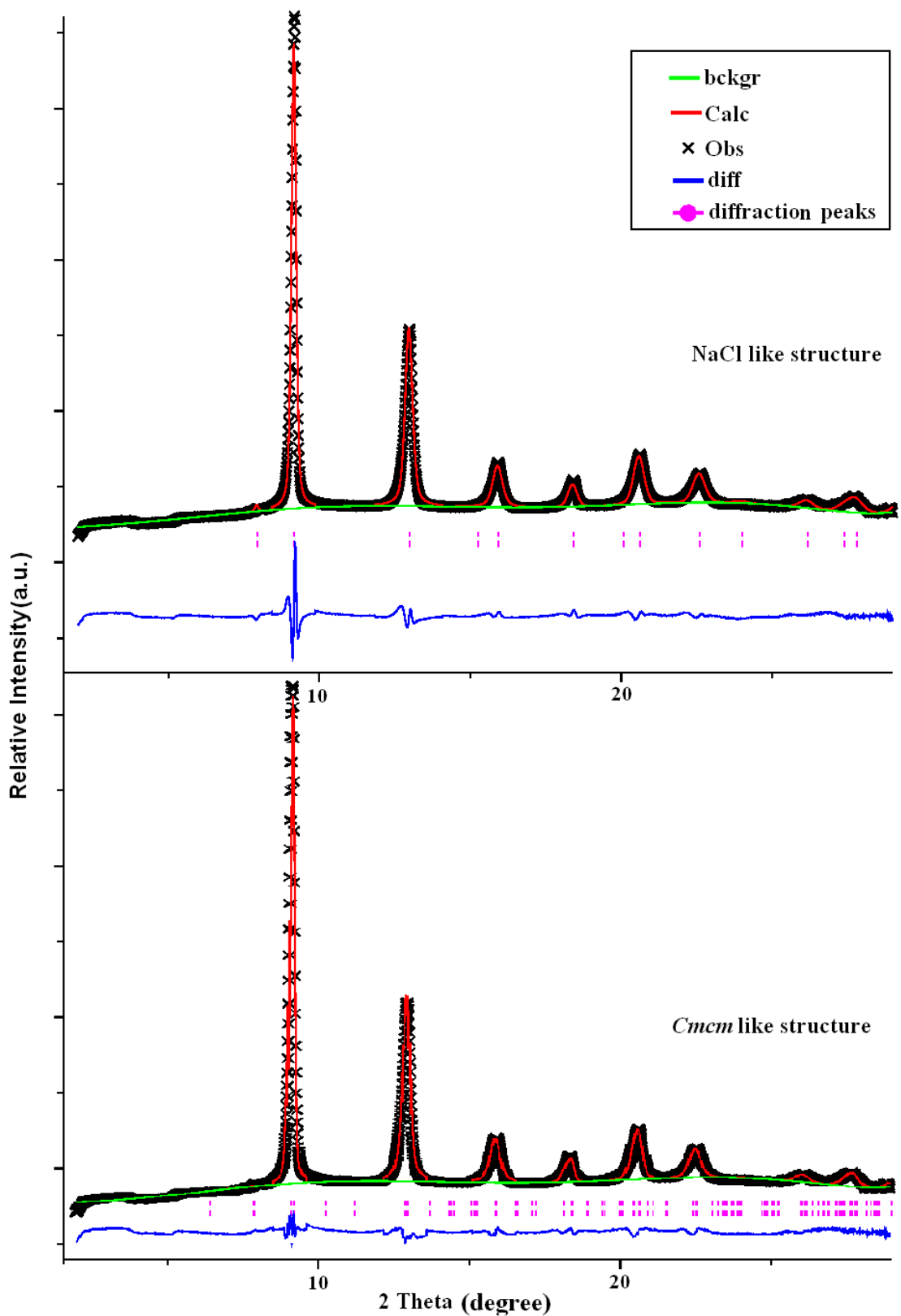
รูปที่ 42 โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศถึงความดัน 6.25 GPa

จากรูปที่ 42 แสดงให้เห็นว่า จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 2.84 GPa โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกแถบการเลี้ยวเบนจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีมุมของแบร็กก์ มากขึ้น ซึ่งหมายความว่าในช่วงดังกล่าวสาร AgInTe_2 ยังมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างร่วม แต่โครงสร้างทั้งสองมีค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเทียบการเพิ่มความดัน

ที่ความดัน 4.14 GPa พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ไม่ปรากฏในโปรไฟล์และมีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นที่มุมของแบร็กก์ ประมาณ 7.9° , 9° , 13° , 16° , 18.3° , 20° และ 22° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และเมื่อพิจารณาโปรไฟล์ที่ความดัน 6.20 GPa พบว่าแถบการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ก็ไม่ปรากฏในโปรไฟล์ เช่นกัน เหลือเพียงแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่กล่าวไว้ในข้างต้น ทำให้สามารถสรุปได้ว่าทั้งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่ ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) ที่ความดันประมาณ 3 - 4 GPa โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่สมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 4.14 GPa และโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่สมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

จากการคำนวณระบุโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม ที่ความดัน 6.25 GPa พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์

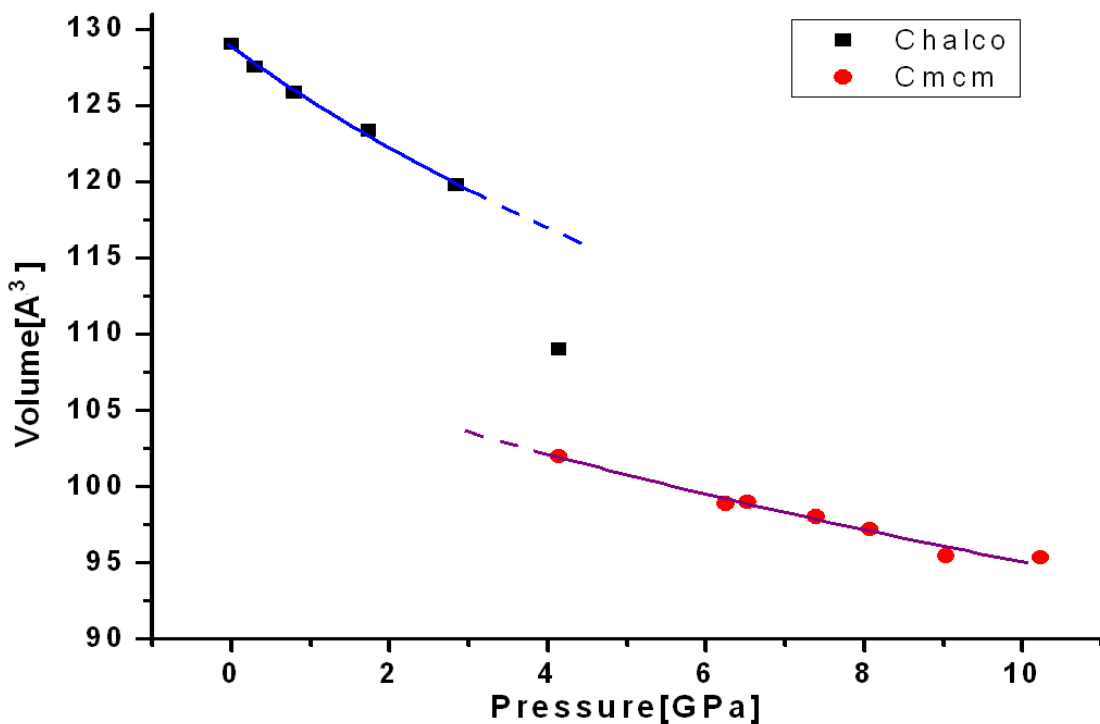
สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.827 \text{ \AA}$ และยังคงสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีจัดเรียงตำแหน่งของไอออนบวกแบบสลับ ทั้งนี้จากการพิจารณาความสมมาตรที่เกิดขึ้นในแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างของผลึกแสดงดังรูป 43 พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนเมื่อสมมาตรเกิดขึ้นและมี 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 43 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ NaCl (บน) และโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* (ล่าง)

จากรูปที่ 43 แสดงให้เห็นว่าการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement โดยรูปที่ 43 (บน) เป็นการปรับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น 5.870 \AA โดยมีค่า $R_{wp} = 4.37$

% และค่า $R_p = 3.14$ % และรูปที่ 43 (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 ซึ่งแสดงตั้งเส้นสีน้ำเงินพบว่าโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* สามารถคำนวณปรับเทียบกับโปรไฟล์ได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกแบบ NaCl เพราะจากค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่ $a \neq b \neq c$ ทำให้ทุกพีคที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร์ริกต์ต่างกันเล็กน้อย ทำให้มีอสมมาตรเกิดขึ้นและ FWHM ค่อนข้างมาก จึงทำให้โครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* สามารถเข้ากันได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ NaCl



รูปที่ 44 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร AgInTe_2 ที่ได้จากการปรับโครงสร้างจากเทคนิค Rietveld Refinement และทำการปรับข้อมูลด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง

จากรูปที่ 44 พบว่า โครงสร้างผลึกแบบชาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างผลึกแบบชาลโคไฟไรท์เป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีปริมาตรลดลงประมาณ 14 %

ผลการคำนวณด้วย DFT

นอกจากการพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ได้จากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมแล้ว ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ซึ่งได้ใช้พารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการคำนวณที่พิจารณาจากผลการทดลองเป็นหลัก สำหรับโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ สามารถทำการคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกที่สร้างขึ้นโดยอาศัยข้อมูลจากผลการทดลองเป็นหลัก โดยตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2

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

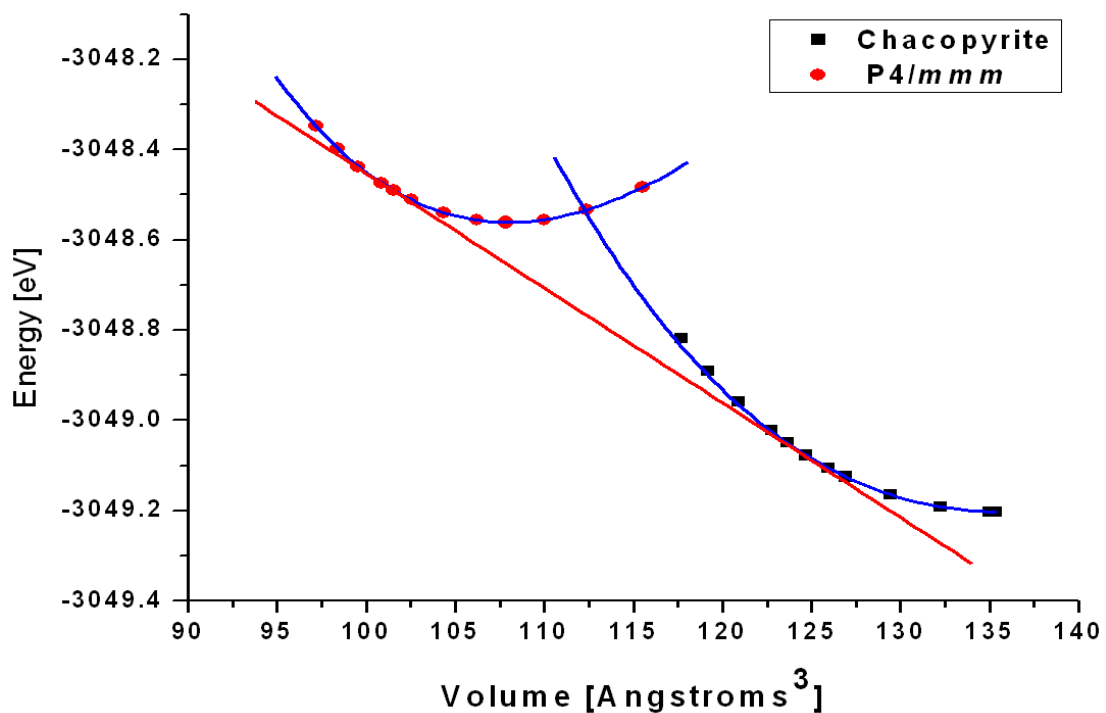
ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
		u	v	w
Ag	4	0.000	0.000	0.000
In	4	0.000	0.000	0.500
Te	8	0.240	0.250	0.125

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 3 ในการคำนวณนี้จะใช้วิธีจีโอเมทรีออปติไมเซชัน (Geometry Optimization calculation) โดยกำหนดให้มีการเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซได้ แต่จะจำกัดตำแหน่งอะตอมไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่เป็นโครงสร้างเริ่มต้นเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P4/mmm$ โดยที่ตำแหน่งของอะตอมยังคงจัดเรียงแบบเดียวกับตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบ NaCl

ตารางที่ 3 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ NaCl โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตร P1

ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
		u	v	W
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

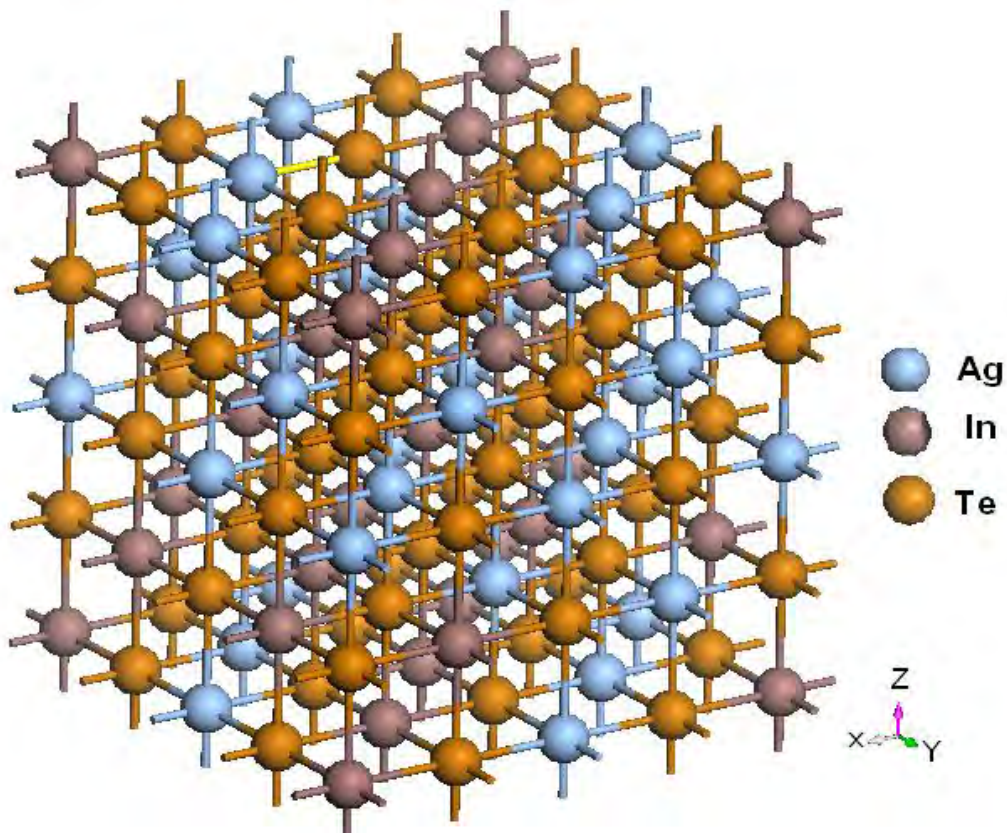


รูปที่ 45 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์และโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัลที่มีหมู่สมมาตรเป็น P4/mmm

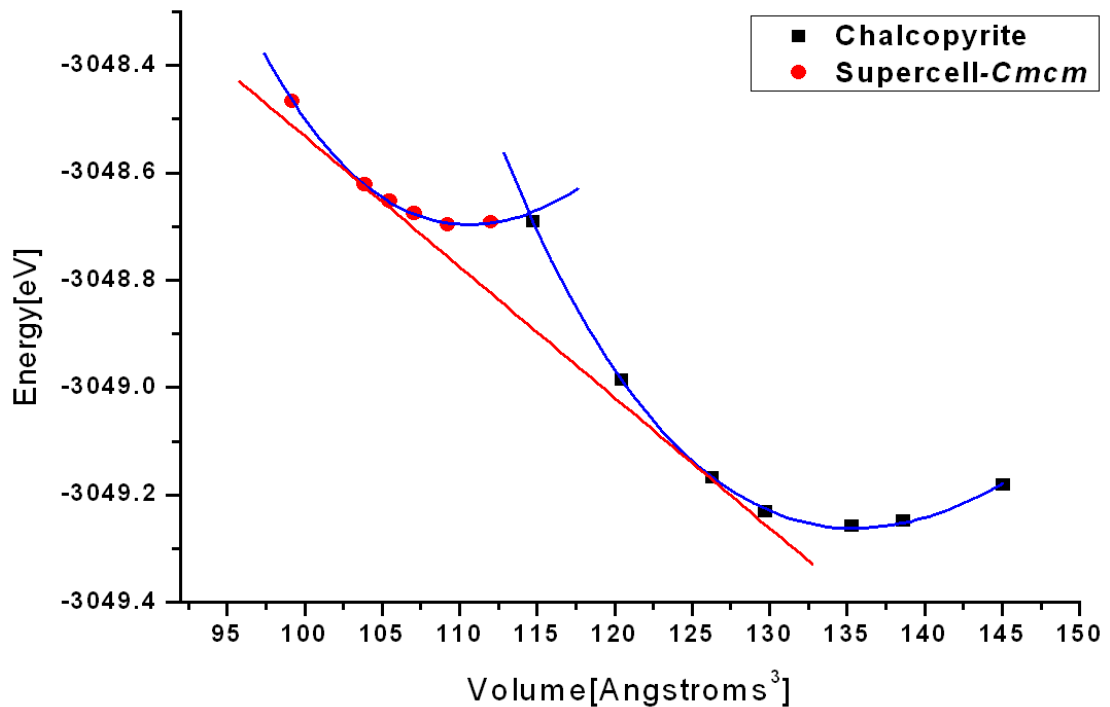
จากรูปที่ 45 พบว่าโครงสร้างผลึกแบบโคไฟไรต์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบ P4/mmm โดยการพิจารณาจากเส้นตรงที่สัมผัสโครงสร้างทั้งสอง ทั้งนี้ได้พิตความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง ผลการคำนวณพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ $P = 4.01 \text{ GPa}$ ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟ

ไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.04 Pa และโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 51.89 GPa

แม้ว่าโครงสร้างผลึกที่ความดันสูงที่ได้จากการคำนวณนี้มีหมู่สมมาตรต่างจากผลการทดลอง แต่พบว่าตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ นี้ มีการจัดเรียงตำแหน่งอะตอมในลักษณะเดียวกับโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ซึ่งทั้งสองโครงสร้างมีตำแหน่งอะตอมจัดเรียงแบบโครงสร้างผลึก NaCl ทั้งนี้ ข้อแตกต่างของโครงสร้างผลึกแบบ $P4/mmm$ 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 46 โครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่มีมิติ เป็น $2 \times 2 \times 2$ และมีตำแหน่งอะตอมเหมือนกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl



รูปที่ 47 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรอมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm*

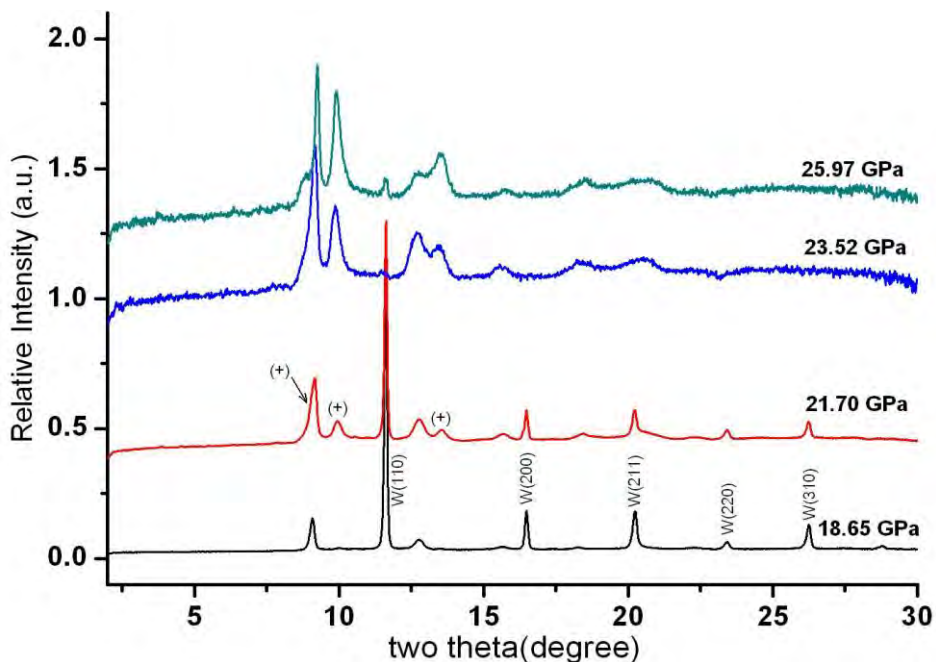
วิธีที่ 2 การคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกแบบหลายเซลล์ (Supercell) โดยพิจารณาโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีมิติเป็น $2 \times 2 \times 2$ ดังนั้นโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณทั้งสิ้น 8 เซลล์ ซึ่งมีการสุมตำแหน่งอะตอมของ Ag และ In ในอัตราส่วน 1 : 1 ดังแสดงในรูป 46 ทั้งนี้ได้ใช้การคำนวณโดยวิธีพลังงานจุดเดี่ยว (Single Point Energy calculation) ซึ่งวิธีดังกล่าวจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงทั้งค่าคงที่แลตทิซและตำแหน่งของอะตอม ผลของพลังงานรวมและปริมาตรที่คำนวณได้แสดงดังรูปที่ 25 พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่ความดันประมาณ 3.80 GPa มีปริมาตรลดลงประมาณ 17 % โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 43.26 GPa และโครงสร้างแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 52.87 GPa

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งจากผลการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี (GO : Geometry Optimization และ SPE : Single Point Energy) และผลจากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม (XRDA)

	ความดันบรรยากาศ		การเปลี่ยนโครงสร้าง		ความดันสูง	
	โครงสร้าง	B ₀ (GPa)	ความดัน	ปริมาณที่ลดลง	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 AgInTe₂ ทั้งจากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมและการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธีได้แสดงดังตารางที่ 4 พบว่าทั้งการทดลองและการคำนวณด้วย DFT มีการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันในช่วงประมาณ 3 ถึง 4 GPa และโครงสร้างที่สองที่เกิดขึ้นมีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับและมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างแบบ NaCl ทั้งนี้อาจสรุปได้ว่าผลการคำนวณด้วย DFT สอดคล้องและสามารถสนับสนุนผลการทดลองโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมได้เป็นอย่างดี

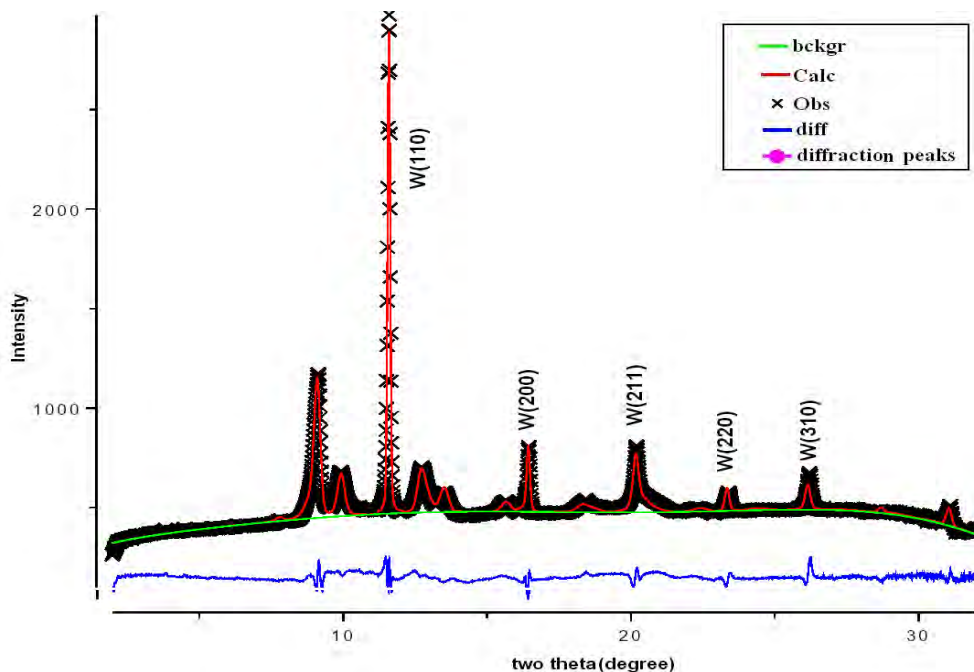
การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง



รูปที่ 48 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe₂ ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดัน 18.65 GPa ถึงความดัน 25.97 GPa

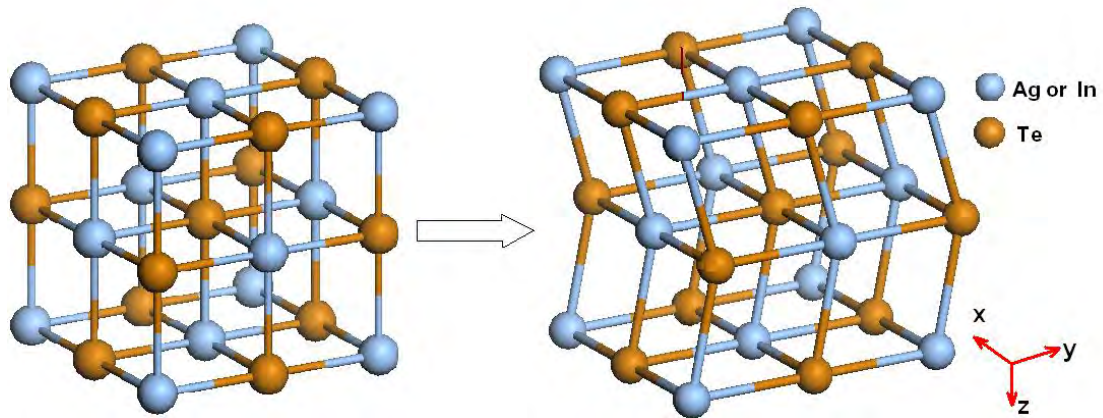
จากรูปที่ 48 พบว่าที่ความดัน 18.65 GPa โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ยังเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ที่มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น ทั้งนี้ที่ความดันดังกล่าวพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งทำหน้าที่เป็นวงแหวน gasket ใน DAC โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ CsCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 3.099 \text{ \AA}$ รวมมาด้วยเมื่อความดันถึง 21.70 GPa จะพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (+) แต่จนกระทั่งความดันถึง 25.97 GPa พบว่าแถบการเลี้ยวเบนเดิมยังคงปรากฏร่วมกับแถบการเลี้ยวเบนใหม่ซึ่งหมายความว่า อาจจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างเดิมเท่านั้น ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ภายใต้ความดันสูงของวาราลักษณ์ (2548) [17] ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง สารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ไปเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ โดยการบิดของระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010]

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



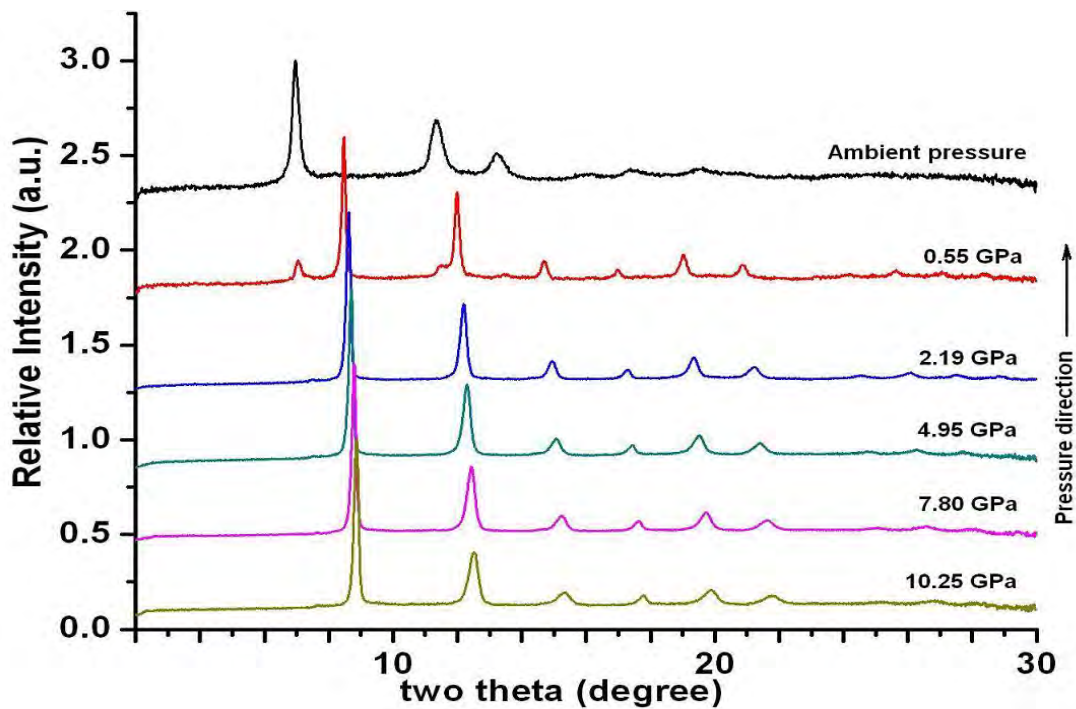
รูปที่ 49 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ของสาร AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ และโครงสร้างผลึกของรังสีเอกซ์

จากรูปที่ 49 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 50



รูปที่ 50 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองของสาร AgInTe_2 โดยมีการเลื่อนระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010] โดยหมู่สมมาตรยังคงเป็น *Cmcm*

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



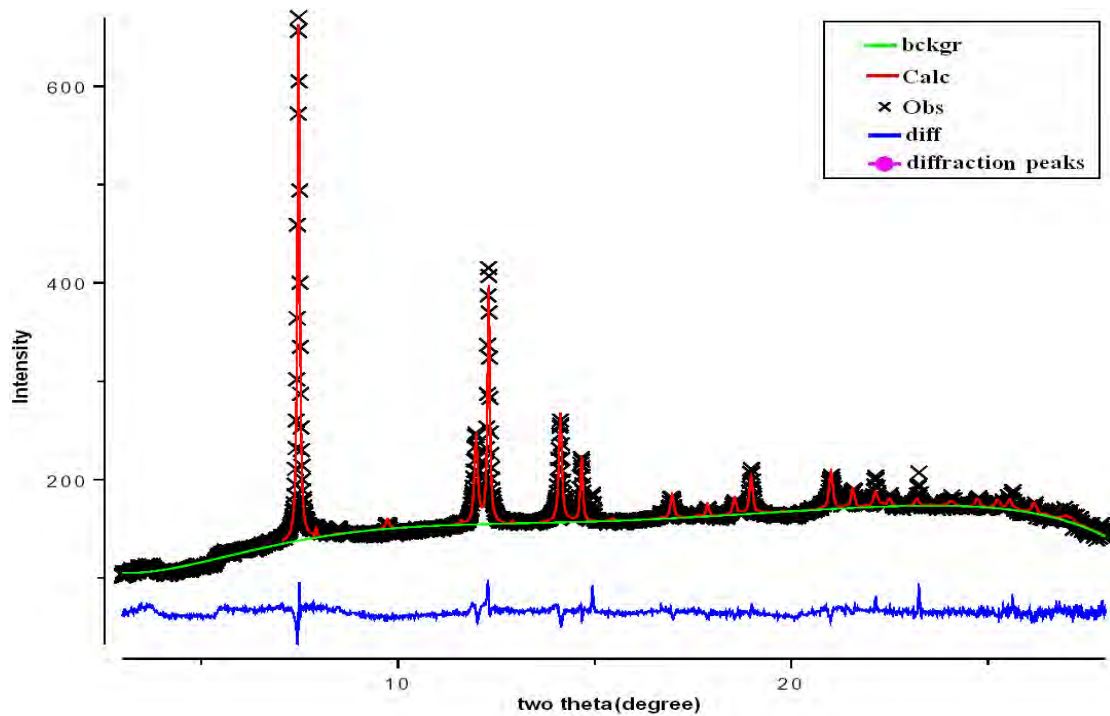
รูปที่ 51 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการลดความดัน จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากรูปที่ 51 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่มีตำแหน่งอะตอมแบบ NaCl ยังคงเสถียร จนกระทั่งถึงความดัน 0.55 GPa พบว่าเริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* กลับไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.441 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ในกระบวนการลดความดันมีค่าแตกต่างจากกระบวนการการเพิ่มความดัน

จากกระบวนการการเพิ่มความดันพบว่าโครงสร้างที่ความบรรยากาศ มีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น โดยระบุว่าเป็นโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์สามารถเป็นโครงสร้างกึ่งเสถียรได้ที่ความดันบรรยากาศ ไม่ได้เกิดจากความไม่บริสุทธิ์ของตัวอย่างสาร AgInTe_2 แต่อย่างใด ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งและกระบวนการลดความดันสามารถยืนยันได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏเป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จริง เพราะในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งพบว่าทั้งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* และในกระบวนการลดความดันพบว่าเมื่อลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศแล้ว โครงสร้างที่ปรากฏขึ้นที่ความดันบรรยากาศมีเพียงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เท่านั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าสาร AgInTe_2 ที่นำมาทำการทดลองเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์ ทั้งนี้โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดขึ้นจากกระบวนการปลูกผลึกนั่นเอง

AgGaTe₂

โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ

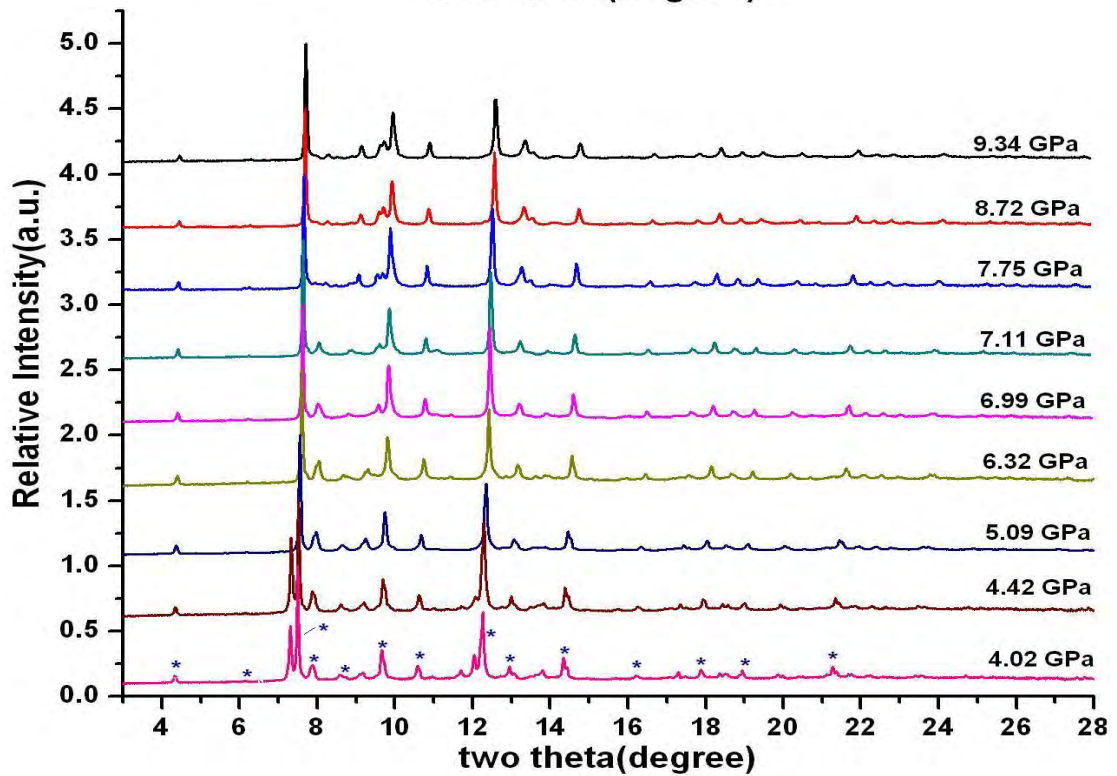
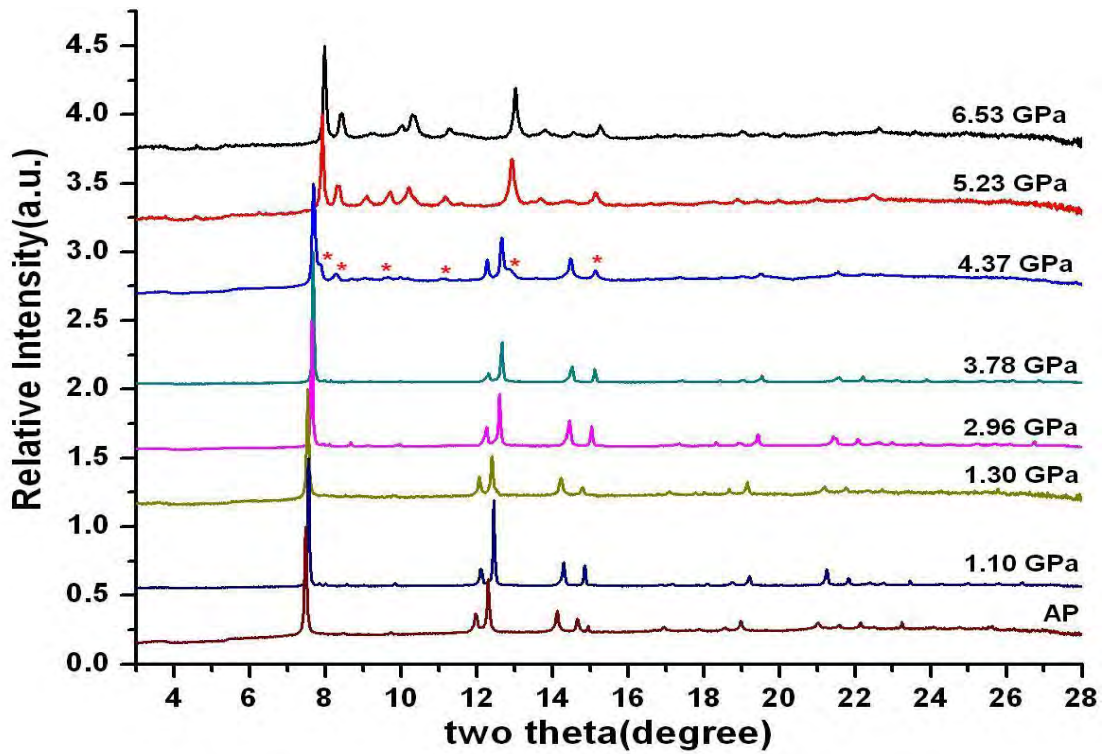


รูปที่ 52 การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ในสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ แสดงดังรูปที่ 52 พบว่าสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ ที่ความดันบรรยากาศมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.313 \text{ \AA}$ และ $c = 11.994 \text{ \AA}$ ทั้งนี้มีค่า $u = 0.27$ และ $\eta = 1.98$ โดยผลการฟิตมีค่า $R_{wp} = 2.34 \%$ และค่า $R_p = 1.77 \%$

การเปลี่ยนโครงสร้างในสาร AgGaTe₂

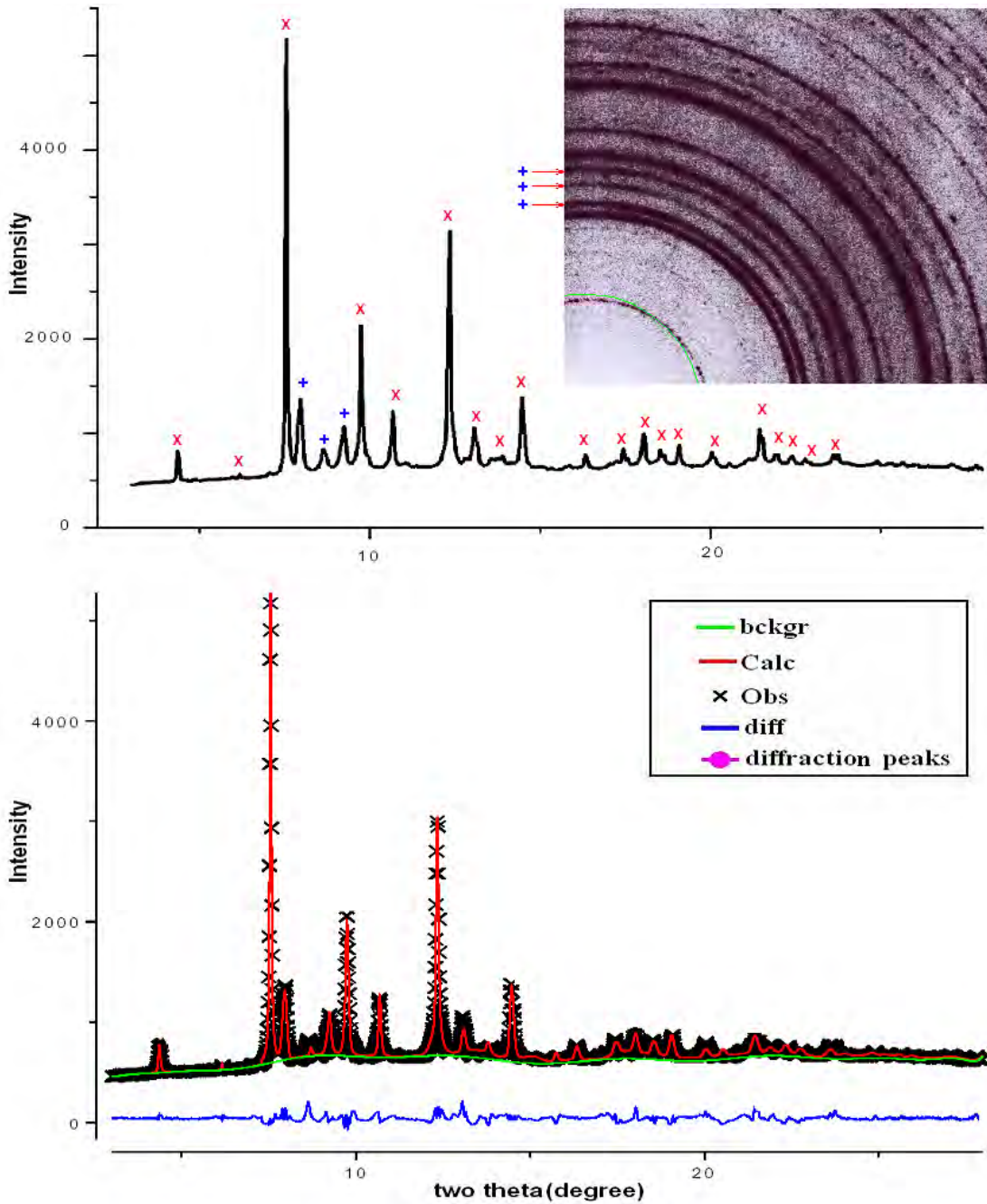
จากรูปที่ 53(บน) พบว่าโปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยสังเกตได้จากแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (*) เกิดขึ้นที่ความดัน 4.37 GPa แต่เมื่อเราพิจารณารูปที่ 53(ล่าง) พบว่าแถบการเลี้ยวเบนใหม่เดียวกัน ปรากฏขึ้นที่ความดัน 4.02 GPa ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งแรกที่ความดันประมาณ 4.02 GPa และแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์หายไปที่ความดันประมาณ 5.09 GPa ซึ่งความดันดังกล่าวเป็นความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างใหม่โดยสมบูรณ์



รูปที่ 53 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2 ที่ความดันต่าง ๆ

ด้วยการใช้รังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่น 0.4654 \AA (บน) และความยาว

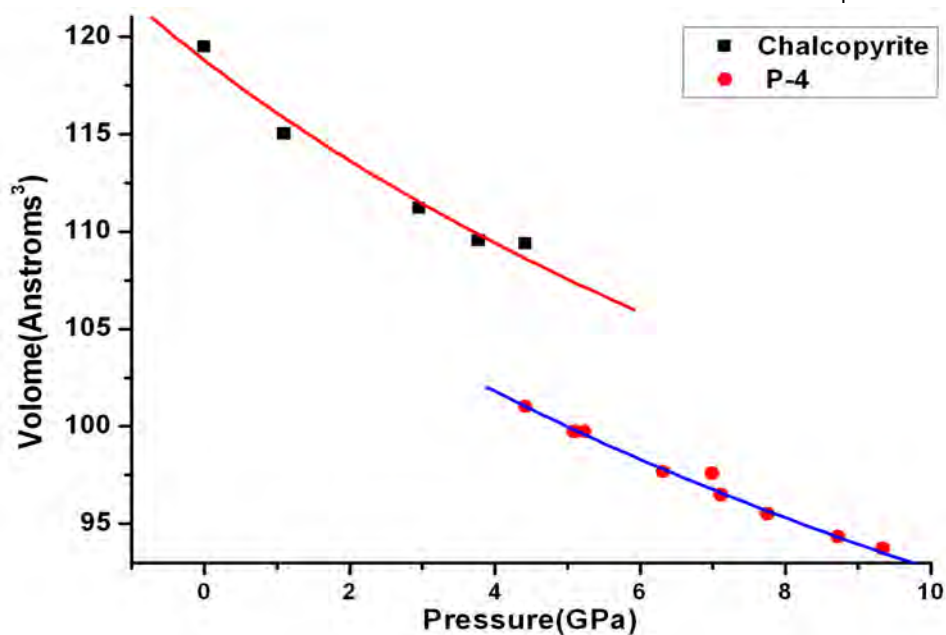
คลื่น 0.44397 \AA (ล่าง) โดยที่เครื่องหมาย (*) ระบุแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่เริ่มปรากฏ



รูปที่ 54 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2 ที่ความดัน 5.09 GPa โดยระบุเครื่องหมายโครงสร้างร่วมที่เกิดขึ้น โดยที่เครื่องหมาย (x) และ (+) ระบุถึงสองโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง (บน) และทำการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld refinement โดยที่พีคที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) ปรับโครงสร้างด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $P\bar{4}$ และพีคที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ปรับโครงสร้างด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ (ล่าง)

จากการพิจารณาโปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในรูปที่ 54 (บน) ที่ความดัน 5.09 GPa พบว่าโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นมีทั้งหมด 2 โครงสร้าง ซึ่งระบุโดยเครื่องหมาย (x) และ (+) ทั้งนี้ในการแยกโครงสร้างร่วมได้พิจารณาจากรูปแบบของแถบการเลี้ยวเบนพบว่า

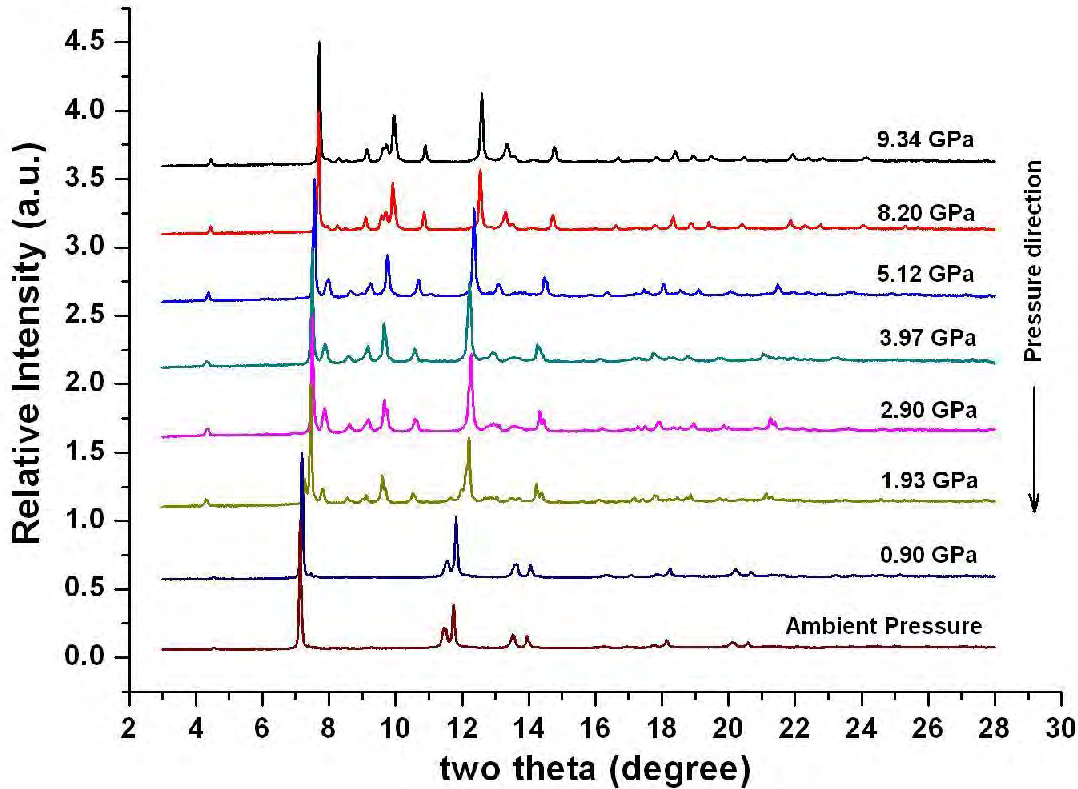
รูปแบบของแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) มีความไม่สม่ำเสมอเกิดขึ้น ซึ่งแตกต่างจากแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) นอกจากนี้ยังพิจารณาจากโปรไฟล์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มีการเปรียบเทียบกันระหว่างโปรไฟล์ที่เกิดจากความดันในแต่ละค่า ซึ่งได้แสดงไว้แล้วในรูปที่ 53 (ล่าง) นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Mori และคณะ ซึ่งได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูง ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้จากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ดังแสดงในรูปที่ 54 (ล่าง) พบว่าโครงสร้างที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) เป็นโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนอลที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P\bar{4}$ ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.833 \text{ \AA}$ และ $c = 5.862 \text{ \AA}$ และมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ นอกจากนี้ที่ความดันโครงสร้างร่วมที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ซึ่งมีแถบการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดค่อนข้างน้อย จึงระบุโครงสร้างผลึกได้ค่อนข้างยาก แต่ทั้งนี้โครงสร้างดังกล่าวก็สามารถฟิตได้ดีกับโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.512 \text{ \AA}$ $b = 5.738 \text{ \AA}$ และ $c = 6.371 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ Ga เป็น $v = 0.63$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.12$ โดยผลการฟิตมีค่า $R_{wp} = 4.01 \%$ และค่า $R_p = 2.82 \%$ ซึ่งผลการปรับโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 54 (ล่าง) ทั้งนี้มีการเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างร่วม $Cmcm$ ไปเป็นโครงสร้างร่วมที่สองที่ความดันประมาณ 6.99 GPa และเปลี่ยนโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 7.75 GPa ซึ่งโครงสร้างร่วมที่สองดังกล่าวมีแถบการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นค่อนข้างน้อยเช่นกัน จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ชัดเจน



รูปที่ 55 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร AgGaTe_2 ที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement และทำการฟิตข้อมูลด้วยสมการสภาวะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง

จากรูปที่ 55 พบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างแบบ $P\bar{4}$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เป็นโครงสร้างผลึกแบบ $P\bar{4}$ และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 %

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



รูปที่ 56 โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของ AgGaTe_2 ในกระบวนการการลดความดันจากความดัน 9.34 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากรูปที่ 56 พบว่าโครงสร้างผลึกแบบ $P\bar{4}$ โครงสร้างร่วมยังคงเสถียร จนกระทั่งถึงความดัน 1.93 GPa พบว่าเริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบ $P\bar{4}$ และโครงสร้างร่วมกลับไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ โดยการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์สมบูรณ์ที่ความดัน 0.90 GPa ที่ความดันบรรยากาศโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.286 \text{ \AA}$ และ $c = 12.032 \text{ \AA}$ ทั้งนี้ ทั้งความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ในกระบวนการการลดความดันมีค่าแตกต่างกับโครงสร้างผลึกในกระบวนการการเพิ่มความดัน เช่นเดียวกับกรณีสาร AgInTe_2

CeO₂

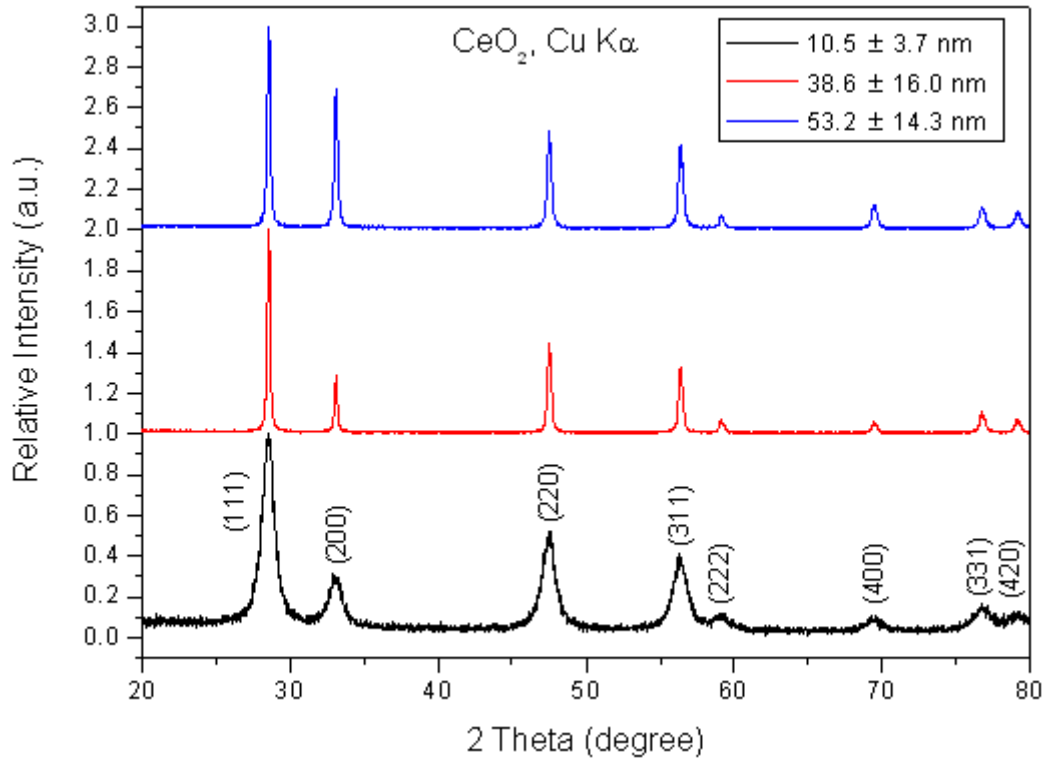
สำหรับในวัสดุชนิดนี้คณะผู้วิจัยได้เลือกศึกษาผงผลึกขนาดต่างๆเพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินการวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีต่อไป ผงผลึกของ CeO₂ ทั้งสามขนาดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา จากการวัดขนาดอนุภาคของผงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าผงผลึก CeO₂ มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm 36.8 ± 16.0 nm และ 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดันบรรยากาศของผงผลึก CeO₂ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมนี้ได้ทำการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 37 GPa

ผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

โครงสร้างของผงผลึก CeO₂ ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 20^oC

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ผลึกเดี่ยวของ CeO₂ มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ และมีหมู่สมมาตร Fm $\bar{3}$ m โดยมีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.411 \text{ \AA}$ [24] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศโดยใช้รังสีเอกซ์จากหลอดทองแดงที่มีความยาวคลื่นเฉลี่ย 1.54187 \AA ซึ่งได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริก์ ดังแสดงในรูปที่ 57 ซึ่งพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm มีฟูลล์วิทท์ฮาล์ฟแมกซิมัม (Full Width Half Maximum, FWHM) มากกว่าเมื่อเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm

จากการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม UNITCELL พบว่าผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาคทั้งสามขนาด มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.415 \text{ \AA}$ $a = 5.411 \text{ \AA}$ และ $a = 5.411 \text{ \AA}$ ตามลำดับ โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระยะห่างระหว่างระนาบจะเพิ่มขึ้นเมื่อผงผลึก CeO₂ มีขนาดอนุภาคลดลง



รูปที่ 57 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริกซ์ของ CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ ตารางที่ 5 เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ โดยใช้โปรแกรม UNITCELL ระบุโครงสร้างแบบ ลูกบาศก์

hkl	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)								
	CeO ₂ (10.5 ± 3.7 nm)			CeO ₂ (36.8 ± 16.0 nm)			CeO ₂ (53.2 ± 14.3 nm)		
	d _{obs}	d _{calc}	d _{obs} - d _{calc}	d _{obs}	d _{calc}	d _{obs} - d _{calc}	d _{obs}	d _{calc}	d _{obs} - d _{calc}
111	3.12731	3.12658	0.00073	3.12463	3.12429	0.00034	3.12442	3.12408	0.00034
200	2.70811	2.70770	0.00041	2.70573	2.70572	0.00001	2.70509	2.70553	-0.00044
220	1.91453	1.91463	-0.00010	1.91313	1.91323	-0.00010	1.91302	1.91310	-0.00008
311	1.63228	1.63280	-0.00052	1.63154	1.63161	-0.00007	1.63141	1.63150	-0.00009
222	1.56234	1.56329	-0.00095	1.56229	1.56215	0.00015	1.56196	1.56204	-0.00008
400	1.35391	1.35385	0.00006	1.35271	1.35286	-0.00015	1.35273	1.35277	-0.00004
331	1.24212	1.24238	-0.00026	1.24142	1.24147	-0.00005	1.24151	1.24138	0.00013
420	1.21159	1.21092	0.00067	1.21014	1.21003	0.00011	1.20994	1.20995	-0.00001

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์และกำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 6 และผลได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า จะมีค่าคงที่แลตทิซมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เคยมีการรายงาน[25-27]

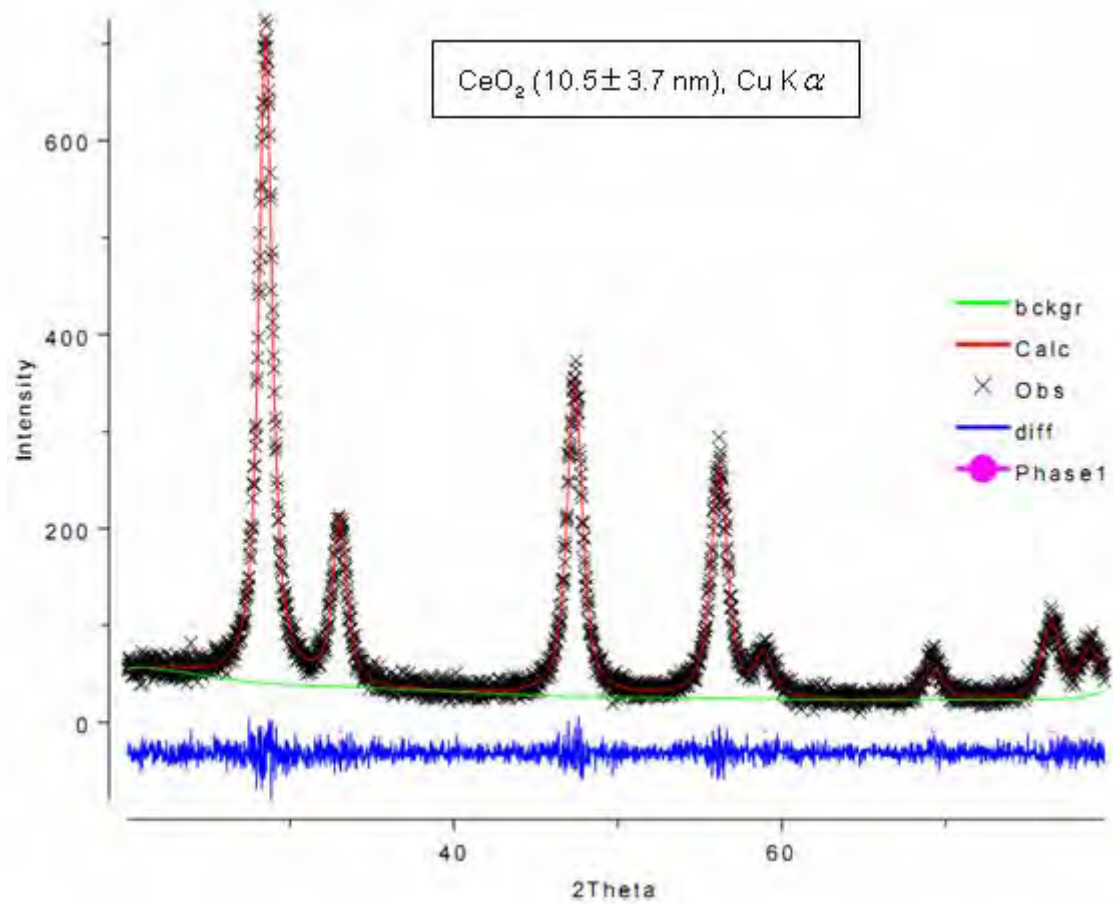
ตารางที่ 6 ตำแหน่งอะตอมของ CeO₂ ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์

ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			occupancy
	x	y	z	
Ce	0.00	0.00	0.00	1.0
O	0.25	0.25	0.25	1.0

ตารางที่ 7 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ

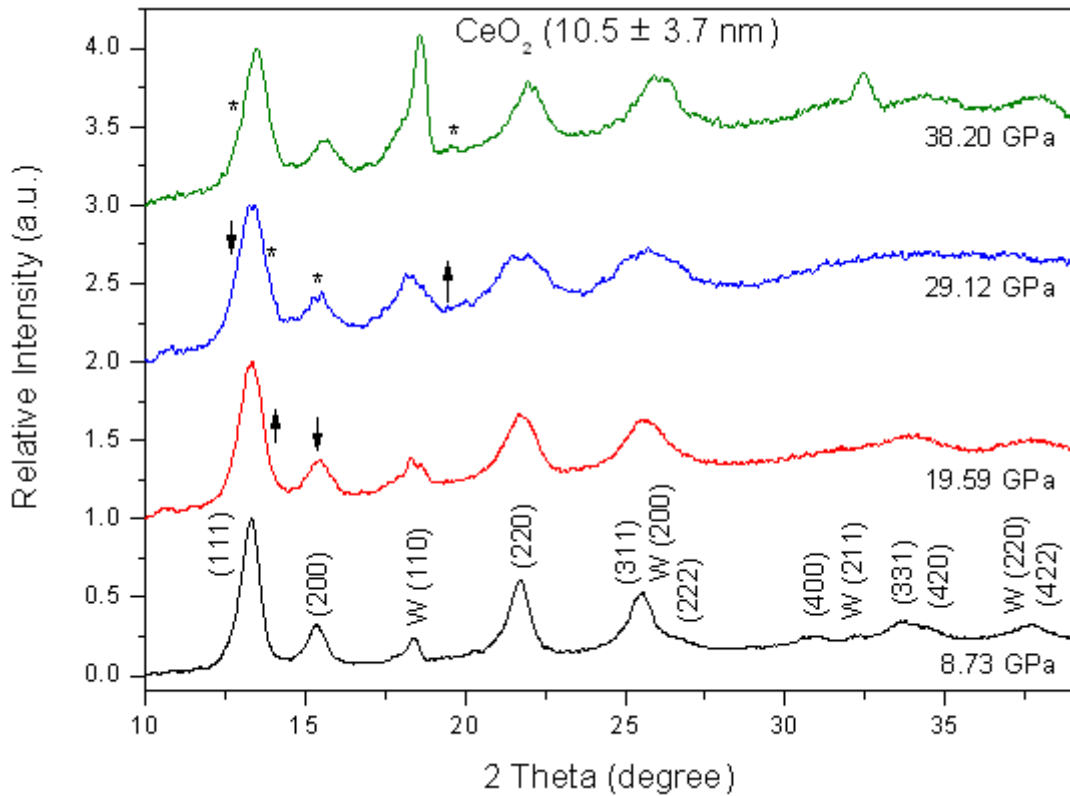
Average particle sizes (nm)	Lattice constant (Å) a = b = c	Volume (Å ³)	Agreement factor		
			R _p	R _{wp}	χ ²
10.5 ± 3.7	5.43425(0)	160.47(9)	8.02%	11.23%	0.9087
36.8 ± 16.0	5.43159(5)	160.24(4)	7.82%	11.25%	0.9847
53.2 ± 14.3	5.43157(5)	160.24(2)	7.37%	10.79%	0.9407

ทั้งนี้ได้แสดงผลเชิงกราฟจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศไว้ในรูปภาพด้านล่าง



รูปที่ 58 ผลเชิงกราฟิกจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดซ์ของผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศ

การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดันสูง



รูปที่ 59 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และ 38.20 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไปและเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก

จากรูปที่ 59 แสดงให้เห็นว่า จากความดัน 8.73 GPa ถึงความดัน 19.59 GPa รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกยอดจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีมุมของแบร์ริก์มากขึ้น แสดงว่าระยะห่างระหว่างระนาบลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น จากการใช้โปรแกรม UNITCELL คำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 8.53 GPa และความดัน 19.59 GPa ตามลำดับ ผลปรากฏดังแสดงในตารางที่ 8 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระยะห่างระหว่างระนาบลดลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 8 เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.53 GPa และความดัน 19.59 GPa โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์

<i>hkl</i>	ระยะห่างระหว่างระนาบ (Å)					
	ความดัน 8.53 GPa			ความดัน 19.59 GPa		
	<i>d_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>d_{obs}</i> - <i>d_{calc}</i>	<i>d_{obs}</i>	<i>d_{calc}</i>	<i>d_{obs}</i> - <i>d_{calc}</i>
111	3.07892	3.10324	-0.02432	3.06373	3.07145	-0.00772
200	2.67145	2.68748	-0.01603	2.65505	2.65995	-0.00490
220	1.89588	1.90034	-0.00446	1.87964	1.88087	-0.00124
311	1.61899	1.62061	-0.00162	1.60369	1.60401	-0.00032
222	1.55045	1.55162	-0.00117	1.53526	1.53572	-0.00047
400	1.34418	1.34374	0.00044	1.33021	1.32998	0.00024
331	1.23419	1.23310	0.00109	1.22070	1.22047	0.00023
420	1.20322	1.20188	0.00134	1.19006	1.18957	0.00049
422	1.09883	1.09716	0.00167	1.08636	1.08592	0.00044

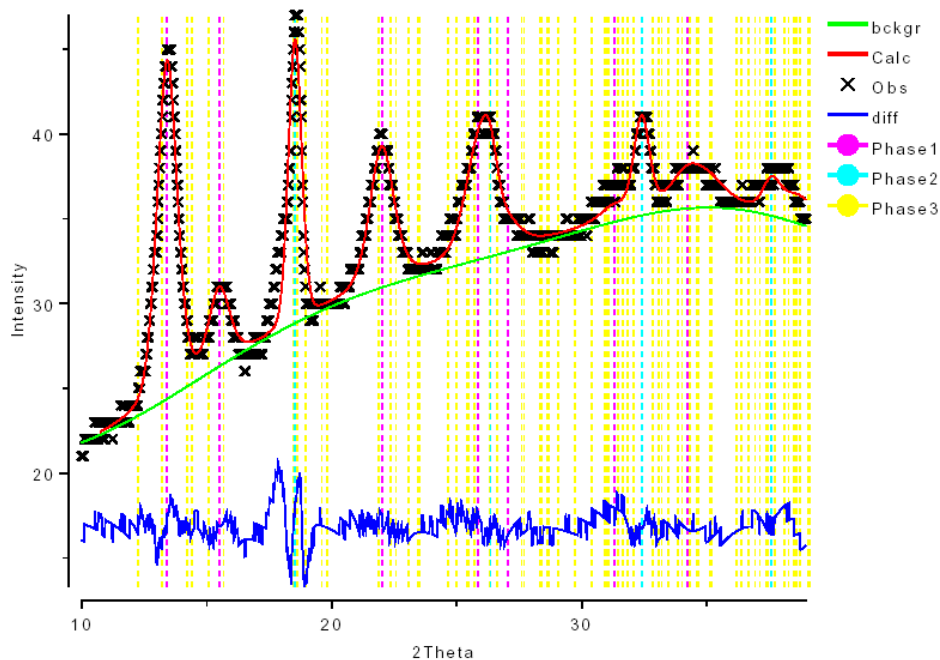
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 29.12 GPa และ ความดัน 28.20 GPa พบว่าทุกยอดมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 28.20 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากที่ความดัน 29.12 GPa ปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิกที่มุมของแบร์ริก์ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 38.20 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 19.59 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 19.59 – 29.12 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang ที่พบว่า ผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก ที่ความดัน 22.3 GPa [25]

จากการระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดกระจายมุมที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 8.53 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12

GPa และความดัน 38.20 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa

Pressure	Lattice constant (Å)			Crystal structure
	a	b	c	
1 atm	5.415	5.415	5.415	Cubic
8.73 GPa	5.375	5.375	5.375	
19.59 GPa	5.320	5.320	5.320	
29.12 GPa	5.702	6.754	3.540	Orthorhombic
38.20 GPa	5.662	6.658	3.484	



รูปที่ 60 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดโดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกสำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 38.20 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก

จากรูปที่ 60 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Fm\bar{3}m$ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Pnam$ โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบคล้าย $\alpha - PbCl_2$ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 10

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 11

ตารางที่ 10 ตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่มีโครงสร้างแบบคล้าย $\alpha - PbCl_2$

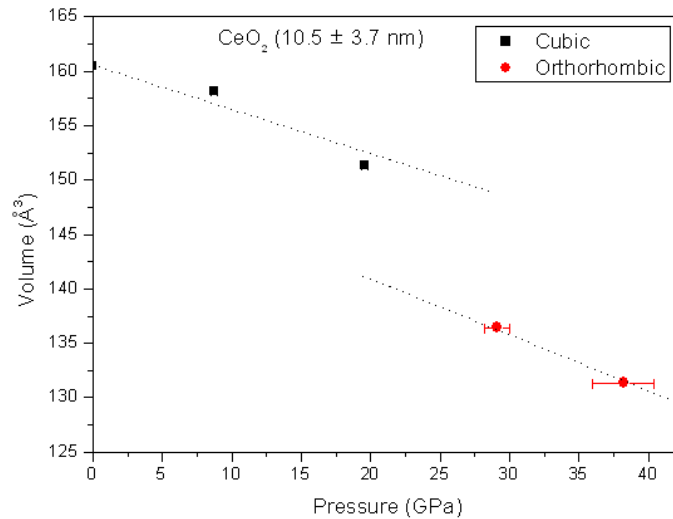
ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			Occupancy
	x	y	z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

ตารางที่ 11 ผลจากการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20

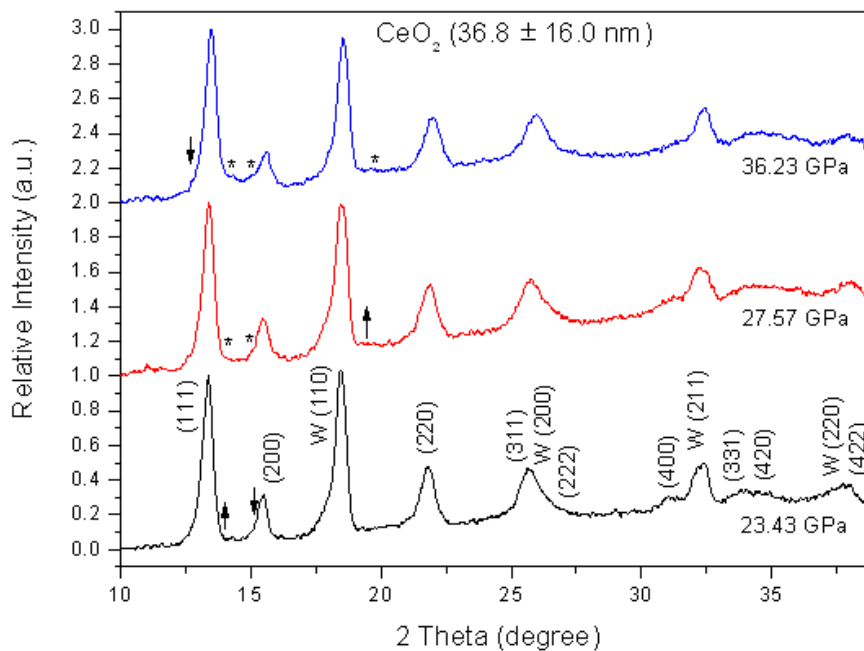
GPa

Pressure (GPa)	Lattice constant (\AA)			Volume (\AA^3)	Agreement factor		
	A	b	C		R_p	R_{wp}	χ^2
8.73	5.408(1)	5.408(1)	5.408(1)	58.17(1)	2.19%	2.75%	0.1819×10^{-1}
19.59	5.329(0)	5.329(0)	5.329(0)	51.33(3)	1.29%	1.59%	0.8731×10^{-2}
29.12	5.703(1)	6.755(4)	3.541(4)	36.44(1)	1.71%	2.24%	0.1275×10^{-1}
38.20	5.661(2)	6.657(5)	3.485(4)	31.36(3)	1.69%	2.39%	0.1952×10^{-1}

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังรูปที่ 61 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 19.59 – 29.12 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 7 %



รูปที่ 61 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้าง ของริทเวลด โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน การเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $38.6 \pm 16.0 \text{ nm}$ ภายใต้ความดันสูง



รูปที่ 62 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

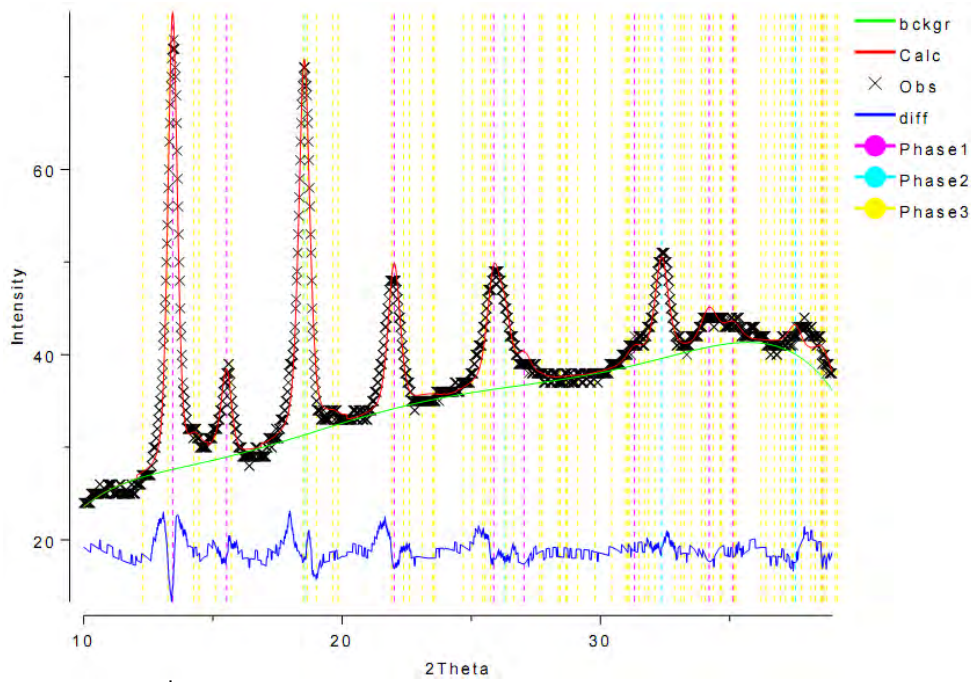
จากรูปที่ 62 แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa บางยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์มีความเข้มลดลงและปรากฏบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และพบว่าทุกยอดมีอสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM

ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุมของแบร์ริกต์ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 36.23 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 23.43 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 23.43 – 27.57 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่พบว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่ความดัน 22.3 GPa [25]

จากการระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดกระจายมุมที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และ ความดัน 36.23 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางที่ 12

ตารางที่ 12 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa

Pressure	Lattice constant (Å)			Crystal structure
	a	b	c	
1 atm	5.411	5.411	5.411	Cubic
23.43 GPa	5.335	5.335	5.335	
27.57 GPa	5.697	6.758	3.541	Orthorhombic
36.23 GPa	5.658	6.654	3.483	



รูปที่ 63 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 36.23 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทังสเตนและเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

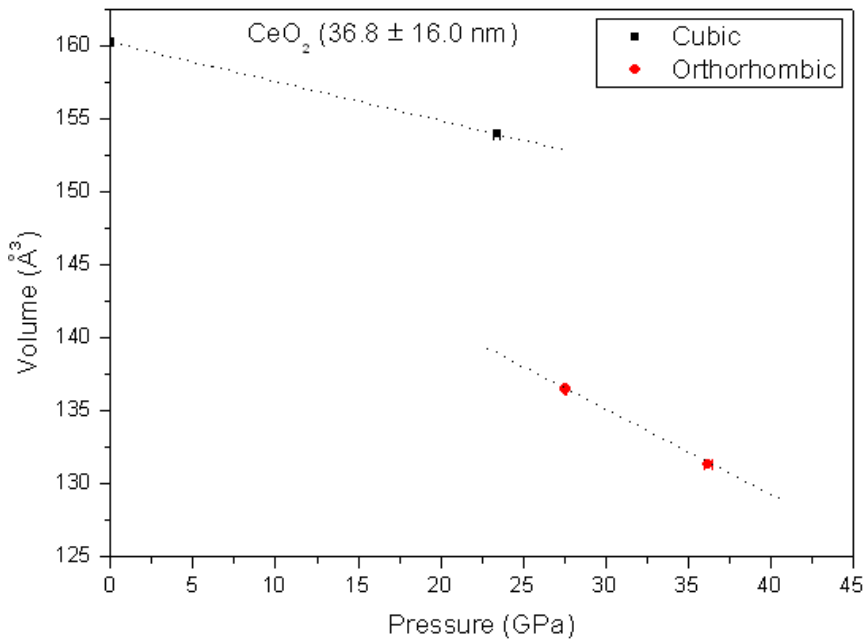
จากรูปที่ 63 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Fm\bar{3}m$ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Pnam$ โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบคล้าย $\alpha\text{-PbCl}_2$ ตามที่เคยมีการรายงานดังแสดงไว้ในตารางที่ 13

ตารางที่ 13 ตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่มีโครงสร้างแบบคล้าย $\alpha\text{-PbCl}_2$

ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			occupancy
	x	y	z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 37.8 ± 16.0 nm ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตาราง 10

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังรูปที่ 64 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $36.23 \pm 16.0 \text{ nm}$ เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 23.43 – 27.57 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 5 %

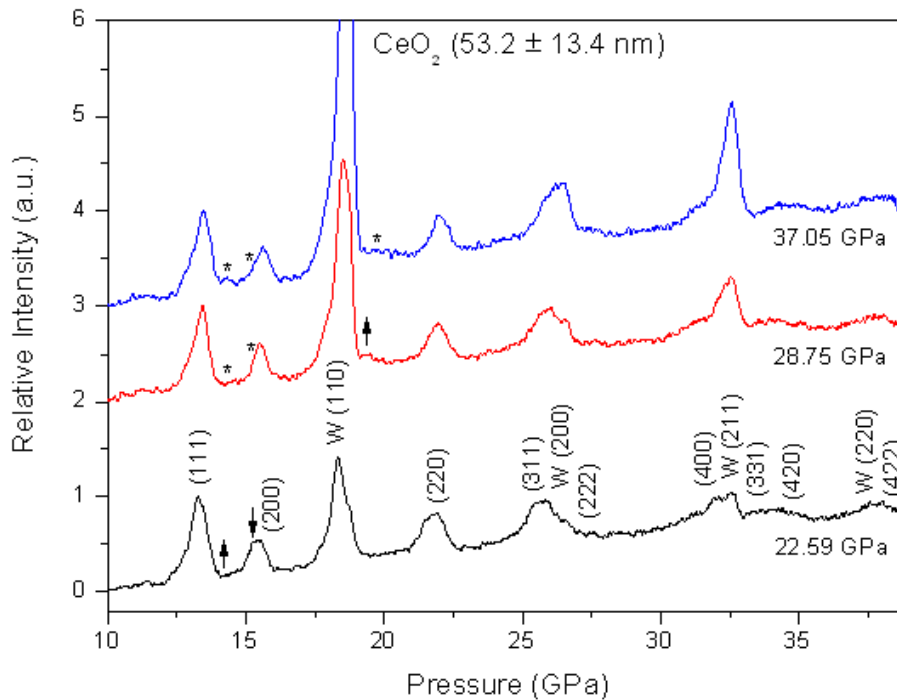


รูปที่ 64 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน

ตารางที่ 14 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa

Pressure (GPa)	Lattice constant (Å)			Volume (Å ³)	Agreement factor		
	a	b	c		R_p	R_{wp}	χ^2
23.43	5.360(3)	5.360(3)	5.360(3)	54.01(2)	2.94%	4.07%	0.2911×10^{-1}
27.57	5.699(1)	6.759(7)	3.544(0)	36.52(8)	1.92%	2.66%	0.2565×10^{-1}
36.23	5.661(2)	6.657(5)	3.485(4)	31.36(3)	2.16%	2.87%	0.3182×10^{-1}

การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ ภายใต้ความดันสูง



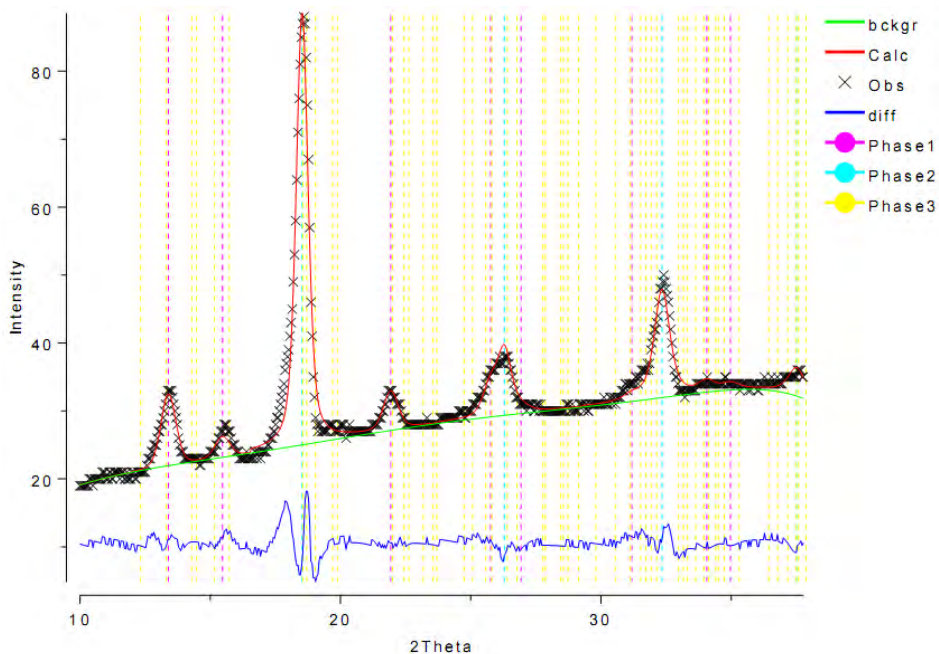
รูปที่ 65 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa เครื่องหมาย ลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก

จากภาพที่ 65 แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa บางยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์มีความเข้มลดลงและปรากฏบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก และพบว่าทุกยอดมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิกที่มุมของแบร์ริกต์ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 37.05 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 22.59 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 22.59 – 28.75 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang ที่พบว่า ผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรอมบิกที่ความดัน 22.3 GPa [25]

จากการระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดกระจายมุมที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางด้านล่าง

ตารางที่ 15 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa

Pressure	Lattice constant (Å)			Crystal structure
	a	b	c	
1 atm	5.411	5.411	5.411	Cubic
22.59 GPa	5.340	5.340	5.340	
28.75 GPa	5.690	6.724	3.540	Orthorhombic
37.05 GPa	5.659	6.646	3.467	



รูปที่ 66 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 37.05 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

จากรูปที่ 66 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Fm\bar{3}m$ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Pnam$ โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบ $\alpha - PbCl_2$ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 16

ตารางที่ 16 ตำแหน่งอะตอมของ CeO_2 ที่มีโครงสร้างแบบคล้าย $\alpha - PbCl_2$

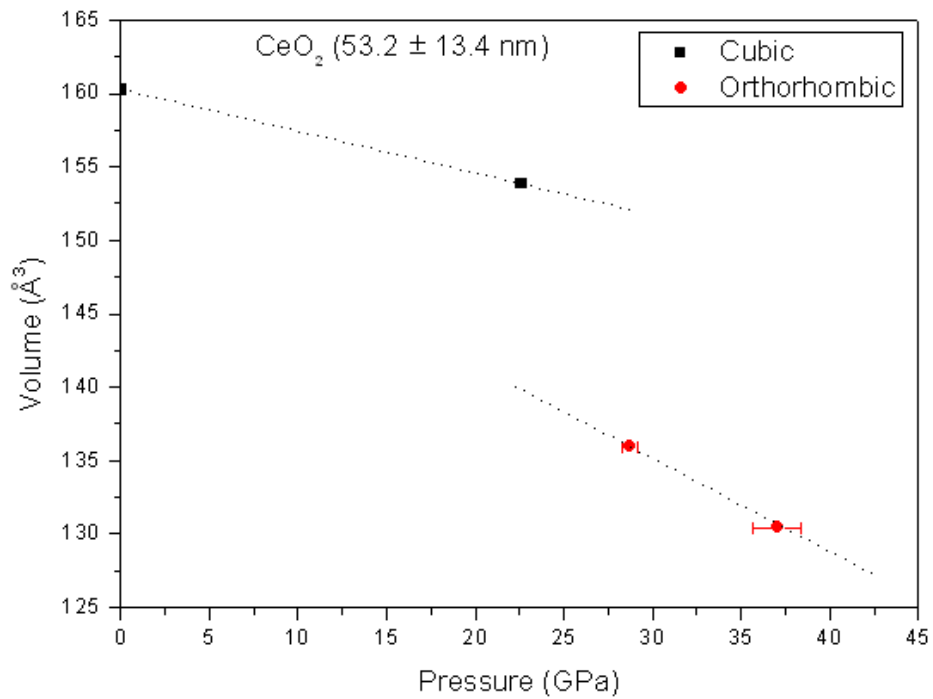
ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			Occupancy
	x	y	z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 17

ตารางที่ 17 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa

Pressure (GPa)	Lattice constant (\AA)			Volume (\AA^3)	Agreement factor		
	a	b	c		R_p	R_{wp}	χ^2
22.59	5.358(0)	5.358(0)	5.358(0)	53.81(6)	1.63%	2.11%	0.1234×10^{-1}
28.75	5.696(2)	6.733(8)	3.544(3)	35.95(0)	2.13%	2.79%	0.1743×10^{-1}
37.05	5.659(8)	6.645(7)	3.468(0)	30.44(4)	2.56%	3.79%	0.4539×10^{-1}

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังรูปที่ 67 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 22.59 – 28.75 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 4 %



รูปที่ 67 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน

บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและแนวทางในการดำเนินการวิจัยในโครงการต่อเนื่อง

การศึกษาศาสตร์กึ่งตัวนำ CuInSe_2 AgInTe_2 AgGaTe_2 รวมทั้ง CeO_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้ DAC เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันทำได้โดยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม ซึ่งมีความยาวคลื่นสัมพันธ์กับความดัน และใช้ฮีเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างได้ทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง ซึ่งสามารถแยกสรุปผลและวิจารณ์ผลการวิจัยได้ดังนี้

CuInSe₂

ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้กลุ่มผู้วิจัยได้ทำการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มเทอเนอริย์ที่มีการนำไปใช้งานประยุกต์อย่างกว้างขวางคือ CuInSe_2 ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการศึกษาศาสตร์ชนิดนี้ที่ความดันสูงถึง 53.2 GPa ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบกระจายมุมพบว่า CuInSe_2 มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างที่สภาวะความดันปกติซึ่งเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.781 \text{ \AA}$ และ $c = 11.620 \text{ \AA}$ ไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 7.1 GPa ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.313 \text{ \AA}$ ที่ความดัน 8.7 GPa การศึกษาครั้งนี้นอกจากคณะผู้วิจัยได้ทำการยืนยันโครงสร้างที่ความดันสูงที่เคยได้รับการรายงานคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์คล้ายโครงสร้างแบบ NaCl แล้วยังได้ค้นพบโครงสร้างใหม่ที่ความดันสูงที่ยังไม่เคยมีการค้นพบมาก่อนที่ความดัน 39 GPa อีกด้วยโดยปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกและมีหมู่สมมาตรเป็นแบบ $Cmcm$ มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 4.867 \text{ \AA}$ $b = 5.023 \text{ \AA}$ และ $c = 4.980 \text{ \AA}$ โดยอาจการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดพบว่าเป็นโครงสร้างที่มีการเพี้ยนรูปไปจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพียงเล็กน้อยโดยเกิดการเคลื่อนตัวของอะตอมในระนาบ (200) ในทิศทาง [010] ซึ่งอะตอมทั้งสองชนิดยังอยู่ที่ตำแหน่ง 4(C) โดยอะตอมของ Cu และ In อยู่ที่ตำแหน่ง (0, 0.7, 0.25) และอะตอมของ Se อยู่ที่ตำแหน่ง (0, 0.1569, 0.25) การค้นพบนี้นำไปสู่การอธิบายกลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในตระกูลเทอเนอริย์ซึ่งได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Physics: Condensed Matter ซึ่งมีค่า Impact Factor 1.964 และได้ขยายผลการศึกษาไปยังการคำนวณเชิงทฤษฎีที่ผลงานอยู่ระหว่างการรอพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารเดียวกันนี้อีกด้วย

AgInTe₂

การศึกษาศาสตร์กึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมพบว่าที่ความดันบรรยากาศ AgInTe_2 มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.515 \text{ \AA}$ มีค่า $u = 0.24 \text{ \AA}$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้พบว่าโครงสร้างร่วมเป็น

โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ 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 18

ตารางที่ 18 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี
(GO : Geometry Optimization และ SPE : Single Point Energy)

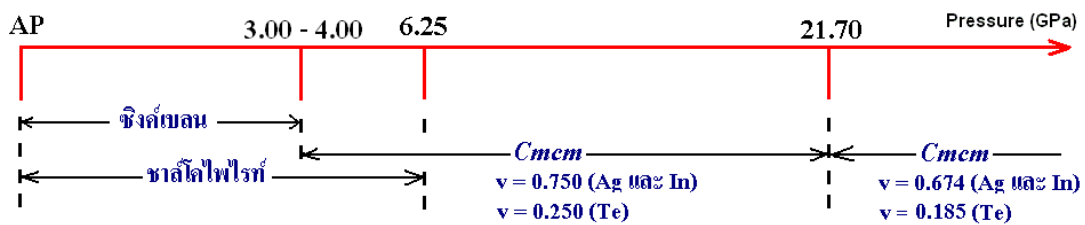
วิธีการ	ความดันบรรยากาศ		การเปลี่ยนโครงสร้าง		ความดันสูง	
	โครงสร้าง	B_0 (GPa)	ความดัน	ปริมาตรที่ลดลง	โครงสร้าง	B_0 (GPa)
GO	CH	38.04	4.01 GPa	19 %	$P4/mmm$	51.89
SE	CH	43.26	3.90 GPa	17 %	$Cmcm$	52.87

จากตารางที่ 18 พบว่าความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง มีค่าอยู่ในช่วงความดันประมาณ 3 – 4 GPa ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ทั้งนี้ ทั้งโครงสร้าง ตำแหน่งของอะตอม ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และปริมาตรที่ลดลงในการเปลี่ยนโครงสร้าง มีค่าใกล้เคียงและสอดคล้องกับผลการทดลองเช่นกัน จึงสรุปได้ว่าการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี สามารถจำลองธรรมชาติของการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร $AgInTe_2$ ภายใต้ความดันสูงได้ โดยเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกที่มีค่า $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 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] ซึ่งมีแนวโน้มเกี่ยวกับการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร CuInSe_2 ภายใต้ความดันสูง

การศึกษาสาร AgInTe_2 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 0.55 GPa และที่ความดันบรรยากาศ โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.441 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซมีค่าต่างไปจากกระบวนการเพิ่มความดัน

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ซินโครตรอน จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 26 GPa ได้แสดงไว้ในรูปที่ 68



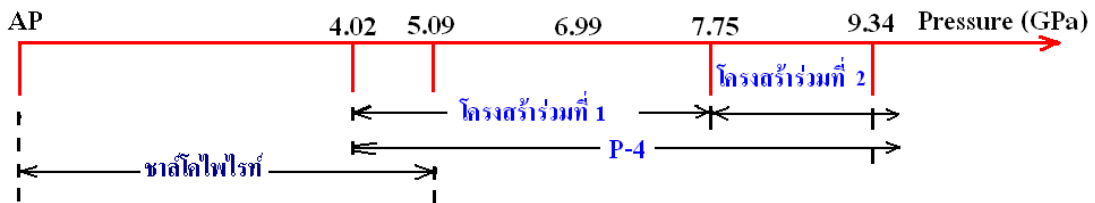
รูปที่ 68 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 26 GPa

AgGaTe_2

การศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ซินโครตรอน พบว่าที่ความดันบรรยากาศ AgGaTe_2 มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.313 \text{ \AA}$ และ $c = 11.994 \text{ \AA}$ มีค่า $u = 0.27 \text{ \AA}$ และ $\eta = 1.98$ โดยการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 4.02 GPa ซึ่งโครงสร้างที่ความดันสูงเป็นโครงสร้างผลึกแบบเททราโกนัลที่มีหมู่สมมาตร P-4 และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลน ในการเปลี่ยนโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ P-4 มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 % ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวพบว่ามีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้นด้วย ซึ่งพิจารณาได้จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Mori และคณะ ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมีแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏชัดเจนค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างร่วมได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ทำนองเดียวกันกับในกรณีของสาร AgInTe_2 ในการศึกษาสาร AgGaTe_2 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เกิดขึ้นที่ความดัน

ประมาณ 1.93 GPa และที่ความดันบรรยากาศโครงสร้างผลึกแบบซาล์โคไฟไรท์มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.286 \text{ \AA}$ และ $c = 12.032 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซมีค่าต่างไปจากกระบวนการเพิ่มความดัน

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 10 GPa ได้แสดงในรูปที่ 69



รูปที่ 69 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 9.34 GPa

CeO_2

การศึกษาผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ ขนาดอนุภาค $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$ และขนาดอนุภาค $53.2 \pm 14.3 \text{ nm}$ ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าผงผลึก CeO_2 ทั้งสามขนาด เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างแบบฟลูออไรต์ไปเป็นโครงสร้างแบบ $\alpha\text{-PbCl}_2$ ในช่วงความดันที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 19

ตารางที่ 19 ช่วงของความดันที่ทำให้ผงผลึก CeO_2 แต่ละขนาดเริ่มการเปลี่ยนโครงสร้าง และร้อยละของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง

ขนาดอนุภาค (nm)	ช่วงของความดันที่เริ่มการเปลี่ยนโครงสร้าง	ร้อยละของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ
10.5 ± 3.7	19.59 – 29.12 GPa	7
36.8 ± 16.0	23.43 – 27.57 GPa	5
53.2 ± 14.3	22.59 – 28.75 GPa	4

จากตารางที่ 5.2 พบว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก CeO_2 แต่ละขนาดนั้นมีช่วงกว้าง จึงไม่สามารถระบุค่าที่ชัดเจนได้ อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยของ Wang *et al* [25] พบว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดัน 22.3 GPa ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว CeO_2 ที่ความดันประมาณ 31 GPa แสดงให้เห็นว่าผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันต่ำกว่า ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า ผงผลึก CeO_2 ที่มีขนาดอนุภาค $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$ จะเกิดการ

เปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดัน 19.59 – 22.30 GPa ในทำนองเดียวกัน ผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดันที่มากกว่าผงผลึก CeO₂ ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm แต่น้อยกว่าผลึกเดี่ยว CeO₂ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลจากงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang *et al* [25]

จากตารางที่ 19 เมื่อพิจารณาถึงแนวโน้มของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ พบว่าผงผลึก CeO₂ ที่มีอนุภาคขนาดเล็กเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ปริมาตรจะลดลงมากกว่าผลึก CeO₂ ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่

เอกสารอ้างอิงโครงการวิจัยโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะรุนแรง

- [1] C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburgh and E.N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, Sec **63**, 55 (1959).
- [2] J.C. Jamieson, A.W. Lawson and N.D. Nachtrieb, *Rev. Sci. Inst.*, **30**, 1016 (1959).
- [3] G.J. Piermarini and C.E. Weir, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, Sec A **66**, 325 (1962).
- [4] S. Block, C.E. Weir and G.J. Piermarini, *Science*, **148**, 947 (1965).
- [5] C.E. Weir, S. Block and G.J. Piermarini, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, Sec C **69**, 27(1965).
- [6] A. Van Valkenburgh, *Conference Internationale Sur-Les-Hautes Pressions, LeCreusot, Saone-et-loire, France* (1965).
- [7] G.J. Piermarini, S. Block and J.S. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **44**, 5377 (1973).
- [8] J.D. Barnett, S. Block and G.J. Piermarini, *Rev. Sci. Inst.*, **44**, 1 (1973).
- [9] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65 (1983).
- [10] L. Merrill and W.A. Bassett, *Rev. Sci. Inst.*, **45**, 290 (1974).
- [11] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett and S. Block, *Science*, **176**, 284 (1972).
- [12] H.K. Mao, P.M. Bell, J.W. Shaner and D.J. Steinberg, *J. Appl. Phys.*, **49**, 3279 (1978).
- [13] Image Plate. Available from : <http://www.fujifilm.com>
- [14] Suchath Kriadwattanacharoen. Computed Radiography. Chiangmai University.
- [15] V. Saengsuwan. M.Sc. Thesis. Chulalongkorn University, (2004).
- [16] Scott A.Belmonte. 2-D Data Analysis in High-Pressure Powder Diffraction . Ph.D. Thesis, Department of Physics and Astronomy, The University of Edinburgh, (1998).
- [17] A P Hammersley, *ESRF Internal Report*, ESRF98HA01T, FIT2D V9.129 Reference Manual V3.1 (1998)
- [18] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York : Springer, 2005.
- [19] T. Bovornratanaraks, *Ph.D. Thesis*, The University of Edinburgh (2001).
- [20] A. Boultif and D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **37**, 724-731 (2004).
- [21] H. M. Rietveld. *J. Appl. Cryst* **2**, 65 (1969).
- [22] A.C. Larson and R.B. Von Dreele. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2000.
- [23] T J B Holland and S A T Redfern, *Mineralogical Magazine* **61**, 65-77 (1997).
- [24] M.G. Harwood. *Nature (London)* **164**, 787(1949).

- [25] Z.W. Wang, S.K. Saxena, V. Pishedda, H.P. Liermann, and C.S. Zha. *Phys Rev B* 64, 012102 (2001).
- [26] X.D. Zhou, and W. Huebner. *Apply. Phys. Let.* 79, 3512 (2001).
- [27] Feng Zhang, Siu-Wai Chan, Jonathan E. Spanier, Ebru Apak, Qiang Jin, Richard D. Robinson, and Irving P. Herman, *Apply. Phys. Let* 80, 127 (2002).

โครงการวิจัยการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะรุนแรง

Structural phase transitions of elemental metals under extreme conditions

บทที่ 1 บทนำ

ในงานวิจัยนี้ กลุ่มผู้วิจัยได้ศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของวัสดุซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงในระดับอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของวัสดุนั้นๆ การดำเนินการวิจัยเป็นการทำควบคู่กันระหว่างการทดลองในห้องปฏิบัติการและการคำนวณเชิงทฤษฎีด้วยคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง โดยในส่วนของทดลองนั้นดำเนินการโดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชิตี บวรรัตนารักษ์ ซึ่งได้สร้างห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรงขึ้นเป็นแห่งแรกในประเทศไทย ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และในส่วนของคำนวณซึ่งเป็นสาระสำคัญของรายงานฉบับนี้นั้นดำเนินการโดยผู้วิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข ณ ศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านฟอรัมวิทยาศาสตร์ทฤษฎี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สภาวะรุนแรง คือ สภาวะภายใต้อุณหภูมิสูงหรือความดันสูง ที่เรียกว่าสภาวะรุนแรงก็เพราะว่า ที่สภาวะเหล่านี้วัสดุจะเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่ใช่เฉพาะในระดับมหภาค แต่การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพทั้งหลายอาจเกิดมาจากการเปลี่ยนแปลงทางควอนตัมที่ระดับจุลภาค อย่างเช่น ในระดับอะตอมหรือโมเลกุล อุณหภูมิช่วงที่ทำวิจัยคือตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงจุดหลอมเหลวของวัสดุ ส่วนความดันที่ใช้ในงานวิจัยคือช่วงตั้งแต่ความดันบรรยากาศจนถึง 70 GPa (ประมาณ 7 แสนเท่าของความดันบรรยากาศ) ซึ่งเป็นความดันสูงสุดที่สามารถสร้างได้ในห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรง

เนื่องจากนักฟิสิกส์อธิบายสมบัติของวัสดุจากพฤติกรรมทางควอนตัมของอิเล็กตรอนในอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นหน่วยย่อยที่สุดที่ประกอบกันเป็นวัสดุที่เราสนใจ ดังนั้น สมบัติต่างๆ ไม่ว่าจะเป็น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแสง หรือสมบัติแม่เหล็ก ก็มาจากพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุนั้นเอง ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจะใช้วิธีทางทฤษฎีที่เรียกว่า “ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT)” ซึ่งเป็นรูปแบบหนึ่งของการแก้สมการควอนตัมเพื่ออธิบายพฤติกรรมของระบบที่มีอิเล็กตรอนหลายตัว โดยใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็นตัวแปรหลัก เพื่อนำไปคำนวณหาพลังงานของระบบ (ในที่นี้ระบบคือวัสดุต่างๆนั่นเอง) และด้วยหลักการทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งกล่าวว่า ระบบจะเลือกอยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด เมื่อเรานำหลักการนี้มาใช้วิเคราะห์ผลการคำนวณที่ได้จากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น จะทำให้เราสามารถหาสถานะของวัสดุที่เสถียรที่สุดได้

นอกจากนี้ ทฤษฎีฟังก์ชันนำความหนาแน่น ยังให้ค่าสถานะและการกระจายตัวของอิเล็กตรอน และให้ปริมาณทางฟิสิกส์สถิติของระบบอิเล็กตรอนด้วย ดังนั้น นอกจากสถานะที่เสถียรที่สุดแล้ว สมบัติทางฟิสิกส์สถิติต่างๆ ก็สามารถคำนวณได้ด้วย ทฤษฎีนี้จึงมีประโยชน์และเป็นที่ยอมรับมาก เพราะสามารถให้ผลการคำนวณที่สามารถนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองได้โดยตรง และในบางกรณี ทฤษฎียังให้ค่าทำนายผลในส่วนที่การทดลองยังไม่ถึงอีกด้วย ทั้งนี้ เนื่องจากการทดลองที่สภาวะรุนแรงนั้นมีความซับซ้อนสูงแปรผันตามสภาพความรุนแรง อีกทั้งในการทดลองบางอย่างยังมีความเสี่ยงและมีอันตรายสูงด้วย ดังนั้น อำนาจของการคำนวณ การทำนาย หรือการคาดการณ์ผลล่วงหน้าจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากในแง่ของการประเมินความคุ้มค่าของการดำเนินการทดลองที่มีมูลค่าสูงและความเสี่ยงอันตรายอยู่ด้วย

เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่า องค์ความรู้ที่เกี่ยวข้องกับสมบัติของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงนี้มีประโยชน์มากในสาขาฟิสิกส์สถานะของแข็ง ธรณีฟิสิกส์ ธรณีวิทยา ควอนตัมเคมี การแพทย์ ฯลฯ เพราะสภาวะรุนแรงพบได้ที่ลึกลงไปใต้เปลือกโลก ใจกลางของดาวเคราะห์ แม้แต่กระดุกและข้อต่อของมนุษย์ก็อยู่ภายใต้ความเค้นประมาณ 5 - 10 เท่าของความดันบรรยากาศ การที่นักวิทยาศาสตร์เข้าใจสมบัติของวัสดุที่สภาวะรุนแรงจะทำให้พวกเขาเข้าใจลักษณะทางกายภาพของโลกหรือดาวเคราะห์ได้ดี เป็นประโยชน์ต่อการขุดสำรวจ และนำวัสดุที่สภาวะรุนแรงขึ้นมาใช้งาน และในมิติที่เกี่ยวข้องกับร่างกายมนุษย์และการแพทย์นั้นก็มีความหมายหลายประการ ทั้งในเรื่องของสังเคราะห์ยา การรักษาโรค วัสดุทดแทนอวัยวะ หรือวัสดุทดแทนกระดูก ฯลฯ

สภาวะรุนแรงยังอาจทำให้เกิดวัสดุใหม่ที่มีคุณสมบัติพิเศษ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในเชิงอุตสาหกรรมหรือเชิงพาณิชย์ได้ ยิ่งไปกว่านั้น เมื่อเราเข้าใจสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงแล้ว เราอาจควบคุมให้เกิดสภาวะที่เหมาะสมเพื่อออกแบบวัสดุชนิดใหม่ที่มีคุณสมบัติตามที่ต้องการได้ ตัวอย่างวัสดุสำคัญที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางคือ เพชรซึ่งเป็นสถานะหนึ่งของคาร์บอน เพชรจะไม่เกิดในสภาวะอุณหภูมิและความดันปรกติ แต่จะเกิดภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงๆ อย่างบริเวณที่ลึกลงไปใต้เปลือกโลก เพชรถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมายเพราะมันมีสมบัติทางฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ ได้แก่ มีดัชนีหักเหสูงสุด และมีความแข็งสูงสุด สมบัติเหล่านี้ทำให้เพชรมีคุณค่าทั้งในเชิงวิทยาศาสตร์และเชิงเศรษฐกิจ ในขณะที่คาร์บอนในบางอัญรูปนั้นมีสีดำด้าน เพราะ แม้คาร์บอนจะมีประโยชน์บ้างแต่ก็หาได้ง่ายและราคาถูก ที่สำคัญที่สุดคือ เพชรไม่คืนรูปกลับไปเป็นคาร์บอนได้ง่ายนักหลังจากนำขึ้นมาบนผิวโลกแล้ว ทำให้สมบัติทุกอย่างของเพชรยังคงอยู่ แม้ว่าความดันและอุณหภูมิที่ผิวโลกจะต่ำกว่าสภาวะตอนที่เกิดเพชรมากๆ อีกอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนคือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) ซึ่งเกิดภายใต้ประกายไฟจากไฟฟ้าแรงสูง คาร์บอนนาโนทิวบ์มีสมบัติทางฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ อย่างเช่น การนำความร้อนอย่างมีประสิทธิภาพ การที่สามารถจะสร้างให้เป็นตัวนำหรือกึ่งตัวนำก็ได้ อีกทั้งยังมีความแข็งแรง

และความยืดหยุ่นสูงมาก ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานในหลากหลายสาขา ไม่ว่าจะเป็นเชิงวัสดุศาสตร์ การแพทย์ วิศวกรรมศาสตร์ ฯลฯ

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกโลหะสตรอนเทียม (Strontium, Sr) เป็นวัสดุที่จะทำการศึกษา เพราะสตรอนเทียมมีการใช้งานหลากหลายมาก อย่างเช่น ใช้ในสารประกอบเซรามิกส์ทำให้มีสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductors) เป็นสารแม่เหล็ก (magnetic compounds) หรือเป็นวัสดุที่เปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้า (thermoelectric materials) และเนื่องจากสตรอนเทียมเป็นธาตุโลหะที่มีฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ อย่างเช่น สตรอนเทียมมีการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างหลายชุดภายใต้ความดันสูง จากผลทดลองของห้องปฏิบัติการฟิสิกส์สภาวะรุนแรง (T. Bovornratanaraks, et.al., 2006) พบว่า สตรอนเทียมมีสถานะเป็นของแข็งที่มีโครงผลึกแบบ fcc ที่อุณหภูมิห้องและความดันปรกติ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็น 3.5 GPa สตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงโครงผลึกเป็นแบบ bcc และเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้นไปอีกพบว่า สตรอนเทียมมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างอีกหลายครั้ง โดยที่ 26 GPa เปลี่ยนเป็น Sr-III ที่ 35 GPa เปลี่ยนเป็น Sr-IV และที่ 46 GPa เปลี่ยนเป็น Sr-V (H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, 1984) สาเหตุของการเปลี่ยนสถานะนั้น เชื่อว่ามาจากการเปลี่ยนสถานะของอิเล็กตรอนจากที่มีออร์บิทัลแบบ s-p มาเป็นแบบ d (H. L. Skriver, 1982, R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, 1998)

ในรายละเอียดของการศึกษาโครงสร้างนั้นพบว่า ที่ความดันไม่สูงมาก ได้มีผู้วิจัยคำนวณการเปลี่ยนสถานะแบบ fcc-bcc ด้วยวิธี DFT และได้ผลใกล้เคียงกับการทดลอง (H. L. Skriver, 1982, F. Jona and P. M. Marcus, 2006, R. H. Mutlu, 1996, V. L. Sliwko, et.al. 1996) แต่สำหรับสถานะที่ความดันสูงขึ้นไป Sr-III นั้น นักวิจัยเคยเชื่อว่า Sr-III มีโครงสร้างแบบ distorted simple cubic แต่จากการศึกษาต่อมา มีผู้เสนอว่าโครงสร้างเป็นแบบ orthorhombic (M. Winzenick and W. B. Holzapfel, 1996) และในสถานะนี้ยังปรากฏว่ามีโครงสร้างที่ไม่สามารถระบุได้แน่ชัดอยู่ด้วย มีผู้ศึกษาต่อมาเสนอว่า ถ้านำโครงสร้างที่ไม่สามารถระบุชนิดได้นี้ออกไป Sr-III จะมีโครงผลึกแบบ tetragonal แบบในดีบุกที่มีสถานะเป็น β -tin (D. R. Allan, et.al., 1998) ที่ความดันสูงขึ้นไปสตรอนเทียมจะมีโครงสร้างเป็น Sr-IV ที่ซับซ้อนซึ่งเป็นแบบ monoclinic มี space group แบบ Ia มี 12 อะตอมต่อเซลล์หนึ่งหน่วยและมีความสัมพันธ์ทางโครงผลึกกับโครงสร้างแบบ β -tin (T. Bovornratanaraks, et.al., 2006) และที่ความดันสูงสุดที่ห้องปฏิบัติการสามารถผลิตได้นั้น สตรอนเทียมมีสถานะเป็น Sr-V ซึ่งมีโครงผลึกแบบ incommensurate คล้ายกับที่พบใน Ba-IV เรียกโครงสร้างนี้ว่า แขก-เจ้าบ้าน (guest-host structure) (M. I. McMahon, et al., 2000)

ที่น่าสนใจเป็นพิเศษคือ ความไม่สอดคล้องกันระหว่างการทดลองในสตรอนเทียมที่เป็นอิสระต่อกัน และความไม่สอดคล้องกับการศึกษาทางทฤษฎีที่มีมาก่อนนั้น โดยมีผู้ที่เคยเสนอว่า Sr-III น่าจะเป็นโครงสร้างแบบ base-centered orthorhombic และมีโอกาสเกิดพองๆ กับแบบ β -tin

(Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, 1998) และความดันการเปลี่ยนสถานะจาก bcc-Sr-III จากการคำนวณคือ 40 GPa ซึ่งค่านี้ยังไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ 26 GPa มากนัก นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังพบจากการคำนวณว่า Sr-III และ Sr-IV นั้นไม่เสถียรในเชิงพลังงานเทียบกับ Sr-V นั้นหมายความว่า ถ้าผลการคำนวณถูกต้อง มันจะทำนายว่าสตรอนเทียมจะต้องเปลี่ยนสถานะเป็น Sr-V เลยโดยไม่ต้องผ่าน Sr-III และ Sr-IV (A. Phusittrakool, 2008) ซึ่งคำทำนายนี้ไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง

นอกจากนี้ สตรอนเทียมยังมีความน่าสนใจอื่นๆ อีกมาก อย่างเช่น สตรอนเทียมมีสมบัติเชิงกล (mechanical properties) และการสั่นที่แปลกประหลาด (anomalous anharmonicity) (V.G. Vaks and A.Y.Trefilov, 1988, V.G. Vaks et al., 1991, Y. Xie et al., 2007, Y. Xie et al., 2008) การเป็นตัวนำยิ่งยวดที่เข้มแข็งขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) เมื่อรวมกับองค์ความรู้ที่ว่า ผลการคำนวณหลายอย่างยังไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง ทำให้เกิดคำถามหรือโจทย์ในการวิจัยว่า สมบัติเชิงกลของสตรอนเทียมอาจมีส่วนในการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างภายใต้ความดันสูง ทั้งนี้ เพราะว่าการเป็นตัวนำยิ่งยวดเกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน (electron-phonon interaction) ยิ่งความเป็นตัวนำยิ่งยวดเข้มแข็งขึ้นเท่าใด อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอนก็ยิ่งแข็งแรงขึ้นเท่านั้น โฟนอนซึ่งเป็นควอนตัมของการสั่นของวัสดุนั้น เชื่อมโยงโดยตรงกับสมบัติเชิงกลของวัสดุนั้น ดังนั้นจึงมีเหตุให้เชื่อได้ว่า สมบัติเชิงกลอาจเป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สามารถใช้อธิบายหรือเติมเต็มสิ่งที่ยังงานทฤษฎีในอดีตไม่สามารถใช้อธิบายผลการทดลองได้ ทำให้ผู้วิจัยมั่นใจว่าเราอาจค้นพบหลักการหรือองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับพฤติกรรมของสตรอนเทียมภายใต้สภาวะรุนแรงได้

รายงานการวิจัยนี้จะแบ่งเป็น 4 ส่วนใหญ่ๆ คือ

1. ส่วนของบทนำ ซึ่งได้กล่าวไปแล้วในบทนี้
2. ส่วนของหลักการของทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น และการคำนวณสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางอุณหพลศาสตร์อื่นๆ
3. ส่วนของผลการคำนวณและการเปรียบเทียบกับผลการทดลอง
4. ส่วนการสรุปผลการวิจัย

บทที่ 2 ทฤษฎีฟังก์ชันคลื่นความหนาแน่น

ในระบบที่เรียกว่าวัสดุควบแน่น (condensed matter) นั้น ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว และก๊าซที่หนาแน่นมากๆ บางชนิด นักฟิสิกส์เชื่อว่าสมบัติต่างๆ ที่วัสดุควบแน่นนี้แสดงออกมาจะสะท้อนมาจากพฤติกรรมในระดับจุลภาคของระบบนั้นๆ ซึ่งคำว่าระดับจุลภาคในที่นี้นั้นลงลึกไปถึงระดับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุนั้น โดยพฤติกรรมของอิเล็กตรอนสามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีควอนตัม ดังสมการแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian)

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

m คือมวลของอิเล็กตรอน e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน Z เป็นเลขอะตอมของนิวเคลียส \mathbf{r}_i เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของอิเล็กตรอน และ \mathbf{R}_I เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอม โดยพจน์แรกอธิบายพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พจน์ที่สองอธิบายพลังงานศักย์ดึงดูดแบบคูลอมบ์ (Coulomb attractive potential) ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสของอะตอม พจน์สุดท้ายคือพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่ผลักกันเอง อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่เหมือนกันทุกตัว (identical particles) และมีสปิน $\frac{1}{2}$ ดังนั้น อิเล็กตรอนจะสามารถสลบที่กันได้และจะมีแรงผลัทางสถิติเนื่องจากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) อยู่ด้วยซึ่งปรากฏการณ์นี้และแรงผลัแบบนี้ไม่สามารถจำลองด้วยสมการควอนตัมง่ายๆ ได้ นักฟิสิกส์เรียกพลังงานที่มาจากปรากฏการณ์นี้รวมๆ กันว่า พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy)

นอกจากนี้ พลังงานจากพลศาสตร์ของอะตอมหรือโมเลกุลก็จะละไว้ในพุดถึงจนกระทั่งถึงส่วนสุดท้ายของบทนี้ เหตุผลทางฟิสิกส์คือ อะตอมมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนหลายพันหลายหมื่นหรืออาจจะหลายแสนเท่า ดังนั้น ในสภาวะทั่วไป อิเล็กตรอนจะไม่รับรู้ถึงการเคลื่อนไหวของอะตอมเลย นั่นคือเราสามารถคำนวณระบบอิเล็กตรอนและคำนวณพลศาสตร์ของอะตอมแยกกันได้ แต่สำหรับสตรอนเทียมนั้น อย่างที่ได้กล่าวไว้ในบทนำคือ เมื่อความดันสูงขึ้น การทดลองตัวนำยิ่งยวดแสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนมีอันตรกิริยากับนิวเคลียสมากขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) โดยผ่านทางอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ พลศาสตร์ของอะตอมจึงมีความสำคัญและจะได้กล่าวถึงในโอกาสต่อไป

สมการควอนตัมตั้งต้นของเรานั้นเป็นสมการของวัตถุหลายชิ้น โดยการหาคำตอบที่เป็นฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอิเล็กตรอน ดังนี้

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots, \mathbf{r}_i, \dots) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3 \dots, \mathbf{r}_i, \dots)$$

การแก้ปัญหาดังกล่าวด้วยวิธีนี้ตรงๆ นั้นมีปัญหาค่อนข้างมาก โดยเฉพาะเมื่อเรามีทรัพยากรในการคำนวณที่จำกัด ทั้งในแง่ของ ประสิทธิภาพของเครื่องคำนวณ เวลา และแรงงานมนุษย์ ดังนั้น ใน

การแก้ปัญหานี้ เราจึงเปลี่ยนมุมมองในการคำนวณใหม่ โดยแทนที่จะพยายามแก้สมการแฮมิลโทเนียนตรงๆ เราก็มองสมการนี้ในเชิงพลังงานซึ่งเป็นค่าจริงและวัดได้จากการทดลอง และพลังงานนี้เป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นนี้อาจจะเป็นฟังก์ชันของตำแหน่งอีกทีหนึ่ง นักคณิตศาสตร์เรียกฟังก์ชันของฟังก์ชันว่า “ฟังก์ชันนัล” (functional) ทฤษฎีนี้จึงมีชื่อเรียกว่า “ทฤษฎีฟังก์ชันนัลของความหนาแน่น (ของอิเล็กตรอน)” (density functional theory) โดยสมการพื้นฐานของทฤษฎีนี้คือ

$$E[n] = T[n] + U[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

โดย $n(\mathbf{r})$ เป็นฟังก์ชันที่ระบุความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง \mathbf{r} ต่างๆ $E[n]$ คือพลังงานรวมของระบบหลายอิเล็กตรอนและเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน $T[n]$ คือพลังงานจลน์รวมของระบบ $U[n]$ เป็นพลังงานศักย์ทั้งหมดที่มีในระบบไม่ว่าจะมาจากแรงผลักระหว่างเหล่านี้อิเล็กตรอนหรือมาจากแรงผลักระหว่างอิเล็กตรอนกับศักย์ภายนอก $v_{ext}(\mathbf{r})$ เป็นศักย์ภายนอก ใช้เมื่อระบบอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กภายนอก

เพื่อให้เห็นที่มาที่ไปของทฤษฎีอย่างชัดเจนมากขึ้น เราจะพูดถึงรายละเอียดของพจน์ต่างๆ ในสมการนี้อีกสักเล็กน้อย ประการแรก ถ้าระบบอิเล็กตรอนอธิบายได้ด้วยฟังก์ชันคลื่น $\psi_i(\mathbf{r})$ ความหนาแน่น $n(\mathbf{r})$ หาได้จาก

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$$

ถัดมา พจน์ที่อธิบายพลังงานจลน์จะเขียนในรูปของฟังก์ชันคลื่นได้ดังนี้

$$T[n] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r})\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r})d\mathbf{r}$$

ส่วนพจน์ที่อธิบายพลังงานศักย์มีสองส่วนคือศักย์จากคูโลมบ์ เขียนได้ดังนี้

$$U_C[n] = \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

และพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(n)d\mathbf{r}$$

โดยมีฟังก์ชัน $\epsilon_{xc}(n)$ เป็นพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนหนึ่งตัว ความแม่นยำของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์จะขึ้นกับความละเอียดแม่นยำที่ใช้ในการประมาณ $\epsilon_{xc}(n)$ ซึ่งในปัจจุบันมีแบบจำลองให้เลือกใช้มากมาย

เมื่อเรารวมพจน์ทั้งหมดนี้เข้าด้วยกัน เราจะได้สมการที่อธิบายพลังงานรวมของระบบซึ่งเป็นฟังก์ชันนัลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอน และจากหลักการที่ว่าระบบจะเลือกอยู่ในสภาวะ

ที่มีพลังงานต่ำที่สุด หากเราทำการหาค่าต่ำสุดของสมการพลังงานนี้ เราจะได้คำตอบทันที และแคลคูลัสของการแปรผัน (calculus of variation) เราพบว่าพลังงานจะมีค่าต่ำสุดก็ต่อเมื่อ ฟังก์ชันคลื่นเป็นไปตามสมการนี้

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

โดย $V_{eff}(\mathbf{r})$ เป็นศักย์ที่เกิดจากผลรวมของศักย์คูโลมบ์ V_C ศักย์จากพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ V_{xc} และศักย์ภายนอกกระบบ V_{ext} สมการนี้มีหน้าตาใกล้เคียงกับสมการตั้งต้นมาก แต่ความหมายทางฟิสิกส์ต่างกันมาก เพราะเป็นสมการสำหรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวเคลื่อนที่ในศักย์ยังผล $V_{eff}(\mathbf{r})$ เท่านั้น การแก้สมการแบบนี้สำหรับอิเล็กตรอนหนึ่งตัวง่ายกว่าการแก้สมการสำหรับระบบหลายอิเล็กตรอนมากๆ ผู้ที่เสนอสมการนี้คือ โคนและชาม (W. Kohn and L. Sham) เราจึงเรียกสมการนี้ว่า สมการของโคน-ชาม (Kohn-Sham equation) และเรียกฟังก์ชันคลื่นจากสมการนี้ว่า ออร์บิทัลของโคน-ชาม (Kohn-Sham orbital)

เมื่อเราทราบคำตอบของสมการโคน-ชามแล้ว เราสามารถคำนวณพลังงาน โครงสร้างแถบพลังงาน (energy band structure) และการกระจายตัวของประจุ (charge distribution) ของอิเล็กตรอนได้ และเราสามารถคำนวณฟังก์ชันแบ่งส่วน (partition function) ได้จากสมการ

$$Z = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$$

ซึ่งฟังก์ชันนี้นำไปสู่สมบัติอื่นๆ ทางฟิสิกส์สถิติและอุณหพลศาสตร์ได้ นอกจากนี้ เรายังสามารถคำนวณแรงที่อะตอมหรือโมเลกุลกระทำต่อกันเนื่องจากการที่อะตอม หรือโมเลกุลนั้นมีระบบอิเล็กตรอนอยู่ด้วย โดยคำนวณแรงระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลและความเค้นได้จากทฤษฎีบทของ เฮลล์มานน์-ไฟน์แมน (Hellmann Feynman theorem)

$$F_I = - \left\langle \psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial R_I} \right| \psi \right\rangle$$

โดยแรงระหว่างอะตอมหรือโมเลกุลนี้สามารถนำไปใช้คำนวณโครงสร้างผลึกที่เหมาะสมที่สุด (optimized structures) และนำไปคำนวณสมบัติทางพลศาสตร์อื่นๆ ของอะตอมหรือโมเลกุล อย่างเช่น ค่าโมดูลัสของความยืดหยุ่น (Bulk modulus) ค่าคงที่ของความยืดหยุ่น (elastic constants) ค่าความถี่ของโฟนอน (phonon frequencies) รวมไปถึงโครงสร้างการสั่นของโฟนอน (phonon dispersion curve) ด้วย

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคการคำนวณที่เรียกว่า “projector augmented wave” (PAW) จากโปรแกรมเชิงพาณิชย์ชื่อ VASP 4.6 (G. Kresse and J. Hafner, 1993) โดยได้รับ

ความร่วมมือให้ใช้โปรแกรมและทรัพยากรคอมพิวเตอร์จากที่มิวิจัยวัสดุความแน่นของศาสตราจารย์ Rajeev Ahuja จากมหาวิทยาลัยแห่งเมืองอุปราลา (Uppsala university) ประเทศสวีเดน

เพื่อความสมบูรณ์ เราจะกล่าวถึงรายละเอียดทางเทคนิคของการคำนวณพอสังเขป โดยฟังก์ชันศักย์แบบ PAW (P.E. Blöchl, 1994, G. Kresse, and J. Joubert, 1999) จะกำหนดให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงาน 4s 4p 5s เป็นอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence states) และรัศมีของนิวเคลียสของสตรอนเทียมใช้รัศมีเทียมที่ 2.5 อังสตรอม สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ เราใช้ฟังก์ชันนัลแบบ generalized-gradient approximation (GGA) (Perdew and Wang, 1991) 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 จุดสำหรับ Sr-IV และ 81 จุดสำหรับ Sr-V

ความเสถียรของโครงสร้างที่สภาวะความดันสูงนั้นจะพิจารณาจาก เอนทัลปี (enthalpy) ที่ความดันใดๆ โดยสถานะที่เสถียรที่สุดจะมีเอนทัลปีต่ำสุด การคำนวณจะให้ค่าพิกัดพลังงานกับปริมาตรอย่างน้อย 10 พิกัด ผู้วิจัยต้องนำชุดของพิกัดนี้มาคำนวณสมการสถานะ (equation of states, EOS) โดยใช้สมการของ Birch-Murnaghan (F. Birch, 1947)

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \right\}$$

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การคำนวณเอนทัลปีต่อไป

บทที่ 3 ผลการวิจัย

ในบทนี้ ผู้วิจัยจะกล่าวถึงผลการคำนวณต่างๆ ของโลหะสตรอนเทียมภายใต้ความดันสูง โดยคำนวณที่โครงสร้างผลึกที่ต่างกันอย่างหลายแบบ ทั้งที่พบในการทดลองและที่ไม่พบในการทดลอง เมื่อคำนวณเสร็จแล้ว เราได้ทำการเปรียบเทียบเอนทัลปีเพื่อระบุว่าโครงสร้างผลึกใดมีความเสถียรที่สุดที่ความดันที่กำหนด ปรากฏว่ามีบางโครงสร้างที่ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง แต่ก็มีโครงสร้างอีกจำนวนหนึ่งที่ผลการคำนวณไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง ผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นว่าพลศาสตร์ของอะตอมอาจมีผลต่อความเสถียรของโครงสร้างผลึก โดยได้คำนวณสมบัติการสั่น โฟนอน และคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น ซึ่งผลการคำนวณเหล่านี้ได้แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกที่มีเอนทัลปีต่ำสุดนั้นอาจไม่เสถียรในเชิงพลศาสตร์ก็ได้ ซึ่งผลในการวิจัยนี้เปิดทางให้เราอธิบายความไม่สอดคล้องระหว่างผลการคำนวณพลังงานและผลการทดลองได้ต่อไป

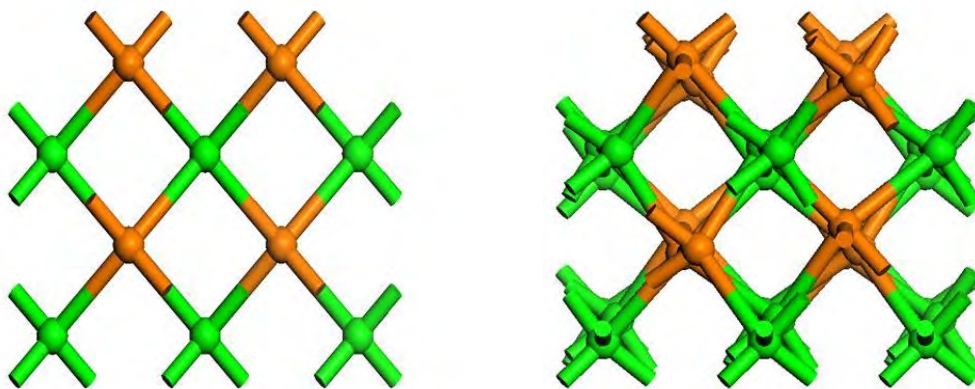
จากที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทนำว่าสตรอนเทียมมีลำดับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกตามความดันที่เพิ่มขึ้น ดังนี้ fcc -> bcc -> Sr-III (β -tin) -> Sr-IV (monoclinic) -> Sr-V (host-guest) ซึ่งลำดับนี้ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ดังนั้น เมื่อเราลงมือคำนวณ ผู้วิจัยจึงนำโครงสร้างที่พบจากการทดลองมาคำนวณ และเพิ่มโครงสร้างอื่น ได้แก่ hcp เข้าไปด้วย ทั้งนี้เนื่องจากมีผู้พบโครงสร้างเหล่านี้ใน โลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ ซึ่งเป็นหมู่เดียวกับสตรอนเทียมในตารางธาตุ

ตารางที่ 1 ค่าพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมแบบ fcc, bcc เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากวิธีทางทฤษฎีอื่นๆ และผลการทดลอง (A. Phusittrakool, et al., 2008)

Phase	Pressure (GPa)	Lattice parameters (Å)			B_0 (Mbar)	
		A	b	c		
Fcc	0	6.010			0.117	Theo. this work
	0	6.086				Exp. (Donohue, 1974)
	0	6.076				Exp. (Pearson, 1967)
	0	6.052			0.110	Theo. (Jona and Marcus, 2006)
					0.115	Exp. (Smithells, Handbook, 1992)
					0.125	Theo. (Pollack et al., 1996)
Bcc	0.42	4.378			0.116	Theo. this work
	0.42	4.434				Exp. (McWahn and Jayaraman, 1963)
	0.42	4.378			0.112	Theo. (Jona and Marcus, 2006)
					0.088	Exp. (T = 930 K) (Mizuki and Stassis, 1985)
					0.117	Theo. (Pollack et al., 1996)

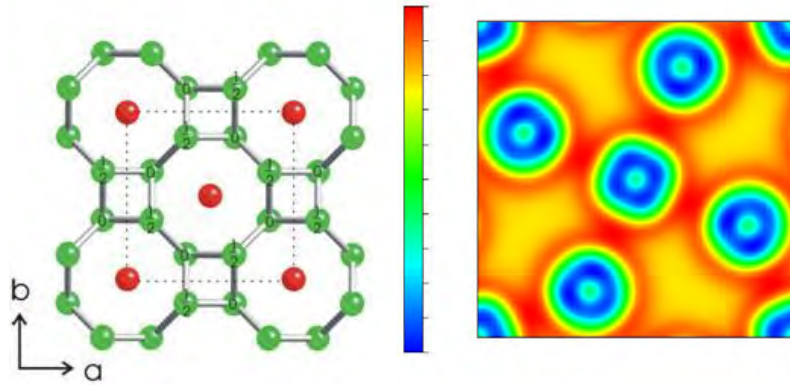
ผู้วิจัยได้พิจารณาสมบัติของสตรอนเทียมในสถานะ fcc และ bcc ก่อน เพราะว่าสองสถานะนี้มีผู้ศึกษาไว้เป็นอย่างดี ทั้งนี้ก็เพื่อเปรียบเทียบและทดสอบความน่าเชื่อถือของวิธีการทางทฤษฎี โดยการคำนวณให้ผลว่า โครงสร้างแบบ fcc เป็นโครงสร้างที่เสถียรภายใต้อุณหภูมิและความดันปรกติ และจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ bcc เมื่อความดันสูงขึ้นเป็น 1 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานทางทฤษฎีอื่นๆ และสอดคล้องกับผลการทดลอง โดยเฉพาะค่าพารามิเตอร์ของโครงผลึกที่มีการศึกษากันมาแล้วเป็นอย่างดีและใช้กันอย่างแพร่หลาย (D. B. McWhan and A. Jayaraman, 1963, J. Donohue, 1974, W. B. Pearson, 1967) ผลการคำนวณเปรียบเทียบกับผลการคำนวณที่ผ่านมาและผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 1 นอกจากนี้ยังได้คำนวณค่า bulk modulus พบว่าค่าของ fcc ใกล้กับของการทดลองมาก แต่ค่าของ bcc ค่อนข้างแตกต่าง แต่อาจเป็นเพราะการทดลองใน bcc ทำที่อุณหภูมิสูงที่ 930 เคลวิน (J. Mizuki and C. Stassis, 1985, L. Pollack, et al., 1996) การทดสอบนี้ ทำให้ผู้วิจัยมั่นใจว่า วิธีที่ใช้ในการคำนวณมีความน่าเชื่อถือสูง

จากนั้น ผู้วิจัยได้คำนวณสมบัติของ Sr-III และ Sr-IV โดยทั้งสองโครงสร้างมีลักษณะดังรูปที่ 1



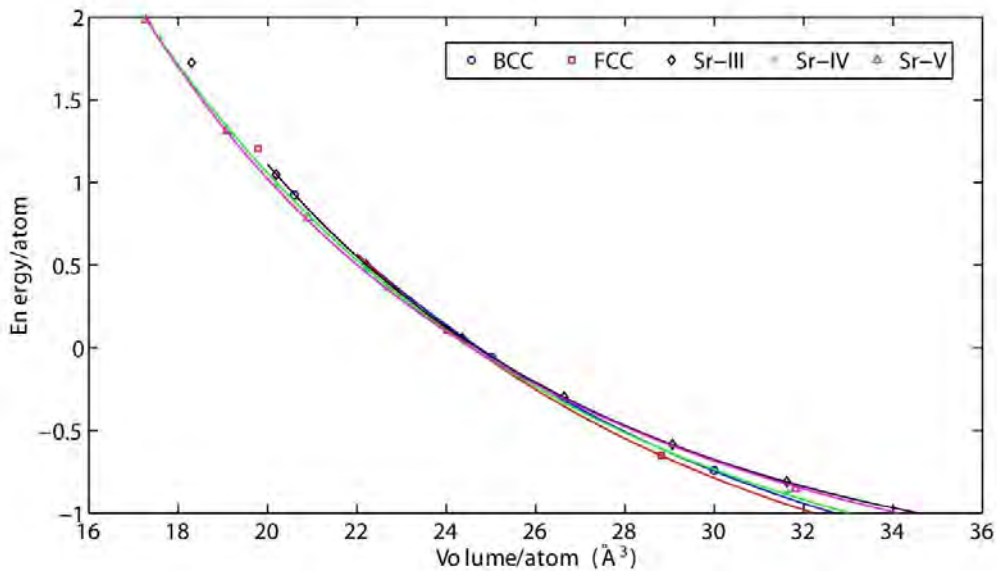
รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของ Sr-III และ Sr-IV ลูกกลมคือตำแหน่งของอะตอม กิ่งก้านอะตอมแสดงพันธะสมมติและระบายนีปลอมเพื่อให้ดูภาพได้ง่าย แต่อาจไม่มีความหมายทางฟิสิกส์ใดๆ (A. Phusittrakool, et al., 2008)

โครงสร้างผลึกของ Sr-V แสดงดังรูปที่ 2 โครงสร้างนี้มีความพิเศษคือ อะตอมของสตรอนเทียม จะแบ่งเป็นสองพวกที่มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างกันเล็กน้อย (อะตอมสีแดงและสีเขียว) โดยอะตอมสีเขียวจะประกอบร่างกันเป็นโครงผลึกที่มีโพรง ซึ่งสามารถบรรจุอะตอมสีแดงเข้าไปได้ เรียกโครงสร้างสีเขียวเป็นเจ้าบ้าน (host) และอะตอมสีแดงเป็นแขก (guest) และเรียกโครงสร้างทั้งหมดว่าเป็น โครงสร้าง แขก-เจ้าบ้าน (guest-host structure) นอกจากนี้ โครงสร้างนี้ยังมีความเลื่อมล้ำไม่เป็นสัดส่วนที่เป็นเลขลงตัว (incommensurate) ระหว่างเซลล์หนึ่งหน่วยของอะตอมสีเขียวกับสีแดงตามแนวแกน c (ลึกลงไปในหน้ากระดาษ) ด้วย ในรูปที่ 2 เรายังได้แสดงผลการคำนวณการกระจายตัวของอิเล็กตรอนในโครงสร้างนี้ในปริภูมิสามมิติด้วย



รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างแบบ แหก-เจ้าบ้าน ของสตรอนเทียม (ซ้าย) และการกระจายตัวของอิเล็กตรอน (ขวา)

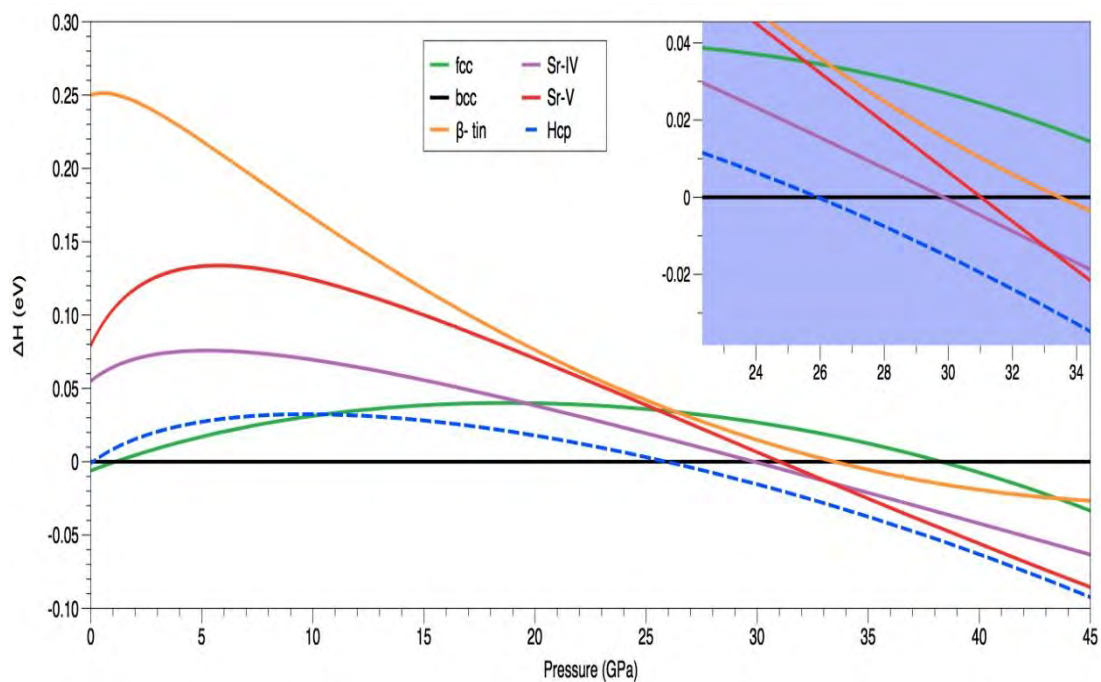
อันดับถัดมา ผู้วิจัยได้ทำการคำนวณสมการสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างต่างๆ ได้แก่ fcc bcc Sr-III Sr-IV และ Sr-V กราฟของสมการสถานะแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรของระบบ จุดที่แสดงด้วยสัญลักษณ์ต่างๆ คือค่าที่ได้จากการคำนวณและเส้นโค้งคือเส้นที่มาจากสมการสถานะของ Birch-Murnaghan รูปนี้แสดงให้เห็นพลังงานเชิงเปรียบเทียบระหว่างโครงสร้างต่างๆ โดยโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำสุดคือ fcc ซึ่งพบในการทดลองและในธรรมชาติ



รูปที่ 3 สมการสถานะ $E(V)$ ของโครงสร้างต่างๆ ของสตรอนเทียม ได้แก่ fcc bcc Sr-III Sr-IV และ Sr-V

จากนั้น เราได้นำสมการสถานะนี้มาคำนวณเอนทัลปี $H = E + PV$ ดังแสดงในรูปที่ 4 โดยเลือกให้เอนทัลปีของ bcc เป็นเส้นอ้างอิง และตีความโดยดูจากสถานะที่มีเอนทัลปีต่ำสุดจะเป็นสถานะที่เสถียรที่สุด ในการคำนวณครั้งนี้ ผู้วิจัยได้รวมผลของโครงสร้างแบบ hcp เข้าไปด้วย

ผู้วิจัยพบว่า ที่สภาวะปรกติ fcc จะเสถียรที่สุด เมื่อความดันเพิ่มขึ้น โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นแบบ bcc ที่ 1 GPa ซึ่งต่างจากผลการทดลองที่ 3.5 GPa ผู้วิจัยเชื่อว่าเป็นเพราะการคำนวณไม่ได้พิจารณาผลของอุณหภูมิ ทำให้ผลมีความคลาดเคลื่อนไปบ้าง ประเด็นที่สำคัญที่สุดที่ได้จากรูปที่ 4 ก็คือเราพบว่า สตรอนเทียมจะมีลำดับการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างดังนี้ fcc -> bcc -> hcp เพราะ hcp และ Sr-V มีเอนทัลปีต่ำกว่า Sr-III และ Sr-IV ทุกความดัน อย่างไรก็ตามผลของ hcp เราก็คพบว่า bcc -> Sr-IV (~30 GPa) -> Sr-V (~33 GPa) ผลที่มี hcp นั้นนับว่าแปลกประหลาดมากเพราะลำดับการเปลี่ยนสถานะนี้ขัดแย้งกับผลการทดลอง โดยการทดลองพบการเปลี่ยนสถานะ bcc -> Sr-III ที่ 26 GPa และ Sr-III -> Sr-IV ที่ 35 GPa ผู้วิจัยจึงได้พิจารณากรณีนี้เป็นพิเศษต่อไป



รูปที่ 4 เอนทัลปีซึ่งเป็นฟังก์ชันของความดัน $H(P) = E + PV$

คำนวณโดยใช้โครงสร้างแบบ fcc bcc Sr-III Sr-IV Sr-V hcp

โดยเลือกค่าเอนทัลปีของ bcc เป็นเส้นอ้างอิงและรูปเล็กแสดงรายละเอียดของจุดตัด

จากความไม่สอดคล้องที่ได้จากการพิจารณาฟังก์ชันเอนทัลปี ทำให้ผู้วิจัยต้องพิจารณาลงไปถึงค่าพารามิเตอร์ของโครงผลึกของ Sr-III และ Sr-IV ซึ่งค่าเหล่านี้เป็นค่าที่สามารถวัดได้จากการทดลอง (T. Bovornratanaraks, et. al., 2006) ปรากฏว่าผลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของโครงผลึกใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างมาก ดังแสดงในตารางที่ 2 นอกจากนี้ ยังมีผู้เสนอว่า โครงผลึกแบบ bcc ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นโครงผลึกแบบ Sr-III หรือ Sr-IV หรือ Sr-V ได้โดยตรง แต่จะตอมภายในโครงผลึกอาจต้องเคลื่อนที่ผ่านตำแหน่งในโครงผลึกของ hcp ก่อน (H. Katzke and P. Toledano, 2007) นั้นหมายความว่า hcp มีโอกาสเกิดขึ้นสูง เพราะการคำนวณที่ OK เนื่องจากผลการคำนวณที่แสดงในรูปที่ 3 และ 4 นั้นยังไม่ได้รวมผลของอุณหภูมิเข้าไปด้วย จึง

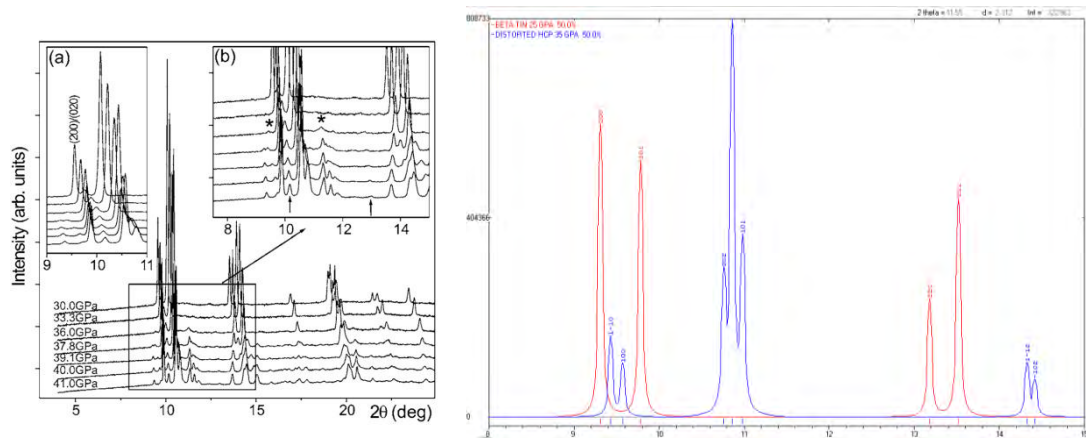
แสดงให้เห็นว่า hcp เป็นโครงสร้างที่มีพลังงานต่ำมากเทียบกับโครงสร้างอื่นๆ แต่สำหรับที่อุณหภูมิห้อง โครงสร้าง hcp อาจไม่ได้เกิดในรูปของสถานะที่เสถียร หากแต่เป็นสถานะ “กึ่งเสถียร” (metastable state) เพราะว่าเราไม่เคยเจอ hcp ในการทดลองที่อุณหภูมิห้องเลย ความรู้นี้สามารถนำไปเป็นแนวทางในการจัดการทดลองที่อุณหภูมิต่ำต่อไปได้

ตารางที่ 2 เปรียบเทียบพารามิเตอร์ทางโครงสร้างของสตรอนเทียมแบบ Sr-III และ Sr-IV (T. Bovornratanaraks, et al., 2006, A. Phusittrakool, et al., 2008)

	Pressure (GPa)	Lattice parameters (Å)			Angle β	Internal coordinate			
		A	b	c		X	Y	Z	
Sr-III									
Our	37.9	5.464	5.464	2.975					
Exp.	34.8	5.504	5.504	2.960					
Sr-IV									
Exp.	36.8	5.842	8.324	5.553	99.0				
Our	37.8	5.795	7.760	5.714	97.1				
Exp.	41.7	5.746	7.801	5.537	97.1	Sr1	0.304	0.157	0.632
						Sr2	0.479	0.578	0.465
						Sr3	0.684	0.145	0.346
Our	45.9	5.705	8.053	5.331	98.1	Sr1	0.280	0.152	0.600
						Sr2	0.489	0.565	0.481
						Sr3	0.698	0.152	0.362
Exp.	46.4	5.650	7.780	5.359	97.0				

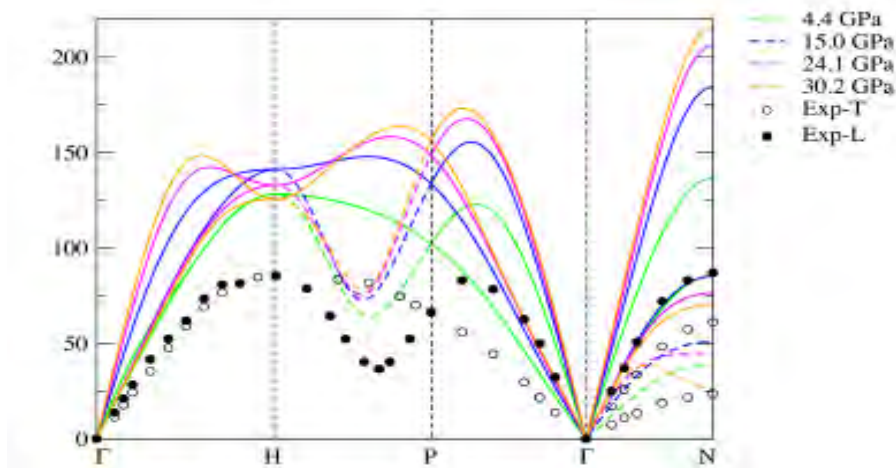
สิ่งที่ยืนยันเรื่องโครงสร้างผลึกได้อย่างชัดเจนที่สุดก็คือ ลวดลายของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction pattern) ของโครงสร้างนั่นเอง ผู้วิจัยจึงได้คำนวณหาลวดลายการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากโครงสร้างที่คำนวณได้จากวิธี DFT และเปรียบเทียบกับลวดลายการเลี้ยวเบนจากการทดลอง ซึ่งได้แสดงผลให้เห็นในรูปที่ 5 ผู้วิจัยได้คำนวณทั้งโครงสร้าง Sr-III และ hcp เพราะจากผลของเอนทัลปีชี้ว่า โครงสร้างแบบ hcp มีเอนทัลปีต่ำกว่า Sr-III มาก แต่จากการเปรียบเทียบลวดลายเลี้ยวเบนกับการทดลอง (รูปที่ 5 ซ้ายมือ) แล้วจะเห็นว่า ลวดลายมีความใกล้เคียงกับโครงสร้างของ Sr-III มากกว่า โดยลวดลายของ hcp กลับไปมีลักษณะใกล้เคียงกับโครงสร้างส่วนน้อยแทน

ในขั้นตอนต่อไป เราพยายามจะพิสูจน์ว่า โครงสร้าง hcp เป็นสถานะที่ไม่เสถียรเชิงกล หรืออย่างน้อย hcp อาจจะเป็นเพียงแค่ สถานะกึ่งเสถียร เมื่อเป็นเช่นนั้นแล้ว ผลการคำนวณของเราจะมีแนวโน้มที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองมากขึ้น



รูปที่ 5 แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากการทดลอง (T. Bovomratanaraks, et. al., 2006) (ซ้าย) และผลที่ได้จากการคำนวณ (ขวา) โดยเส้นสีแดงคือ Sr-III สีน้ำเงินคือ hcp

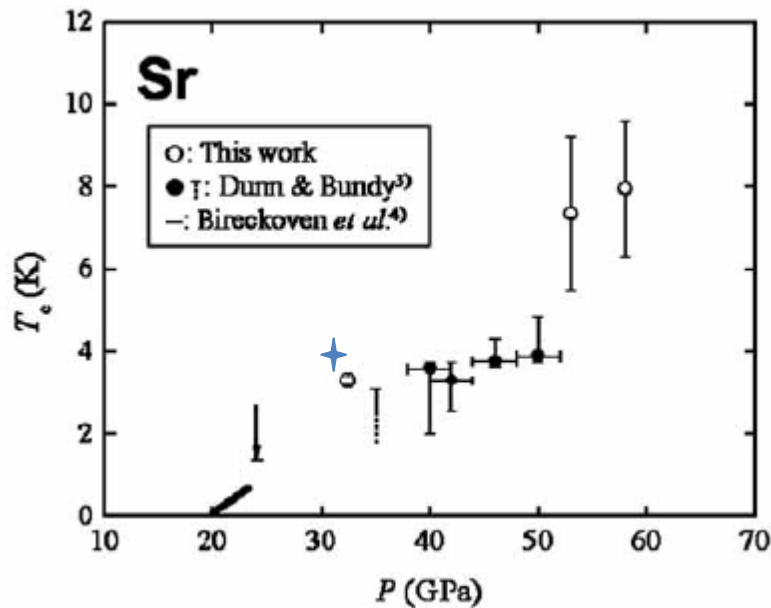
นอกจากปัญหาเรื่องลำดับของการเปลี่ยนสถานะแล้ว การทำนายเรื่องความดัน ณ จุดเปลี่ยนสถานะก็มีข้อผิดพลาดมากด้วย ทำให้ผู้วิจัยเกิดความสงสัยว่า การที่เราตัดการพิจารณาพลศาสตร์ของอะตอมออกไปตั้งแต่ที่แรกนั้น อาจเป็นการประมาณที่หยابเกินไป และบางทีพลศาสตร์ของอะตอมอาจมีผลมากต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสตรอนเทียมภายใต้ความดันสูง



รูปที่ 6 แสดงการกระจายตัวของโฟนอนในโลหะสตรอนเทียม ที่ความดัน 4.4 GPa (เขียว) 15.0 GPa (น้ำเงิน) 24.1 GPa (ชมพู) และ 30.2 GPa (ส้ม) เทียบกับผลการทดลอง (วงกลม)

ในการจะพิสูจน์สมบัติเชิงกล เช่น ความเสถียรเชิงกล ผู้วิจัยต้องคำนวณพลศาสตร์ของสตรอนเทียม ตัวอย่างของผลการคำนวณแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งเป็นกราฟการกระจายตัวของโฟนอนหรือควอนตัมการสั่นของอะตอมสตรอนเทียมในโครงผลึกแบบ bcc โดยกราฟจะบอกถึงความถี่

(แกนตั้ง) และทิศทางในโครงผลึกส่วนกลับ (reciprocal lattice) เปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ความดันปรกติ (วงกลม) (J. Mizuki and C. Stassis, 1985) มีผลที่น่าสนใจสองประการ ได้แก่ ผู้วิจัยพบว่า ความถี่ของโฟนอน “แข็ง” ขึ้น (phonon hardening) ภายใต้อุณหภูมิสูง คำว่า “แข็ง” แปลว่ามีความถี่สูงกว่า สตรอนเทียมที่ความดันปรกติ แต่ความพิเศษเกิดขึ้นที่จุด N ในโครงผลึกส่วนกลับเพราะโฟนอนที่อื่น “แข็ง” ขึ้น แต่โฟนอนที่จุดนี้กลับ “อ่อน” ลง (phonon softening) การอ่อนลงนี้เป็นสัญญาณของความไม่เสถียรเชิงกล

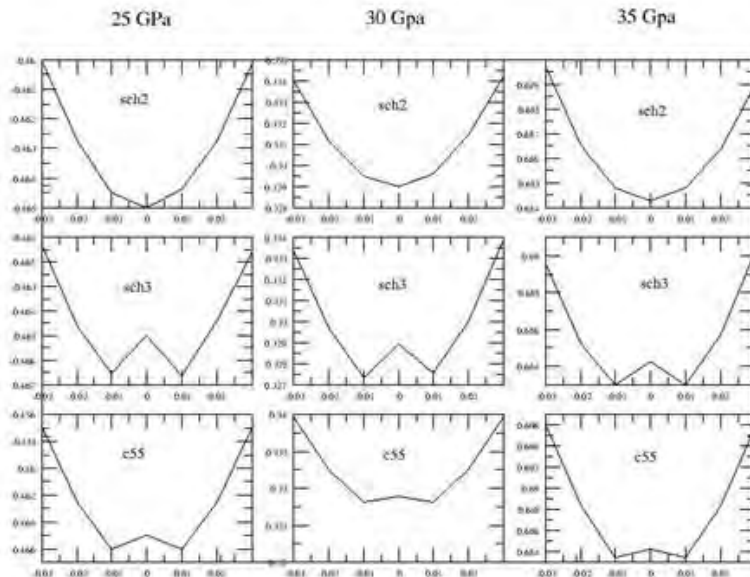


รูปที่ 7 แสดงอุณหภูมิวิกฤตของการเปลี่ยนสถานะเป็นตัวนำยิ่งยวดของโลหะสตรอนเทียมภายใต้อุณหภูมิสูง (S. Mizobata et al., 2007) เครื่องหมายสีฟ้าแสดงผลการคำนวณของคุณค่าผู้วิจัย

นอกจากนี้ ความรู้เกี่ยวกับโฟนอนยังนำไปสู่การคำนวณสมบัติตัวนำยิ่งยวด (superconductor) ของสตรอนเทียมได้ด้วย เราสนใจปรากฏการณ์ตัวนำยิ่งยวดเพราะว่า ที่ความดันปรกติ สตรอนเทียมไม่ได้แสดงสมบัติตัวนำยิ่งยวดเมื่อลดอุณหภูมิลงจนต่ำมากๆ ออกมา แต่เมื่อมีการทดลองให้ความดันสูงกับสตรอนเทียม พบว่า สตรอนเทียมกลายเป็นตัวนำยิ่งยวด โดยมีอุณหภูมิวิกฤตสูงขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น อันนี้เป็นหลักฐานที่สำคัญจากปรากฏการณ์ตัวนำยิ่งยวดว่า อิเล็กตรอนและโฟนอนในสตรอนเทียมมีอันตรกิริยากันมากขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) และโฟนอนเหล่านี้ก็เป็นผลพวงมาจากพลศาสตร์ของอะตอมนั่นเอง ผู้วิจัยได้คำนวณค่าอุณหภูมิวิกฤตจากโฟนอนและพบว่า ผลการคำนวณสอดคล้องเป็นอย่างดีกับผลที่ได้จากการทดลอง (รูปที่ 7)

อันดับถัดมา ผู้วิจัยได้คำนวณสมบัติความยืดหยุ่น เพราะนอกเหนือจากการสั้นแล้ว เสถียรภาพทางด้านความยืดหยุ่นหรือการผิดรูปเพียงเล็กน้อยก็สามารถเป็นข้อบ่งชี้ถึงความมีเสถียรภาพของ

โครงสร้างได้ ในรูปที่ 8 แสดงเสถียรภาพต่อการบังคับให้ผิดรูปเพียงเล็กน้อยด้วยความเค้นเฉือนในโครงสร้างแบบ hcp ผลปรากฏว่าโครงสร้างแบบ hcp ไม่มีเสถียรภาพต่อการผิดรูปเพียงเล็กน้อยหรืออีกนัยหนึ่งคือ ไม่มีเสถียรภาพต่อความยืดหยุ่นนั่นเอง

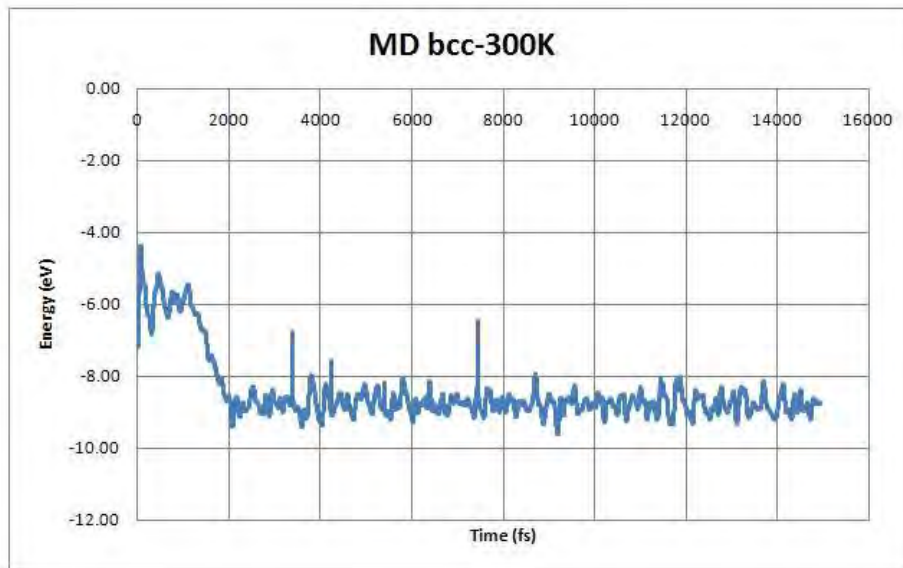


รูปที่ 8 แสดงการตอบสนองต่อความเค้นเฉือนของโครงสร้างแบบ hcp ที่ความดันต่าง ๆ เส้นโค้งคล้ายพาราโบลาจะแสดงว่าโครงสร้างมีความเสถียร เส้นโค้งรูป W จะตีความได้ว่าโครงสร้างแบบ hcp จะไม่เสถียร แต่จะเปลี่ยนรูปไปเป็นโครงสร้างที่ผิดรูปเล็กน้อยแทน

ผลการคำนวณในรูปที่ 8 เป็นข้อพิสูจน์ที่ชัดเจนอันหนึ่งว่า โครงสร้างแบบ hcp นั้นไม่เสถียรเชิงกล ในธรรมชาติเราอาจพบ hcp ได้ที่อุณหภูมิต่ำๆ แต่เมื่อสตรอนเทียมอยู่ภายใต้ความเครียดหรือความเค้นเพียงเล็กน้อย โครงสร้าง hcp จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างอื่นทันที การคำนวณเชิงพลศาสตร์นี้ให้คำตอบที่น่าพอใจ เพราะสามารถให้คำอธิบายได้ว่า เหตุใดเราจึงไม่พบ hcp ในการทดลอง และอธิบายความไม่สอดคล้องกันระหว่างผลการทดลองและผลจากการคำนวณเอนทัลปีได้

จากการคำนวณข้างต้นทำให้ผู้วิจัยได้ความรู้ว่า พลศาสตร์ของอะตอมมีความสำคัญต่อการทำนายสมบัติของสตรอนเทียมมาก ผู้วิจัยจึงได้คำนวณพลศาสตร์ของระบบแบบเต็มรูปแบบด้วยวิธีที่เรียกว่า พลศาสตร์โมเลกุลผสมควอนตัม (ab initio molecular dynamics) โดยการคำนวณนี้จะแก้สมการควอนตัมสำหรับสถานะของอิเล็กตรอน จากนั้นจะคำนวณแรงระหว่างอะตอม และยอมให้อะตอมเคลื่อนที่ตามกฎของนิวตัน เมื่ออะตอมเคลื่อนที่ไป สถานะของอิเล็กตรอนก็จะเปลี่ยนไป เราจึงต้องทำการแก้สมการควอนตัมสำหรับอิเล็กตรอนในวงรอบต่อไป ทำอย่างนี้ไปเรื่อยๆ เราจะได้พลศาสตร์ของทั้งอิเล็กตรอนและอะตอม ผลการจำลองพลศาสตร์โมเลกุลผสมควอนตัมนี้แสดงดังรูปที่ 9 ซึ่งแสดงการวิวัฒนาการตามเวลา (time evolution) ของระบบสตรอนเทียม 64 อะตอมที่ความดัน

ประมาณ 27 GPa อุณหภูมิ 300K โดยกราฟแสดงพลังงานของระบบกับเวลาที่ใช้ในการอินทิเกรตสมการการเคลื่อนที่ของนิวตัน

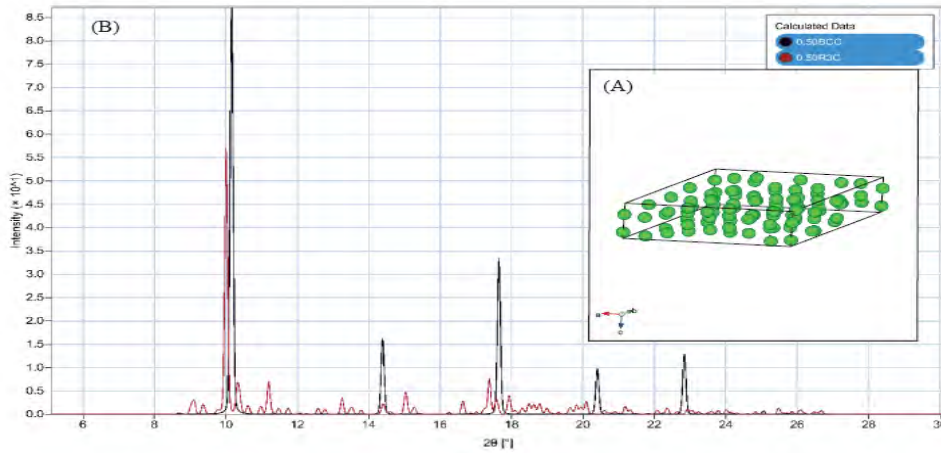


รูปที่ 9 แสดงการวิวัฒนาการ (time evolution) ของสตรอนเทียม 64 อะตอม โดยมีโครงสร้างแบบ bcc เป็นโครงสร้างเริ่มต้น และจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนสถานะที่เวลา 2,000 fs ได้อย่างชัดเจน

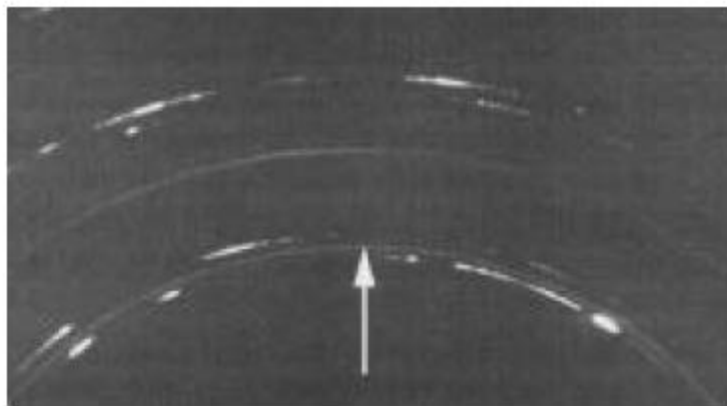
เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างที่ได้จากพลศาสตร์โมเลกุล พบว่า ที่เวลาเริ่มต้นระบบมีโครงสร้างแบบ bcc แต่เมื่อระบบวิวัฒนาการไปเป็นระยะเวลาหนึ่ง (2,000 fs ดังรูปที่ 9) สตรอนเทียมได้เปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง (structural phase transition) ไปเป็นโครงสร้างอื่น สาเหตุของการเปลี่ยนสถานะน่าจะมาจากผลของโฟนอน ตามรูปที่ 6 และการวิเคราะห์เชิงลึกให้คำตอบว่า โครงสร้างสุดท้ายนี้เป็นแบบหกเหลี่ยม (hexagonal lattice) แต่ผลที่พิเศษคือว่า ฐานของโครงผลึก (basis) มีการเรียงตัวกันแบบผิดรูป (distorted arrangement ดูรูปที่ 10 A) ซึ่งส่งผลให้เกิดความไร้ระเบียบขึ้นในโครงผลึก เมื่อทำการจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่า ผลที่ได้แตกต่างจากโครงผลึก bcc เป็นอย่างมาก ดังแสดงในรูปที่ 10 B

ลักษณะของกราฟในการจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่า ความเป็นระเบียบในระยะยาวของโครงผลึกได้หายไป โดยยอดกราฟที่ชัดเจนปรากฏเพียงยอดเดียว ซึ่งแสดงถึงความเป็นระเบียบในพิสัยสั้นๆ (short range order) เท่านั้นเอง แต่ในพิสัยที่ห่างออกไป ระยะยาวของโครงผลึกมีความไร้ระเบียบเกิดขึ้น ทำให้สัญญาณจากการเลี้ยวเบนหักล้างกันไปเป็นส่วนใหญ่ ทำให้ยอดกราฟที่เหลือเป็นเพียงยอดเล็กๆ คล้ายสัญญาณรบกวน เมื่อนำกราฟการเลี้ยวเบนของโครงสร้างหกเหลี่ยมมาเปรียบเทียบกับโครงสร้าง bcc จะยิ่งเห็นความแตกต่างชัดเจนยิ่งขึ้น โดยโครงสร้าง bcc มียอดกราฟขึ้นหลายตำแหน่งตามระยะที่สามารถเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้ แสดงถึง

ความเป็นโครงสร้างอย่างแท้จริง อย่างไรก็ตามก็ดี ยอดกราฟแรกของ bcc จะตรงกับยอดกราฟแรกของ โครงสร้างเหล็ก เหลี่ยม แสดงให้เห็นถึงสภาพแวดล้อมในฟิสิกส์ที่คล้ายคลึงกัน



รูปที่ 10 แสดงการจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้างที่ได้จากพลศาสตร์โมเลกุล (เส้นสีแดง) เมื่อวิเคราะห์เชิงลึกพบว่า มีโครงสร้างแบบหกเหลี่ยม แต่มีฐานผลึกแบบไร้ระเบียบ เมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้าง bcc (เส้นสีดำ) จะเห็นความแตกต่างระหว่างโครงสร้างที่มีระเบียบ กับโครงสร้างที่มีฐานไร้ระเบียบ



รูปที่ 11 ภาพการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากการทดลอง (T. Bovornratanaraks, et. al., 2006) รอยขีดขาวๆ ที่ขาดเป็นช่วงๆ แสดงถึงโครงสร้างที่เป็นผลึกที่มีระเบียบ ในขณะที่วงกลมขาวสม่ำเสมอ (ลูกศรชี้) แสดงถึงโครงสร้างอื่นที่มีลักษณะไม่เป็นระเบียบ ซึ่งเกิดผสม (mixed phases) อยู่กับโครงสร้างที่มีระเบียบ

การค้นพบโครงสร้างที่ไร้ระเบียบนี้ น่าตื่นตาดังเป็นอย่างมาก เพราะได้มีการค้นพบโครงสร้างไร้ระเบียบแฝงอยู่กับโครงสร้างผลึกที่มีระเบียบในลักษณะที่เป็นสถานะผสม (mixed phased หรือ co-exist phase) ดังแสดงในรูปที่ 11 ซึ่งเป็นการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสตรอนเทียมที่มีความดันสูง ปรากฏเป็นร่องรอยจากโครงสร้างที่เป็นระเบียบ มีลักษณะเป็นแถบขาวขาดเป็นช่วงๆ ผสมอยู่กับวงกลมขาวสม่ำเสมอซึ่งเกิดจากโครงสร้างที่ไร้ระเบียบ การทดลองค้นพบโครงสร้างไร้ระเบียบนี้ไว้หลายปีแล้ว แต่ยังไม่เคยมีใครให้คำอธิบายมาก่อนว่า โครงสร้างไร้ระเบียบนี้เกิดขึ้นได้อย่างไร มีที่มา

อย่างไร แต่การคำนวณของผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นว่า ที่มาของผลึกไว้ระเหียบมาจาก การเปลี่ยนสถานะเนื่องจากความไม่เสถียรเชิงกลของโครงสร้างแบบ bcc

บทที่ 4 สรุป

ผู้วิจัยได้ทำการคำนวณสมบัติของโครงสร้าง สถานะ และความดันการเปลี่ยนสถานะของโลหะ
สตรอนเทียมด้วยระเบียบวิธีเชิงทฤษฎี โดยคำนวณตั้งแต่ความดันปรกติจนถึงความดันประมาณ
50 GPa พบว่า ถ้าพิจารณาจากเอนทัลปี การเปลี่ยนสถานะจะมีลำดับตามความดันที่เพิ่มขึ้นดังนี้
fcc -> bcc -> hcp แต่ลำดับที่เสนอโดยการทดลองคือ fcc -> bcc -> Sr-III -> Sr-IV -> Sr-V ทำให้
ผู้วิจัยเชื่อว่าการพิจารณาเอนทัลปีอย่างเดียวอาจเป็นการคำนวณที่หยابเกินไป ผู้วิจัยจึงได้
พิจารณาลงไปถึงพลศาสตร์ของอะตอมเพราะมีหลักฐานที่ชี้ให้เห็นว่าพลศาสตร์ของอะตอมมีผลกับ
ระบบอิเล็กทรอนิกส์ ผลเบื้องต้นจากการคำนวณสมบัติทางพลศาสตร์ อย่างเช่น ความถี่โฟนอน และ
ค่าคงที่ความยืดหยุ่น แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างแบบ bcc และ hcp อาจไม่ใช่โครงสร้างที่เสถียร
อย่างแท้จริงแม้ว่าจะมีเอนทัลปีต่ำที่สุดในช่วงความดันหนึ่ง เพราะว่า hcp นั้นไม่เสถียรภายใต้ความ
เค้น เมื่อมีการผิดรูปเพียงเล็กน้อย โครงผลึก hcp จะเปลี่ยนสถานะกลายเป็นโครงผลึกแบบอื่นทันที
ซึ่งโครงผลึกสุดท้ายจะเป็นอะไร จะใช้โครงสร้างที่เกี่ยวข้องกับ Sr-IV และ Sr-V หรือไม่ ผู้วิจัยยัง
ต้องทำการค้นคว้ากันต่อไป แต่ทำให้เราทราบว่า ลำดับการเปลี่ยนสถานะที่ทำนายได้จากการ
คำนวณเมื่อตัด hcp ออกไปเป็นดังนี้ fcc -> bcc -> Sr-IV -> Sr-V ในส่วนของผลึกแบบ bcc นั้น
ผู้วิจัยพบว่า โฟนอนมีสัญญาณของความไม่เสถียรเกิดขึ้นเพราะ โฟนอนในบางตำแหน่งนั้น “อ่อน”
ตัวลงเมื่อความดันเพิ่มขึ้น เมื่อทำการจำลองพลศาสตร์โมเลกุลผสมควอนตัมแล้ว พบว่า โครงสร้าง
แบบ bcc เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างไปเป็นโครงผลึกที่มีสมมาตรต่ำลง และมีความไร้
ระเบียบเกิดขึ้นภายในโครงผลึก ซึ่งความไร้ระเบียบนี้สามารถนำไปอธิบายสถานะผสม ซึ่งได้รับ
การค้นพบในการทดลองมาแล้วก่อนหน้านี้ ผู้วิจัยยังได้คำนวณสมบัติตัวนำยิ่งยวดของสตรอนเทียม
ภายใต้ความดันสูงด้วย พบว่า ค่าอุณหภูมิวิกฤติมีความสอดคล้องกับผลการทดลองอย่างมาก งาน
ในอนาคตคือ พยายามอธิบายว่า ทำไมสตรอนเทียมจึงเป็นตัวนำยิ่งยวดเฉพาะที่ความดันสูงเท่านั้น

เอกสารอ้างอิง

1. T. Bovonratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte, M. I. McMahon and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **73**, 144112 (2006).
2. H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, *Phys. Lett. A* **100**, 191 (1984).
3. H. L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1768 (1982).
4. R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **58**, 8152 (1998).
5. F. Jona and P. M. Marcus, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 4623 (2006).
6. R. H. Mutlu, *Phys. Rev. B* **54**, 16321 (1996).
7. V. L. Sliwko, P. Mohn, K. Schwarz and P. Blaha, *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, 799 (1996).
8. M. Winzenick and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B* **53**, 2151 (1996).
9. D. R. Allan, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, S. A. Belmonte and T. Bovonratanaraks, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **7**, 236 (1998).
10. M. I. McMahon, T. Bovonratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte, and R. J. Nelmes, *Phys. Rev. B* **61**, 3135 (2000).
11. A. Phusittrakool, T. Bovonratanaraks, R. Ahuja and U. Pinsook, *Phys. Rev. B* **77**, 174118 (2008).
12. V.G. Vaks and A.Y. Trefilov, *Phys. Lett. A* **127**, 37 (1988).
13. V.G. Vaks, M.I. Katsnelson and A.V. Trefilov, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 1409 (1991).
14. Y. Xie, J.S.Tse and G. Zou, *Phys. Rev. B* **75**, 064102 (2007).
15. Y. Xie, Y.M. Ma and G.T. Zou, *New J. Phys.* **10**, 063022 (2008).
16. S. Mizobata, T. Matsuoka and K. Shimizu, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, Suppl. A 23 (2007).
17. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**, 558 (1993); G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
18. P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994); G. Kresse, and J. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
19. J.P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 13244 (1992).
20. F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
21. J. Donohue, *The Structure of the Elements*, New York: Wiley (1974).
22. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys vol 2*, Oxford: Pergamon (1967).
23. E. A. Brandes and G. B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7th ed, Oxford: Butterworth-Heinemann (1992).

24. L. Pollack, J. P. Perdew, J. He, M. Marques, F. Nogueira and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **54**, 4519 (1996).
25. D. B. McWhan and A. Jayaraman, *Appl. Phys. Lett.* **3**, 129 (1963).
26. J. Mizuki and C. Stassis, *Phys. Rev B* **35**, 8372 (1985).
27. H. Katzke and P. Toledano, *Phys. Rev. B* **75**, 174103 (2007).

บทความวิจัยที่เป็นผลงานจากแผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

High pressure orthorhombic structure of CuInSe₂

T Bovornratanaraks^{1,2}, V Saengsuwan¹, K Yoodee^{1,2},
M I McMahon³, C Hejny³ and D Ruffolo^{2,4}

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

² ThEP Centre, CHE, 328 Si-Ayutthaya Road, Bangkok, 10400, Thailand

³ School of Physics and Centre for Science at Extreme Conditions, The University of Edinburgh, Mayfield Road, Edinburgh EH9 3JZ, UK

⁴ Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, 10400, Thailand

E-mail: thiti.b@chula.ac.th

Received 2 May 2010, in final form 13 July 2010

Published 10 August 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/22/355801

Abstract

The structural behaviour of CuInSe₂ under high pressure has been studied up to 53 GPa using angle-dispersive x-ray powder diffraction techniques. The previously reported structural phase transition from its ambient pressure tetragonal structure to a high pressure phase with a NaCl-like cubic structure at 7.6 GPa has been confirmed. On further compression, another structural phase transition is observed at 39 GPa. A full structural study of this high pressure phase has been carried out and the high pressure structure has been identified as orthorhombic with space group *Cmcm* and lattice parameters $a = 4.867(8)$ Å, $b = 5.023(8)$ Å and $c = 4.980(3)$ Å at 53.2(2) GPa. This phase transition behaviour is similar to those of analogous binary and ternary semiconductors, where the orthorhombic *Cmcm* structure can also be viewed as a distortion of the cubic NaCl-type structure.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

The ternary I–III–VI₂ compound semiconductor copper indium diselenide (CuInSe₂) is an analogue of the binary II–VI compound semiconductors. Despite much experimental and theoretical interest in this compound [1–4], very few high pressure studies have been carried out experimentally [5, 6]. This material has attracted much attention because of its variety of potential applications, especially as a candidate material for the fabrication of high-efficiency crystalline solar cells [7]. High pressure crystal structures have played an important role in governing electrical and optical properties of materials, which have a direct effect for photovoltaic applications [6]. In previous high pressure energy-dispersive powder diffraction studies of this material, a structural phase transition from the ambient tetragonal chalcopyrite phase to the face-centred cubic NaCl structure at 7.6 GPa have been reported [5]. This NaCl phase exists up to 29 GPa, the highest pressure obtained in that experiment. However, the peak intensities measured using energy-dispersive techniques were not suitable for Rietveld analysis. Therefore, full structure refinement could not be

performed and the previously reported NaCl-type structure was deduced from the similarity between CuInS₂ and CuInSe₂ for the powder diffraction profiles and volume reduction at the transition pressure [5].

We have embarked on a re-examination of the high pressure structures and transitions in CuInSe₂ using angle-dispersive powder diffraction techniques with the image-plate detector on station 9.1 at the Synchrotron Radiation Source (SRS) at the Daresbury Laboratory, UK. We find the same structural phase transition at 7.1 GPa as has been previously reported [5]. On further compression, we have obtained extensive data through another phase transition at 39.2 GPa. This newly discovered phase has now been identified as an orthorhombic distortion of the NaCl structure and is stable up to 53.2 GPa, the maximum pressure reached in this experiment.

2. Experimental details

Single crystals of CuInSe₂ were grown by the horizontal directional freezing method. The growth process was slightly

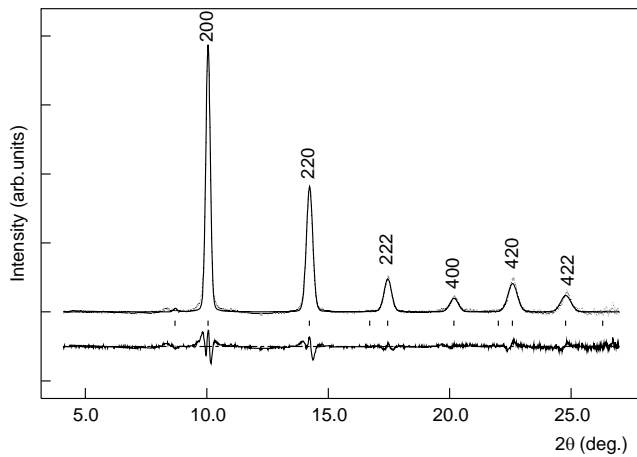


Figure 1. The full Rietveld refinement of the cubic structure at 8.7 GPa. The dotted line shows the observed profile and the solid line shows the calculated profile. The tick marks below the profiles show the calculated peak positions and the difference between the observed and calculated profiles is indicated under the tick marks.

different from that normally employed elsewhere in that the melt was kept initially at 1523 K. The top free surface of the first half of the ingot showed the 112 plane along a length of a few centimetres. Crack free samples of centimetre size can be cut parallel to the free surface. In this particular batch, the p-type single crystal was found to be of very high quality, both with regard to the crystallinity and electrical properties [9]. X-ray powder diffraction showed sharp diffraction peaks of the clean chalcopyrite structure with $a = 5.7783 \text{ \AA}$ and $c = 11.5716 \text{ \AA}$, giving $c/a = 2.0026$. The composition of the crystal, determined by EDS analysis, is 24.4% Cu, 23.7% In and 51.9% Se, which is slightly Cu-rich. The composition is slightly different from the reported [8] preferred composition of 23.5:26.4:50.1 for a large single crystal grown by the vertical Bridgeman method. The first attempt toward a high pressure structural solution was carried out using single-crystal techniques. However, the high quality single-crystal sample was pulverized upon compression. The sample was then finely ground for powder diffraction experiment. Diffraction data were collected on station 9.1 at the SRS using a wavelength of 0.4654 \AA . The two-dimensional powder patterns collected on the image plate were read on a Molecular Dynamics 400A PhosphorImager and then integrated to give conventional one-dimensional diffraction profiles. Details of our experimental setup and pattern integration program have been reported previously [10]. The full conical aperture Diacell DXR-5 and DXR-6 were used, with diamond culet diameters of 200 and 300 μm respectively [11]. Samples were loaded with a 4:1 mixture of methanol:ethanol as the pressure-transmitting medium, and the pressure was measured using the ruby-fluorescence technique [12]. All structural parameters, including lattice parameters, were obtained from Rietveld refinement of the full integrated profiles using the program GSAS [13].

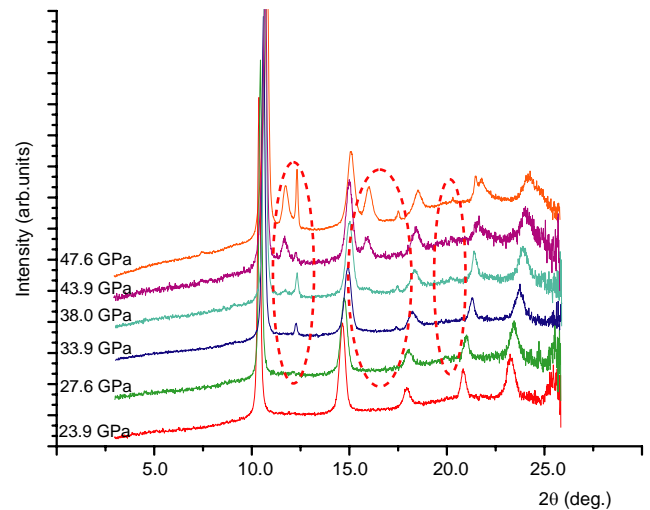


Figure 2. The diffraction patterns collected under pressures between 23.9 and 47.6 GPa. The newly appearing reflections from the orthorhombic phase are indicated by circles.

3. Results and discussion

Ambient temperature–pressure diffraction data were collected to ensure the purity of the powder sample after grinding. The verified samples were then pressurized and put back on the beamline for high pressure measurements. The diffraction pattern collected at ambient pressure showed a very smooth and contaminant free two-dimensional Debye–Scherrer pattern, which can be identified with the tetragonal chalcopyrite $I\bar{4}2d$ structure. On pressure increase the well-known transition from the tetragonal $I\bar{4}2d$ phase to the NaCl phase was observed at 7.1 GPa. However, the diffraction patterns observed for the cubic phase indicate a highly textured powder sample, with substantial intensity variation around the rings. In order to obtain a smooth one-dimensional diffraction profile, a textured sample in the cubic phase was annealed at 453 K for 10 h. The resulting smoother diffraction rings were then used for structure refinement. In order to confirm the structural detail of this high pressure phase, full Rietveld refinement has been performed on powder diffraction profiles collected over the entire pressure range of this phase. The diffraction patterns are contamination free and the full structural detail can be extracted. The first attempt to confirm the reported cubic structure has been carried out. Figure 1 shows the Rietveld refinement of the high pressure cubic structure collected at 8.7 GPa.

The diffraction profiles were collected throughout the first phase transition and beyond 29 GPa, the previous highest pressure reported, and found a new transition at 39 GPa. Figure 2 shows the evolution of the diffraction profile collected at various pressures through the phase transition at the high pressure region. The newly emerging reflections are indicated by circles. From the angle-dispersive patterns, full structural refinement can be performed and the cubic phase has now been confirmed by our experiment. On further compression, we observed a structural phase transition at 39.0 GPa and we have obtained data throughout the phase transition and

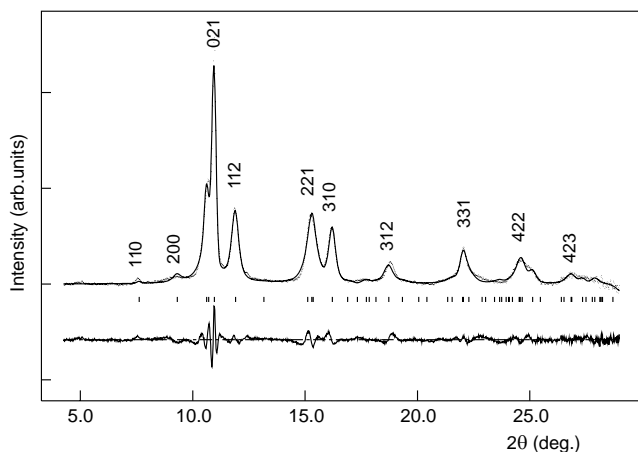


Figure 3. The Rietveld refinement of the diffraction pattern collected at 53.2 GPa. The dotted line shows the observed profile and the solid line shows the calculated profile. The tick marks below the profiles show the calculated peak positions and the difference between the observed and calculated profiles is indicated under the tick marks.

the high pressure phase. The highest pressure reached in this experiment was 53.2 GPa. The structural solution of this newly discovered phase has been carried out. From the integrated diffraction profiles, the high pressure patterns reveal an obvious evolution from the cubic structure. This progression can also be clearly observed from the two-dimensional data recorded on the image plate. Therefore, for the third phase, a structural distortion from the cubic NaCl structure is expected. Based on this information, we have performed the *ab initio* indexing of this high pressure structure.

In the pattern collected at 53.2 GPa, it was possible to measure the positions of ten reflections, including the very weak reflection at 7.5° . Using the indexing program DICVOL [14], an excellent fit to the data was found to be given by an orthorhombic unit cell with lattice parameters of $a = 4.86 \text{ \AA}$, $b = 5.02 \text{ \AA}$ and $c = 4.97 \text{ \AA}$. The pattern could then be indexed, and this revealed reflections with $h+k = \text{odd}$ in all (hkl) and $l = \text{odd}$ in $(h0l)$ to be systematically absent. The lattice symmetry is thus C-face centred. It is worth noting that only the very weak reflection (110) rules out two space groups, $C2cb$ and $Cmca$. The systematic absence conditions given above restrict possible space groups to $Cmcm$, $C2cm$ and $Cmc2_1$.

Full structural refinements have been carried out for all three possible space groups. The $Cmcm$, $C2cm$ and $Cmc2_1$ groups gave identical fit to all of our high pressure data collected at this phase. The highest-symmetry $Cmcm$ has been selected for further full structural analysis. The best fit to the $Cmcm$ structure, with R_{wp} factor = 0.0163, is shown in figure 3 with refined lattice parameters $a = 4.867(8) \text{ \AA}$, $b = 5.023(8) \text{ \AA}$ and $c = 4.980(3) \text{ \AA}$. The required systematic absence corresponds to the 4(c) position of $Cmcm$ ($0, y, 1/4; 0, -y, 3/4; 1/2, 1/2 + y, 1/4; 1/2, 1/2 - y, 3/4$) with $y(\text{Cu-In}) = 0.701(5)$ and $y(\text{Se}) = 0.159(6)$. The structure can be considered as a distortion of the NaCl structure. From figure 4, it can be seen that the $Cmcm$ structure becomes the

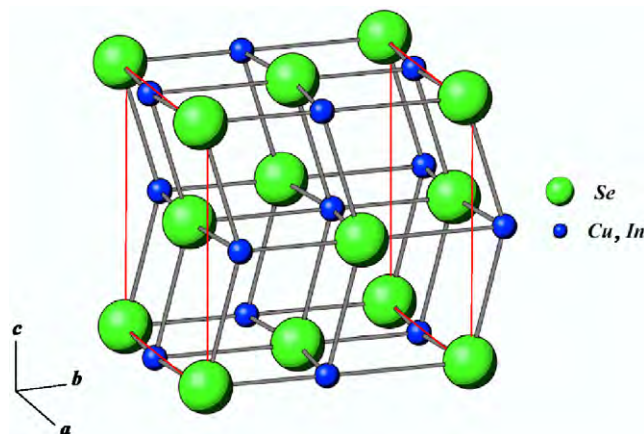


Figure 4. The crystal structure of the high pressure phase III of CuInSe_2 , which can be considered an orthorhombically distorted NaCl structure.

NaCl structure if lattice parameters are all equal, $y = 3/4$ and $1/4$. If $\Delta y \neq 0.5$, then there are displacement of alternate (001) planes in the [010] direction.

The refined lattice parameters of the high pressure cubic structure at 7.4 GPa is $a = 3.7205 \text{ \AA}$. The volume decrease (per formula unit), $\Delta V/V_0$, at the tetragonal–cubic transition is 11%. The unit cell of the orthorhombic $Cmcm$ structure immediately after the transition is $a = 4.897(5) \text{ \AA}$, $b = 5.091(5) \text{ \AA}$ and $c = 5.025(4) \text{ \AA}$, implying a further volume decrease of $\sim 1\%$, and hence the total volume change for the two transitions is 12%.

Under high pressure, the ionicity becomes greater as the atomic separation decreases. The ionicity causes significant changes in the properties of semiconductors [18]. A larger ionicity affects the Coulomb interaction between ions and also the energy of the fundamental gap in the electronic band structure. When the ionicity is large enough, the material becomes a metal. The increasing Coulomb interaction between ions causes an increase in the cohesive energy of the crystal which favours the high-symmetry structure of the increasing coordinate [19]. In the case of CuInSe_2 , its greater ionicity favours the $Cmcm$ structure containing eight-fold coordinated atoms and the rock-salt structure containing six-fold coordinated atoms rather than tetrahedral bonds in the chalcopyrite structure. The recovered phase is of zincblende-type, due to the residual disordered arrangement between the Cu and In atoms in the cubic phase. This was also observed by Tinoco *et al* [5].

4. Conclusions

In conclusion, our studies have concentrated on high pressure structures of the ternary-compound semiconductor, CuInSe_2 . This is the first time that this material has been measured under such a high pressure. A new high pressure structure has been observed and all the tentative structure solutions have been tested. We conclude that there is an orthorhombic structure with space group $Cmcm$, based on a weak (110) reflection. Without this information, only available through a

highly sensitive area detector, the structure solution would not be fully determined. The observed structural phase transition of CuInSe₂ from the NaCl-like to *Cmcm* at the higher pressure is similar to some of their analogue binary III–V and II–VI groups, for example InP, InAs, ZnSe, CdS, CdSe, HgSe and HgTe [15, 16]. A similar transition sequence has also been reported in other ternary compounds with I–III–VI₂ and II–IV–V₂ chalcopyrite structures [17]. A fact that supports this observation is the tetrahedral bonding of these compounds at ambient pressure, for which the cohesive energy favours the high-symmetry structure of increasing coordination to the rock-salt and *Cmcm* structures in binary III–V and II–VI semiconductors and ternaries such as CuInSe₂.

Acknowledgments

We thank Roberts M A of the SRS for assistance in performing the diffraction experiments. We would also like to express our thanks to our colleagues Falconi S and Lundegard L F for their assistance with some of the data collection. This work was supported by the Thai Government Stimulus Package2 (TKK2555), under the Project for Establishment of Comprehensive Centre for Innovative Food Health Products and Agriculture, Research Funds from the Faculty of Science, Chulalongkorn University, the Asahi Glass Foundation and Thailand Research Fund contract number MRG4980031 and DBG5280002. The synchrotron powder diffraction facilities were provided by Daresbury Laboratory. TB acknowledge research grant supported by National Research Council of Thailand.

References

- [1] Alonso M I, Wakita K, Pascual J, Garriga M and Yamamoto N 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075203
- [2] Parlak C and Reyigüt R 2002 *Phys. Rev. B* **66** 165201
- [3] Lange P, Neff H, Fearheiley M and Bachmann K J 1985 *Phys. Rev. B* **31** 4074
- [4] Rincón C and Bellabarba C 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7160
- [5] Tinoco T, Pollian A, Gómez D and Itié J P 1996 *Phys. Status Solidi b* **198** 433
- [6] González J and Rincón C 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 2031
- [7] Shock H W 1996 *Appl. Surf. Sci.* **92** 606
- [8] Mullan C A, Kiely C J, Casey S M, Imanieh M, Yakushav M V and Thomlinson R D 1997 *J. Cryst. Growth* **171** 415
- [9] Chatraphorn S, Yoodee K, Songpongs P, Chityuttakan C, Sayavong K, Wongmanerod S and Holtz P O 1998 *Japan. J. Appl. Phys.* **37** L269
- [10] Nelmes R J and McMahon M I 1994 *J. Synchrotron Radiat.* **1** 69
- [11] Adams D M 2001 *Diacell Products* 54 Ash Tree Road, Leicester, UK
- [12] Mao H K, Bell P M, Shaner J W and Steinberg D J 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 3279
- [13] Larson A C and Von Dreele R B 2000 General structure analysis system (GSAS) *Los Alamos National Laboratory Report LAUR* 860748
- [14] Louër D and Vargas R 1982 *J. Appl. Crystallogr.* **15** 542
- [15] Nelmes R J and McMahon M I 1996 *Semicond. Semimetals* **54** 112
- [16] McMahon M I and Nelmes R J 1996 *Phys. Status Solidi b* **198** 389
- [17] Mori Y and Takarae K 2001 *Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century* vol 1 (Tokyo: Institute of Pure and Applied Physics) p 175
- [18] Al-Douri Y and Aourag H 2002 *Physica B* **324** 173
- [19] Chelikowsky J R and Burdett J K 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 961

High pressure structural studies of AgInTe_2

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

2010 J. Phys.: Conf. Ser. 215 012008

(<http://iopscience.iop.org/1742-6596/215/1/012008>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 130.238.7.43

The article was downloaded on 14/05/2010 at 01:55

Please note that [terms and conditions apply](#).

High Pressure Structural Studies of AgInTe_2

T Bovornratanaraks¹, K Kotmool², K Yoodee¹, M I McMahan³, D Ruffolo⁴

¹ Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand/ ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Ratchathewi, Bangkok, 10400, Thailand

² Department of Physics, Mahidol Wittayanusorn School, 73170, Thailand

³ SUPA, School of Physics and Astronomy, and Centre for Science at Extreme Conditions, University of Edinburgh, Mayfield Road, Edinburgh, EH9 3JZ, U.K.

⁴ Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok, 10400, Thailand/ / ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Ratchathewi, Bangkok, 10400, Thailand

E-mail: thiti.b@chula.ac.th

Abstract. The structural phase transformations in the chalcopyrite semiconductor AgInTe_2 have been studied up to 10 GPa on both pressure increase and decrease. The experiments were conducted using angle-dispersive X-ray diffraction with synchrotron radiation and an image plate. The diffraction patterns of AgInTe_2 at ambient pressure reveal two coexisting phases: the first has the chalcopyrite structure while the second has a zincblende-like structure. On pressure increase both phases transformed at 3-4 GPa to a cation-disordered orthorhombic structure with spacegroup *Cmcm*. On pressure decrease, the chalcopyrite phase started to reappear at 0.55 GPa, and the *Cmcm* phase disappeared completely at ambient pressure.

1. Introduction

The I-III-VI₂ ternary semiconductors have recently received considerable attention due to their applications in many optoelectronic devices such as solar cells, non-linear optical device and detectors [1-2]. The ambient-pressure structure of these compounds is that of chalcopyrite (s.g. I-42d), a doubled zincblende structure which has two distortion parameters that arise due to the difference interactions between the I-VI and III-VI components of the structure. AgInTe_2 one member of this I-III-VI₂ group, has been studied under high pressure and temperature and has been reported to have a first-order structural phase transition from chalcopyrite structure to a cation-disorder NaCl-like structure [3-5]. However, our angle-dispersive powder diffraction data reveal a small asymmetric peak shape in all diffraction profiles, and re-investigation on the structure solutions have been carried out in order to fully indentify the high-pressure structure.

2. Experiment

A single crystal of AgInTe_2 was prepared by Bridgman method and was ground to a fine powder for the angle-dispersive X-ray diffraction study. High pressure was generated using a diamond anvil cell

(DAC) equipped with a tungsten gasket, and with a 4:1 methanol:ethanol mixture as the pressure transmitting medium. The ruby fluorescence method was used to determine the pressure. The diffraction data were collected at the Daresbury Synchrotron Radiation Source (SRS), UK, with wavelength of 0.46540 and 0.44397 Å and an image plate area detector.

3. Results and Discussion

3.1. Ambient Structure

The ambient-pressure diffraction pattern of AgInTe₂ is shown in the Figure 1. Using the Rietveld refinement technique with GSAS [6], the sample was found to have the chalcopyrite structure with lattice constants $a = 6.39(6)$ and $c = 12.61(5)$ Å. However, several peaks are unindexed by the chalcopyrite structure, as identified by crosses (+) in Fig. 1. These peaks were successfully assigned to a zincblende-like structure, previously reported to be metastable in AgInTe₂ at ambient condition [7].

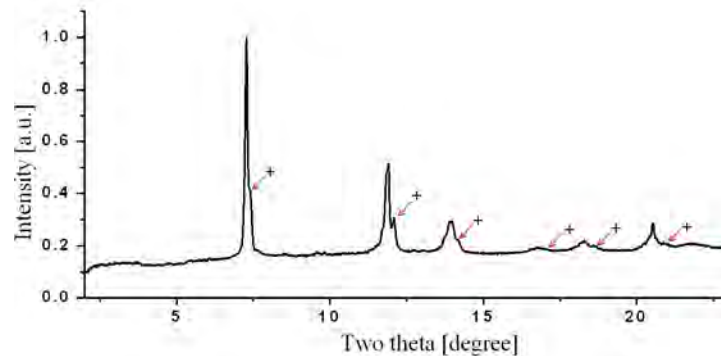


Figure 1 : The X-ray diffraction profiles of AgInTe₂ at ambient pressure.

3.2. The High Pressure Structure

The first-order phase transition of AgInTe₂ was identified from the X-ray diffraction profiles shown in Figure 2. From ambient pressure up to 2.8 GPa, the diffraction peaks shifted to the higher two theta side but shapes and relative positions remained unchanged. No phase transition thus occurs over this pressure range. However, at 4.1 GPa, the diffraction peaks of the zincblende phase disappeared and new peaks are emerged. At 6.2 GPa, the chalcopyrite phase also transformed to the same high-pressure phase. The experimental results suggest a transition pressure around 3 to 4 GPa, from the both of the ambient phases to the high-pressure phase.

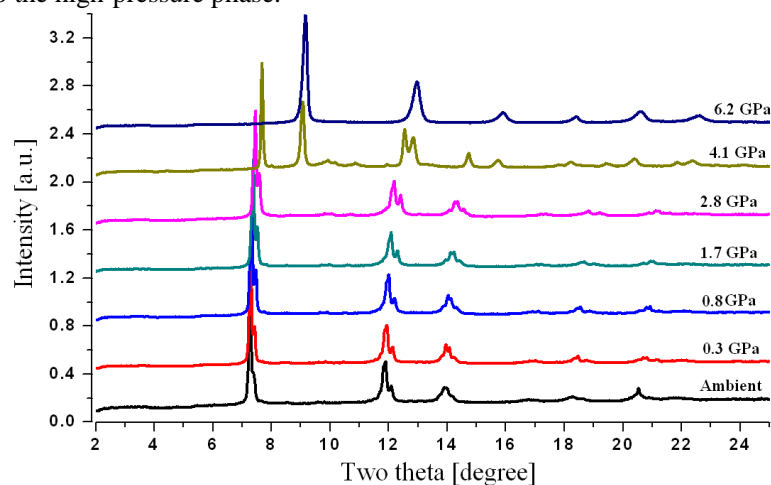


Figure 2 : The X-ray diffraction profiles of AgInTe₂ from ambient to 6.2 GPa.

Indexing of the high-pressure phase using DICVOL04 [8], suggested an NaCl-like structure, in agreement with previous reports. However, comparison of the high-pressure phase diffraction pattern with the that calculated from a best-fitting cation-disordered NaCl-like structure and a best-fitting cation-disordered *Cmcm* phase (Figure 3) showed that the data are more consistent with the *Cmcm* structure. At 6.2 GPa, the refined structure of NaCl structure give a lattice parameter of $a = 5.87(0) \text{ \AA}$ with the agreement factors $R_{wp} = 4.37 \%$ and $R_p = 3.14 \%$. For the *Cmcm* structure at the same pressure, the atomic coordinates are $v = 0.75$ for Ag or In and $v = 0.25$ for Te, with refined lattice parameters $a=5.80(8)$, $b=5.79(8)$, and $c=5.87(1) \text{ \AA}$. The agreement factors are $R_{wp} = 3.45 \%$ and $R_p = 2.62 \%$. The *Cmcm* phase remains stable up to 10.25 GPa. The compressibility is shown in Figure 4, and, using a second order Birch-Murnaghan equation of state, the bulk modulus of the chalcopyrite and *Cmcm* phases are 34.01 and 57.51 GPa, respectively.

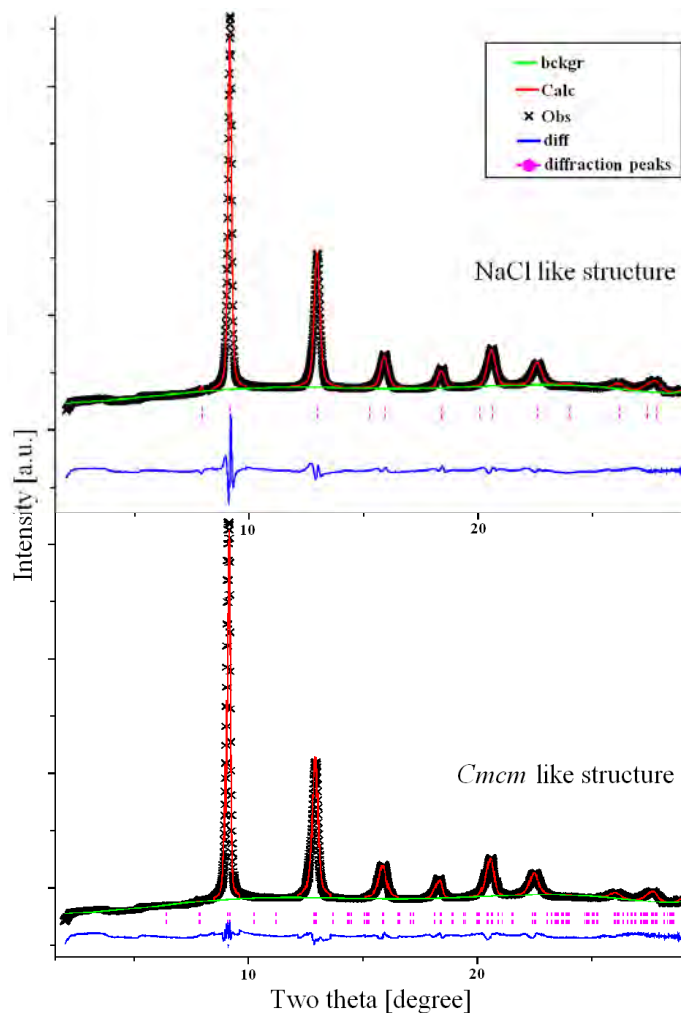


Figure 3 : Comparison of the refinements between the NaCl-like structure and the *Cmcm* structure at 6.2 GPa. The tick marks show calculated peak positions and the blue like show the differences between calculated and observed profiles.

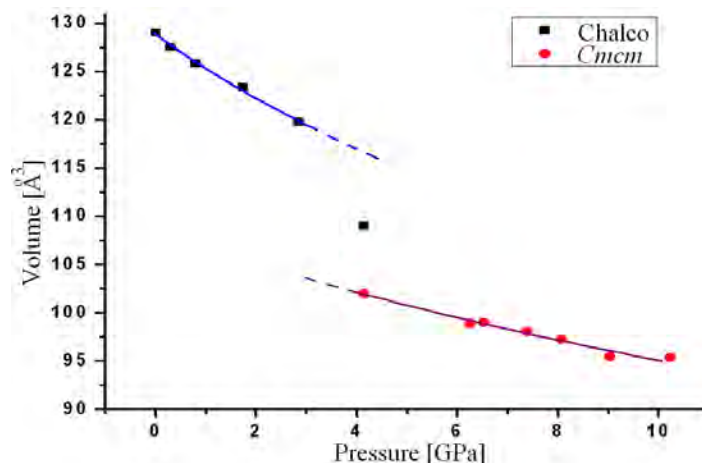


Figure 4 : The pressure-volume diagram of AgInTe_2 under high pressure.

On pressure decrease from 10 GPa, the *Cmcn* phase existed down to the ambient pressure but vanished with time. The ambient-pressure profiles only reveal a chalcopyrite structure. The pure chalcopyrite diffraction pattern appeared around 0.55 GPa, where the refined lattice constants of $a=6.39(6)$ and $c=12.44(1)$ Å, were slightly different to those observed on increasing pressure.

4. Conclusion

We have used ADXRD techniques to investigate the crystal structures and phase transitions in AgInTe_2 at high pressure. The first structural phase transition occurred around 3 to 4 GPa from two ambient structures, chalcopyrite and a metastable zincblende-like structure, to an *Cmcn* structure. The atomic positions of *Cmcn* structure correspond to an NaCl-like structure, as reported in previous studies. On pressure decrease, the reverse transition from the *Cmcn* phase to chalcopyrite occurred at a lower pressure than on increasing pressure, and the lattice parameters of the chalcopyrite were slightly different to those observed on pressure increase.

5. Acknowledgement

The authors would like to express their gratitude to the Thailand for National Research Council of Thailand (NRCT). We would also like to express our thank C. Hejny for assistance with the data collection. The synchrotron radiation facilities are provided by the Daresbury Synchrotron Radiation Source (SRS), UK. T.B acknowledges the financial support from Asahi Glass Foundation, National Research Council of Thailand and the Thailand Research Fund contract number 4980031.

References

- [1] H. Hann, G Frank, W. Klingler, A. Meyer and G. Storger, *Z. anorg. Chem.* **271**, 153 (1953).
- [2] R. Shuka, P. Khurana, and K.K. Srivastara, *J. Mater. Sci.* **3**, 132 (1992).
- [3] A. Jayaraman, P.D. Dernier, H.M. Kasper, and R.G. Maines, *High-Temp. High-Pressures.* **9**, 97 (1977).
- [4] K.J. Range, G. Engert, J. Engels, and A. Weiss *Naturforsch. b* **24**, 1008 (1968).
- [5] K.J. Range, and G. Engert, *Sol. State Comm.* **7**, 1749 (1969).
- [6] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 2000.
- [7] K.J. Range, G. Engert, et al. *Naturforsch. b* **24**, 813 (1969).
- [8] Desgreniers S. and K. Lagarec. *J. Appl. Cryst.* **31**, 109 (1998).

Mechanical instabilities and evidence of a medium-range ordered phase in high pressure Strontium using first-principles calculations

P. Srepusharawoot,¹ W. Luo,² T. Bovornratanaraks,^{3,4} R. Ahuja,^{2,5} and U. Pinsook^{3,4}

¹*Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, 40002, Khon Kaen, Thailand*

²*Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Box 516, SE-751 20 Uppsala, Sweden*

³*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand*

⁴*ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya road, 10400, Bangkok, Thailand*

⁵*Applied Materials Physics, Department of Materials and Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden*

(Dated: January 21, 2011)

We provided the first theoretical evidence for a medium-range ordered phase in high pressure Strontium from the first-principles calculations. At the absolute zero temperature, the enthalpy-pressure relation shows that the bcc and hcp are energetically more favorable than the other experimentally observed phases between 24-27 GPa. In the present work, we concentrate on the bcc phase because we found a link to a medium-range ordered phase. Our results reveal that the bcc phonon dispersion at the N and H points starts softening at around 24.1 GPa. The *ab initio* molecular dynamics at 300 K and 27 GPa showed that the bcc is quickly transformed into a lower energy structure with R3c symmetry. The R3c unit cell looks similar to a hexagonal structure, but with distorted basis. The simulated diffraction patterns showed that the R3c structure has only a single major peak at low angle. The R3c peak locates near the first peak of the bcc structure. This is the evidence of the so-called medium-range ordered phase. This structure is a strong candidate for the unsolved S-phase reported by experiments.

PACS numbers: 64.30.Ef, 71.15.Mb, 81.40.Vw

The X-ray diffraction experiments on Sr under high pressure have been carried out in order to reveal its richness in structural phase transitions. According to the experiments, it has fcc (Fm $\bar{3}$ m) structure at ambient pressure, and then transforms into bcc (Im $\bar{3}$ m) at 3.5 GPa, β -tin (I4 $_1$ /amd) at 26 GPa, Sr-IV (Ia) at 35 GPa and Sr-V (I4/mcm) at 46 GPa.¹⁻⁵ The fcc \rightarrow bcc transition is occurred via reversed Bain path.⁶ The bcc \rightarrow β -tin transition was proposed to be a reconstructive phase transition.⁷ Furthermore, the β -tin, Sr-IV and Sr-V share some common substructures, and Sr-V is prescribed as an unachieved hcp structure from incomplete Burger mechanism.⁷

However, there is an unsolved structure reported as an S-phase, discovered by Bovornratanaraks *et al.*⁵. It was observed as a coexisted phase during the bcc \rightarrow β -tin transition in the X-ray diffraction experiments in which the diffraction pattern composed of spotty lines and smooth lines on the Debye-Scherrer rings. The spotty lines are from the crystallographic nature of the material. The smooth lines would come from large number of equivalent planes oriented perfectly random in space. In addition, these smooth lines appeared in the low angles, i.e. $\theta \approx 9.57^\circ$ in $\lambda = 0.4654 \text{ \AA}$. This reflects the medium-range order of the structure, i.e. in the order of few angstroms. The corresponding phase of these smooth lines has been assigned to the S-phase, but the actual structure has been unsolved. A similar smooth lines have been found recently in a glass phase of some alloys under high pressure.⁸ Furthermore, the glass phase shares statistical similarities with the melting phase. There was

some evidence of room temperature melting under high pressure of some alkaline metals, such as sodium⁹.

From first-principles calculations, several studies have been considered for high pressure phases in Sr.^{6,10-14} Recent calculations¹⁴ showed that the predicted trend is fcc \rightarrow bcc \rightarrow Sr-IV. This discrepancy between calculations and experiments urges us to do more of the in-detail studies. Moreover, the previous studies considered only the enthalpy-pressure (H-P) relationship of various phases except Sr-V phase at absolute zero temperature.

The main aim of this research is as follows; 1. We suggested a possible candidate for the S-phase, found in the experiments.⁵ 2. We proposed a mechanism of how S-phase coexists with other high pressure phases. 3. We attempted to give a clue on how to construct the high pressure phases of Sr.

In this work, we calculated the H-P curve of many possible structures of Sr including the incommensurate Sr-V phase, and compared with reported theoretical results¹⁴ of fcc, bcc, beta-tin, and Sr-IV. The H-P curve is calculated by the density functional theory and the projector augmented wave (PAW) method^{15,16}, as implemented in Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)^{17,18}. Under the PAW approach, we treated 4s, 4p and 5s as valence states. The exchange-correlation potential was derived from Perdew-Wang (PW91) generalized-gradient approximation (GGA) functional.¹⁹ A plane wave cutoff energy of 500 eV is employed. The irreducible Brillouin zone was sampled using Monkhorst-Pack scheme²⁰, with $9 \times 9 \times 1$ **k**-points for Sr-V and $9 \times 9 \times 9$ **k**-points for the other structures.

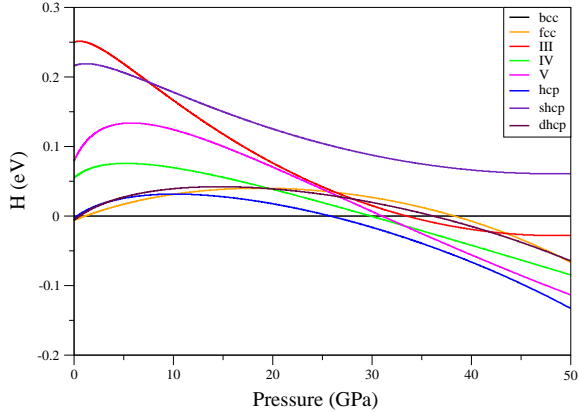


FIG. 1: Enthalpy-pressure relation of several possible phases from *ab initio* calculations. The bcc enthalpy was used as a reference.

The Sr-V supercell has 110 atoms with 14 guest and 10 host unit cells with I4/mcm symmetry. A similar *ab initio* method has been used to calculate the incommensurate phases in Ba-IV²¹ and Sc-II^{22,23}, and gave a good description on their structural phase transitions. The incommensurate ratio (γ) in the c-axis is 1.4 compared with 1.4041 from experiments.⁴ The Wyckoff parameter of $\gamma=1.4041$ is $8h(x, x+0.5, 0)$, $x=0.14602$, taken from the experiment at 56 GPa.⁴ At this pressure, the experimental lattice parameters for host structure are $a_h=6.9582 \text{ \AA}$ and $c_h=3.9592 \text{ \AA}$, and the lattice parameter for guest structure are $a_g=6.9613 \text{ \AA}$ and $c_g=2.8201 \text{ \AA}$.

Geometry optimization was carried out within the Conjugate-Gradient algorithm and the force acting on each ion was calculated via the Hellmann-Feynman theorem. The equation of states (EOS) was obtained by fitting the total energy of the optimized structure of several different volumes to the third order Birch-Murnaghan EOS. The H-P relation of all studied phases is shown in Figure 1.

From Figure 1, we plotted the H-P relation of fcc, bcc, Sr-III (β -tin), Sr-IV, Sr-V compared with hcp, shcp and dhcp phases. Moreover, we also looked at the bct and bco structures. Our results reveal that the predicted trend is $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc} \rightarrow \text{hcp}$. There are several remarkable points; the bcc has the lowest enthalpy upto 25GPa. The next lowest-enthalpy structure is the hcp. Thus the H-P relation suggests that the $\text{bcc} \rightarrow \text{hcp}$ transition pressure is around 25GPa. The hcp has energy closed to the fcc at low pressure. This low-pressure behavior of the hcp was seen also in a full potential linear augmented plane wave (FPLAPW) study¹³. The key point here is that the zero kelvin temperature calculations cannot reproduce the experimental phase diagram. This gave us a clue that only absolute zero temperature calculations give inadequate description to the high pressure phase of Sr.

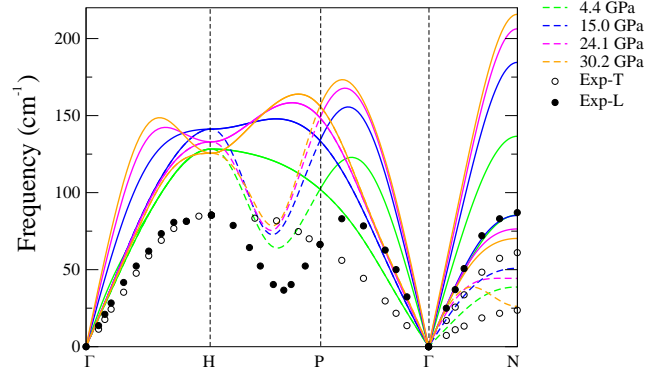


FIG. 2: bcc phonon dispersion at various pressures. At the N and H points, the phonons start softening at 24.1 GPa. The results are compared with the available experimental data at 930K.²⁴

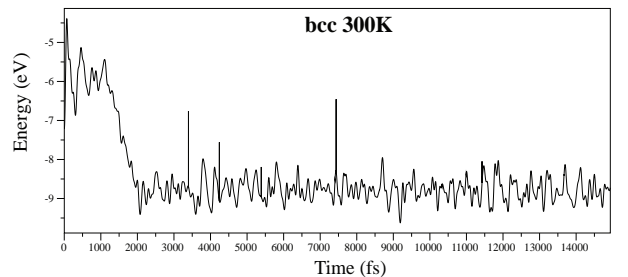


FIG. 3: The AIMD time evolution of the bcc structure. The bcc is stable for 1 ps before undergoing a phase transition to a lower energy phase.

Next, the dynamic contribution are considered. It has been showed that alkali and alkaline-earth metals exhibit severe mechanical instabilities²⁵⁻²⁸, i.e. phonon instabilities and elastic softening, which lead to structural phase transitions. Therefore, in order to give more insight into the discrepancy between the calculated phase sequence and the experiments, the mechanical analysis in terms of phonons and molecular dynamics has done extensively in the bcc structure in the pressure range where the discrepancy emerges. Moreover, we believed that the bcc phase might be able to link to the S-phase when time is evolved.

The phonon dispersion curve was calculated using linear response theory via Quantum Espresso code²⁹. The linear response theory gives us the phase stability in the harmonic regime. The calculated phonon dispersion relation compared with the available experimental data at 930K²⁴ of bcc phase is shown in Figure 2. There was a low temperature measurement of the bcc phonons³⁰ as well but data points were unavailable. The phonon hardening under pressure can be obviously observed and it can

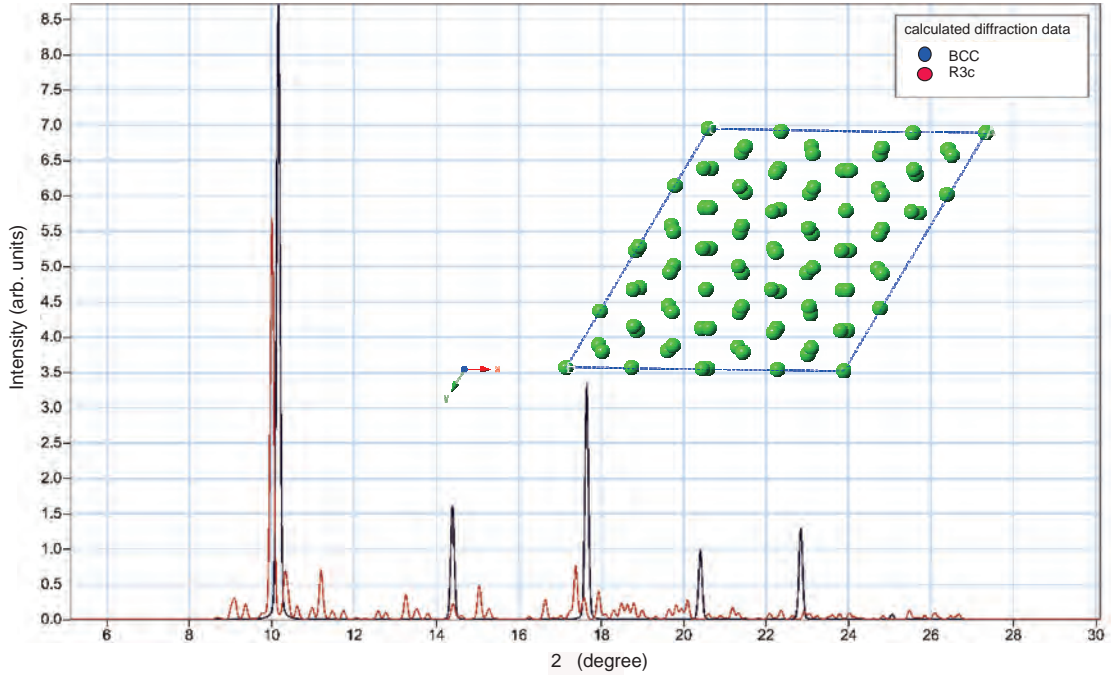


FIG. 4: (A) The typical configuration of the R3c structure. (B) the simulated X-ray diffraction of the R3c structure (black) compared with the bcc structure at 27 GPa (red).

be seen also in the studies of alkaline metals.^{27,28} According to Figure 2, we found that the calculated bcc phonons are stable at low pressure. At around 24.1 GPa, phonons at the N and H-points start softening. It was shown before that the softening of the N-point phonons leads to a bcc-hcp phase transition in zirconium³¹. However, the H-point phonons are also softening a little. According to the H-P relation and the phonon calculations, there is a strong tendency that the bcc Sr would transform into the hcp or other lower symmetry structures. Then, we used AIMD simulations to clarify this point.

At the final stage, we consider full dynamics of the system, using AIMD simulations.^{17,18} This is because Strontium, in particular, was shown to exhibit anomalously anharmonic effects.²⁵ Underestimating anharmonicity in the dynamical contribution results in incorrect P-T phase boundary in the fcc→bcc phase transition in Sr.³² It is indicated that the full dynamics can be responsible for the discrepancy between the previous theoretical prediction and experimental phase diagram.

The AIMD was performed using NVT ensembles, periodic boundary condition and Gamma-point sampling. The same method was used in the study of Na melting under high pressure.⁹ The bcc supercell contained 64 atoms of Sr. The fully relaxed structures at 27 GPa were used as an initial configuration. This pressure is just beyond the stability region of the bcc phonons. The integration timestep was 1 fs and it was integrated upto 15 ps. Temperature was set at 300 K and regulated by the

velocity rescaling every time step. The time evolution of the bcc supercell were shown in Figure 3.

According to Figure 3, we found that the bcc structure is stable for 1 ps only. Then it undergoes a phase transition to a lower energy structure, i.e. the energy difference compared with the bcc is about -0.05 eV/atom. From the symmetry determination of the final structure obtained from the AIMD, we found that the transforming phase belongs to R3c space group. The structural parameters of this structure are $a = b = 21.3470 \text{ \AA}$ and $c = 6.2436 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, and $\gamma = 120^\circ$, as shown in Figure 4 (a). The positions of Sr atoms are as follows: Sr1=(-0.164,-0.570,0.316), Sr2=(0.169,-0.402,-0.698), Sr3=(0.003,-0.490,-0.309), Sr4=(-0.402,-0.328,-0.042), Sr5=(0.236,-0.002,-0.206), and Sr6=(0,0,-0.681). From our symmetry analysis, it can be seen that this structure is a hexagonal lattice with distorted basis. Then, we calculate the diffraction pattern with $\lambda = 0.4654 \text{ \AA}$. The results were shown in Figure 4 (B), compared with the bcc structure (red curve). The first peak of the bcc is at 10.17° . The R3c structure has only one major peak at 10.01° , which corresponding to orderness of a range of a few angstrom. As mentioned earlier, the experimental diffraction pattern consisted of very smooth lines at 9.57° in Debye-Scherrer rings. This should be corresponding to a phase with some limited degree of orderness. This feature can be fitted with the R3c structure from AIMD, except the position of the diffraction peak which is 0.44° higher than the experimental values.

From our findings, we can suggest phase coexistence scenario where 1) the bcc is mechanically unstable and transformed into the distorted hexagonal structure, with R3c symmetry. 2) We found from the H-P relation that the hcp is energetically favorable. It could be a suggestion for further studied of other hcp-like structures. Furthermore, the Sr-III, Sr-IV and Sr-V structures were believed to be a result of incomplete Burger mechanism.⁷ There must be a link between the hcp and high pressure phases of Sr. 3) We also showed that the full dynamics of Sr is significant in correctly describing high pressure phase transitions. In order to correctly reproducing the high pressure phase diagram, the full dynamics must be fully taken into the account.

Acknowledgments

The authors would like to express their gratitude to H.K. Mao for his valuable discussion on the glass phase

during the EHPRG-48 conference. P.S. and U.P. would like to thank A.Phusittrakool for bringing this problem into their attention. R.A. and U.P. were supported by VR-SIDA during the research in Sweden. T.B. and U.P. would like to express their gratitude to the national research council of Thailand (NRCT) and A1B1 funding from Faculty of Science, Chulalongkorn university. T.B. acknowledges the financial support from Asahi Glass Foundation and Thailand Research Fund contract number DBG5280002, and would like to acknowledge ICTP also for funding through associateship scheme.

-
- ¹ H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett. A **100**, 191 (1984).
² M. Winzenick and W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B **53**, 2151 (1996).
³ D. R. Allan, R. J. Nelmes, M. I. McMahon, S. A. Belmonte, and T. Bovornratanaraks, Rev. High Pressure Sci. Technol. **7**, 236 (1998).
⁴ M. I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte, and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B **61**, 3135 (2000).
⁵ T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonte, M. I. McMahon, and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B **73**, 144112 (2006).
⁶ V. L. Sliwk, P. Mohn, K. Schwarz, and P. Blaha, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 799 (1996).
⁷ H. Katzke and P. Tolédano, Phys. Rev. B **75**, 174103 (2007).
⁸ Q. S. Zeng, Y. Ding, W. L. Mao, W. Luo, A. Blomqvist, R. Ahuja, W. Yang, J. Shu, S. V. Sinogeikin, Y. Meng, et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A **106**, 2515 (2009).
⁹ L. Koci, R. Ahuja, L. Vitos, and U. Pinsook, Phys. Rev. B **77**, 132101 (2008).
¹⁰ H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. **49**, 1768 (1982).
¹¹ R. H. Mutlu, Phys. Rev. B **54**, 16321 (1996).
¹² R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **58**, 8152 (1998).
¹³ F. Jona and P. M. Marcus, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 4623 (2006).
¹⁴ A. Phusittrakool, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Phys. Rev. B **77**, 174118 (2008).
¹⁵ P. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
¹⁶ G. Kresse and J. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
¹⁷ G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
¹⁸ G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
¹⁹ J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
²⁰ H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
²¹ S. K. Reed and G. J. Ackland, Phys. Rev. Lett. **84**, 5580 (2000).
²² A. Ormeci, K. Koepernik, and H. Rosner, Phys. Rev. B **74**, 104119 (2006).
²³ S. Arapan, N. V. Skorodumova, and R. Ahuja, Phys. Rev. Lett. **102**, 085701 (2009).
²⁴ J. Mizuki and C. Stassis, Phys. Rev. B **32**, 8372 (1985).
²⁵ V. G. Vaks, G. D. Samolyuk, and A. Y. Trefilov, Phys. Lett. A **127**, 37 (1988).
²⁶ V. G. Vaks, M. I. Katsnelson, A. I. Likhtenstein, G. V. Peschanskikh, and A. V. Trefilov, J. Phys.:condens. Matter **3**, 1409 (1991).
²⁷ Y. Xie, J. S. Tse, T. Cui, A. R. Oganov, Z. He, Y. M. Ma, and G. Zou, Phys. Rev. B **75**, 064102 (2007).
²⁸ Y. Xie, Y. M. Ma, T. Cui, Y. Li, J. Qiu, and G. T. Zou, New J. Phys. **10**, 063022 (2008).
²⁹ P. Giannozzi *et al.* <http://www.quantum-espresso.org>.
³⁰ U. Buchenau, M. Heiroth, H. R. Schober, J. Evers, and G. Oehlinger, Phys. Rev. B **30**, 3502 (1984).
³¹ U. Pinsook and G. J. Ackland, Phys. Rev. B **59**, 13642 (1999).
³² J. A. Moriarty, Phys. Rev. B **8**, 1338 (1973).