

รายงานฉบับสมบูรณ์
แผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง
Materials under extreme conditions

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์
รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
24 กุมภาพันธ์ 2553

รายงานฉบับสมบูรณ์
แผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง
Materials under extreme conditions

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์
รองศาสตราจารย์ ดร.อุดมศิลป์ ปิ่นสุข

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
24 กุมภาพันธ์ 2553

บทสรุปผู้บริหารของแผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง

การทดลองทางฟิสิกส์เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุ โดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์อันได้แก่อุณหภูมิ และความดันเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสาขาวิชามาเป็นเวลานานแล้ว ขณะที่การทดลองส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญ เนื่องจากเทคโนโลยีในการควบคุมอุณหภูมินี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง อย่างไรก็ตามในระยะสิบปีที่ผ่านมาการทดลองทางด้านความดันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูง ภายใต้สภาวะความดันสูงผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลึก การศึกษาโครงสร้างทางผลึกวิทยาของวัสดุภายใต้สภาวะความดันสูงจึงเป็นกระบวนการสำคัญอันจะนำไปสู่ความเข้าใจฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะความดันสูง เช่น การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแถบพลังงานและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลำดับชั้นต่างๆอันเป็นผลเนื่องมาจากความดัน การศึกษาโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงสมบัติภายใต้ความดันสูงนี้ไม่เพียงแต่เป็นที่สนใจในวงการฟิสิกส์ แต่ยังเป็นงานวิจัยหลักสาขาหนึ่งของงานวิจัยทางด้านธรณีวิทยา และ ธรณีฟิสิกส์ โครงการวิจัยนี้ต้องการสร้างรากฐานงานวิจัยทางด้านความดันสูงในประเทศไทยโดยมุ่งเน้นที่การนำเทคโนโลยีทางด้านนี้มาศึกษาโครงสร้างของโลหะและสารกึ่งตัวนำ แผนงานวิจัยนี้แบ่งเป็นสองส่วนหลักคือ ในส่วนของโครงการทดลองและส่วนที่ทำการศึกษาโดยใช้การคำนวณเชิงทฤษฎี สำหรับในส่วนของการทดลองนั้นจะมีการพัฒนา Diamond Anvil Cell (DAC) ขึ้นและทำการพัฒนาระบบการวัดความดันโดยเทคนิคทางแสงเพิ่มเติมโดยให้สามารถทำการสร้างสภาวะความดันสูงสำหรับสารตัวอย่างและมีการเก็บข้อมูลที่สภาวะความดันสูงภายในห้องปฏิบัติการได้ ในขณะเดียวกันก็ทำการการศึกษาในเชิงคำนวณทางทฤษฎีและรายงานฉบับนี้ได้นำเสนอความก้าวหน้าในการทำวิจัยทั้งสองโครงการ

โครงการวิจัยภายใต้แผนงานวิจัยทั้งสองโครงการสามารถดำเนินการได้ตามเป้าหมายในปีแรก โดยในโครงการวิจัยโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะรุนแรงนั้นผู้วิจัยได้ดำเนินการพัฒนาระบบแสงและอุปกรณ์เพิ่มความดันโดยใช้แสงเลเซอร์ในย่านฟ้าและทำปรับเปลี่ยนแก้ค่าการวัดใหม่ทั้งหมดเพื่อให้การวิจัยสามารถทำการวัดความดันในช่วงสูงกว่า 25 GPa ได้เนื่องจากแต่เดิมการใช้แสงเลเซอร์ในย่านสีเขียวไม่สามารถวัดความดันในช่วง 20 - 40 GPa ได้อย่างแม่นยำ ผลการพัฒนาเทคนิคเป็นไปตามที่ต้องการ สามารถดำเนินการทดลองได้เป็นอย่างดี และได้ดำเนินการศึกษาสารกึ่งตัวนำในกลุ่มเทอเนอริย์แล้วเสร็จตามที่ตั้งเป้าไว้ทุกประการและผลการวิจัยกำลังอยู่ในระหว่างการเตรียมบทความเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติต่อไป

สำหรับโครงการวิจัยการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะรุนแรงนั้นได้เลือกดำเนินการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของธาตุโลหะสตรอนเทียม (Sr) เนื่องจากเป็นสารที่กลุ่มวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรงมีความเชี่ยวชาญสูงมากเป็นพิเศษ เนื่องจากโครงสร้างที่ได้รับการตีพิมพ์ในอดีตที่ผ่านมาจำนวน 3 โครงสร้างเป็นผลงานของคณะผู้วิจัยเอง

จากทั้งหมดจำนวน 5 โครงสร้างที่มีการรายงาน ซึ่งในโครงสร้างของ Sr-V นั้นเป็นโครงสร้างที่ได้รับความนิยมมากและคาดว่าเป็นโครงสร้างที่น่าจะเกิดขึ้นได้ในธาตุเป็นจำนวนมาก ปัจจุบันโดยการสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติในการจัดซื้อครุภัณฑ์เพื่อการคำนวณขั้นสูง ทำให้กลุ่มวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรงสามารถทำการคำนวณเชิงทฤษฎีเพื่อทำนายสมบัติทางฟิสิกส์และเสถียรภาพของวัสดุภายใต้สภาวะความดันสูงได้ ผลการวิจัยการคำนวณโครงสร้างและสมบัติของ Sr ภายใต้ความดันสูงได้ผลเป็นที่น่าพอใจมากและได้ทำให้เกิดความร่วมมือในการทำวิจัยกับนักวิจัยจาก Cavendish Laboratory มหาวิทยาลัย Cambridge ประเทศสหราชอาณาจักร โดยเพิ่มประเด็นการศึกษาจากเดิมที่ตั้งเป้าไว้เพื่อการศึกษาโครงสร้างที่มีการค้นพบแล้วไปสู่การทำนายโครงสร้างที่น่าจะมีเสถียรภาพดีภายใต้สภาวะความดันสูงแต่ยังไม่มีการค้นพบโดยการทดลอง ปัจจุบันผลการวิจัยอยู่ในระหว่างการดำเนินการเตรียมบทความเพื่อส่งตีพิมพ์

กล่าวโดยสรุปแล้วภาพรวมของแผนงานวิจัยวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงสามารถดำเนินการได้ตามเป้าหมายโดยใช้เวลามากกว่าที่ตั้งไว้บ้างเนื่องจากการจัดซื้อครุภัณฑ์ไม่สามารถดำเนินการได้ทันในไตรมาสแรก อย่างไรก็ตามเนื่องจากแผนงานวิจัยนี้เป็นแผนงานวิจัยต่อเนื่องสองปี และจากผลการวิจัยที่ได้ดำเนินการแล้วเสร็จทำให้คณะผู้วิจัยมั่นใจว่าจะสามารถมีบทความตีพิมพ์ได้อย่างน้อย 4 บทความในปีที่สองนี้อย่างแน่นอน

เลขหมู่

เลขทะเบียน 014678

วัน, เดือน, ปี 27 ส.ค. 53

โครงการวิจัยโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะรุนแรง
Metals and Semiconductors under extreme conditions

บทที่ 1 บทนำ

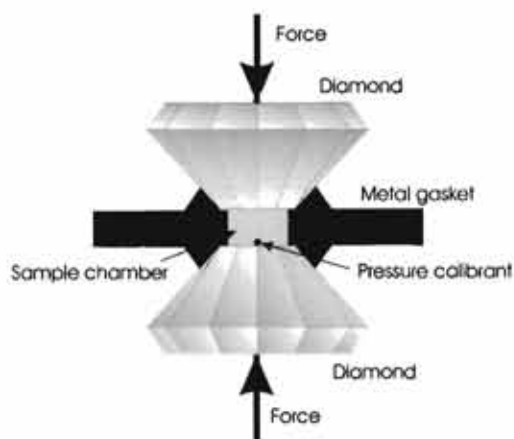
สำหรับงานวิจัยทางการทดลองภายใต้ความดันสูงนั้นเทคนิคในการทดลองเป็นสิ่งที่สำคัญมาก ทุกๆความก้าวหน้าที่ถูกนำมาพัฒนาใช้กับเครื่องมือส่งผลให้การทดลองอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นการขยายความสามารถในการทำวิจัยและเพิ่มพูนความรู้ใหม่ๆเกี่ยวกับสมบัติและการเปลี่ยนแปลงของสสารภายใต้สภาวะความดันสูง จนเมื่อไม่นานมานี้งานวิจัยทางด้านความดันได้มีส่วนสำคัญในการพัฒนางานวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์เนื่องมาจากเครื่องมือใหม่ที่เรียกว่า Diamond Anvil Cell (DAC) เครื่องมือชนิดนี้ถูกนำมาใช้ในครั้งแรกโดย Weir และคณะเมื่อปี 1959 [1] เพื่องานทางด้านการศึกษาการวัดการดูดกลืนในย่านอินฟราเรดและในขณะเดียวกันโดยไม่เกี่ยวข้องกัน John C. Jamieson [2] ก็ได้นำมาใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยผลึกผง นับแต่นั้นมา DAC ก็ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ในงานทดลองต่างๆที่ความดันสูง เช่นการนำไปใช้กับการเลี้ยวเบนโดยผลึกผงโดย Piermarini และ Weir [3] และนำไปใช้ในการศึกษาการเลี้ยวเบนของผลึกเดี่ยวโดย Block และ Weir [4, 5] นอกจากนี้แล้วก็มีการพัฒนาเทคนิคใหม่เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของ DAC เช่นการใช้ช่วงแหวนโลหะโดย 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 35 GPa หรือประมาณ 35,000 เท่าของความดันบรรยากาศที่ผิวโลก ซึ่งเป็นระดับความดันที่ไม่สามารถสร้างได้โดยเทคนิคอื่นๆ นอกจากการพัฒนาเทคนิคในการสร้างความดันและการนำไปใช้ในการทดลองกับสารตัวอย่างแล้วเทคนิคการวัดความดันโดยใช้แสงยังได้รับการพัฒนาเพิ่มเติมและปรับปรุงโดยโครงการวิจัยนี้ทำให้ปัจจุบันสามารถทำการวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมได้ตลอดทุกช่วงความดัน ในรายงานการวิจัยฉบับนี้จะขอเสนอผลการดำเนินการวิจัยเป็นส่วนต่างๆ คือบทนำที่ได้นำเสนอแล้วในบทนี้ บทที่สองจะกล่าวถึงเทคนิคการสร้างความดันสูงในห้องทดลองรวมทั้งการวัดความดันและเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ บทที่สามกล่าวถึงผลการทดลองและการคำนวณโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำที่สภาวะความดันสูงโดยที่ในส่วนของทฤษฎีในการคำนวณนั้นจะได้นำเสนอในรายงาน

ของโครงการวิจัยการเปลี่ยนแปลงทางสถานะโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะรุนแรงซึ่งอยู่ในส่วนที่สองของแผนงานวิจัยเดียวกันนี้เพื่อให้ไม่เป็นการซ้ำซ้อน และสำหรับในบทที่สี่จะได้ทำการสรุปผลการทดลองและแนวทางในการดำเนินการวิจัยต่อเนื่องในปีที่สองของโครงการต่อเนื่องต่อไป

บทที่ 2 กระบวนการวิจัยทางการทดลอง

Diamond Anvil Cell เพื่อการศึกษาภายใต้ความดันสูง

ปัจจุบันมี DAC หลากหลายรูปแบบและหลายชนิดเพื่อให้มีความเหมาะสมกับการใช้งานกับเทคนิคการวัดต่างๆกัน แต่ทุกรูปแบบต่างก็มีพื้นฐานและหลักการทำงานเหมือนกัน นั่นคือสารตัวอย่างจะถูกบรรจุลงในช่องเพิ่มความดันซึ่งถูกสร้างขึ้นโดยการเจาะแผ่นโลหะให้เป็นรู แล้ววางลงระหว่างเพชรที่มีผิวหน้าเรียบประกบกัน การเพิ่มความดันสามารถกระทำได้โดยการกดหน้าเพชรทั้งสองเข้าหากันนั่นเอง โดยปกติตัววัดความดันจะถูกบรรจุอยู่ในช่องเพิ่มความดันนี้รวมอยู่กับสารตัวอย่างและช่องว่างระหว่างเพชรนี้ก็จะถูกเติมให้เต็มด้วยตัวกลางส่งผ่านความดันซึ่งโดยปกติจะใช้ของเหลวที่ไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างและตัววัดความดันรูปที่ 1 แสดงส่วนประกอบสำคัญใน DAC พื้นฐาน สำหรับความแตกต่างใน DAC รูปแบบต่างกัมนั้นได้แก่กลไกการเพิ่มความดันและกลไกการวางตัวรวมทั้งการรองรับด้านหลังของเพชร Jayaraman ได้เขียนบทความเกี่ยวกับ DAC ชนิดต่างๆที่มีการออกแบบมาให้เหมาะสมกับการวัดค่าต่างๆกัน [9]

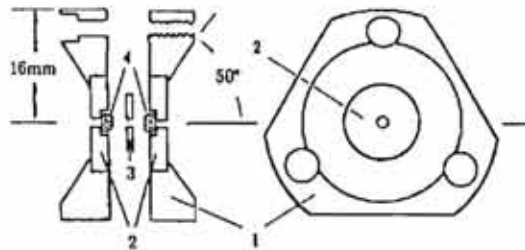


รูปที่ 1 ส่วนประกอบหลักของ Diamond Anvil Cell โดยมีวงแหวนรองรับการบรรจุตัวอย่าง ตัวกลางส่งผ่านความดันและตัววัดความดัน

อุปกรณ์และเทคนิคที่พัฒนาขึ้นเพื่อการทดลอง

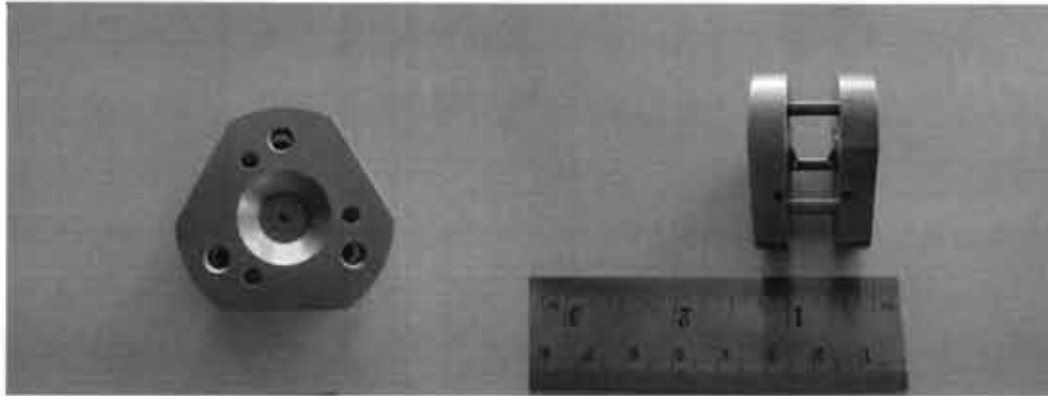
อุปกรณ์เพื่อการทดลองภายใต้ความดันโดย Diamond anvil cell ได้รับการพัฒนาขึ้นที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โดยอ้างอิงจากรูปแบบที่ออกแบบโดย Merrill และ Bassett [10] เราจึงนิยมเรียก DAC แบบนี้ว่า M-B DAC โดยที่จะมีช่องเปิดเป็นแบบทรงกรวย ซึ่งทำให้การตรวจจับกรวยการเลี้ยวเบนจากผลึกผงสามารถทำได้เป็นมุม

กว้าง DAC แบบนี้เติมทีออกแบบมาเพื่อให้ใช้กับผลึกเดี่ยวแต่อย่างไรก็ตามสามารถนำมาปรับให้ใช้กับการทดลองการเลี้ยวเบนโดยผลึกผงได้โดยที่วงแหวนการเลี้ยวเบนของ Debye-Scherrer สามารถถูกตรวจจับได้เต็มวงทำให้สามารถศึกษาความเป็นเนื้อเดียวกันและการจัดเรียงตัวของผลึก (Orientation) ได้ โดยในรูปที่ 2 แสดงภาคตัดของและส่วนประกอบต่างๆของ M-B DAC



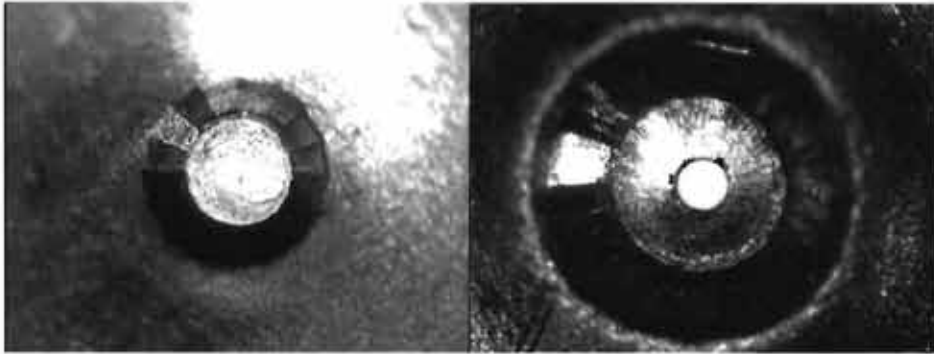
รูปที่ 2 แสดงโครงสร้างของ M-B DAC โดยที่ (1) โครงเหล็ก (2) แผ่นberyllium (3) วงแหวนโลหะ (4) เพชร (จาก Merrill และ Bassett (1974)) [10]

เพชรถูกติดตั้งอยู่บนแผ่น beryllium (Be) ซึ่งมีความแข็งแรงเพียงพอที่จะรองรับแรงกดและมีความโปร่งแสงกับย่านรังสีเอกซ์ ใ้ อย่างไรก็ตาม beryllium มีความเป็นพิษสูงทำให้ไม่สามารถขึ้นรูปได้ในห้องปฏิบัติการทั่วไป แผ่นberyllium นี้มีช่องตรงกลางที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.8 มิลลิเมตรเพื่อให้สามารถทำการวัดทางแสงกับตัวอย่างได้ และเพื่อให้การวัดความดันโดยเทคนิคการเรืองแสงของทับทิมสามารถกระทำผ่านช่องนี้เช่นกัน แผ่นberyllium นี้ข้างหนึ่งถูกยึดติดอยู่กับตัวโครงเหล็ก ส่วนอีกข้างหนึ่งถูกยึดจับโดยนอตสามตัวเพื่อการวางตัวในแนวระนาบของผิวหน้าของเพชรสามารถปรับเปลี่ยนตำแหน่งได้ อย่างไรก็ตามใน M-B DAC นี้การวางตัวในแนวระดับของ เพชรไม่สามารถปรับเปลี่ยนได้ การสร้างโครงเหล็กในขั้นตอนแรกจึงจำเป็นต้องคำนึงถึงข้อนี้และทำการจัดแต่งให้โครงมีความเรียบมากที่สุด สองส่วนของ M-B DAC นี้ถูกกำหนดให้วางตัวอย่างถูกต้องในการเคลื่อนเข้าหากันโดยเข็มสามอันที่ช่วยควบคุมให้การเคลื่อนเข้าหากันมีความคงตัวในแนวระดับเสมอ การเพิ่มความดันก็สามารถทำได้โดยการใช้นอตสามตัวที่อยู่ที่มุมสามมุมของตัวโครงเหล็กในการผลักดันหน้าตัดของเพชรให้เคลื่อนตัวเข้าหากัน M-B DAC นี้มีมุมขาออกของโคนการเลี้ยวเบน 50° ซึ่งทำให้สามารถทำการตรวจจับวงแหวนการเลี้ยวเบนโดยผลึกผงหรือมุม 2θ ได้ถึง 50° หรือสำหรับผลึกเดี่ยวสามารถทำได้ถึง 100° สำหรับหน้าตัดเพชรขนาด 600 ไมครอน ความดันสูงสุดสำหรับเครื่องมือนี้จะอยู่ที่ประมาณ 15-18 GPa และสำหรับหน้าตัดเพชรขนาดเล็กลงมาอีกคือประมาณ 300 ไมครอน ความดันสูงสุดจะอยู่ที่ประมาณ 35 GPa รูปที่ 3 แสดง M-B DAC ที่ถูกสร้างขึ้นใช้เองภายในประเทศรวมทั้งการเจียรหน้าตัดเพชรที่ต้องอาศัยความแม่นยำในระดับสูงมากเพื่อให้หน้าเพชรขนาด 600 ไมครอนมากที่สุดเพื่อให้สามารถรับแรงกดได้มากกว่าการเจียรแบบไม่มีการระบุทิศทาง

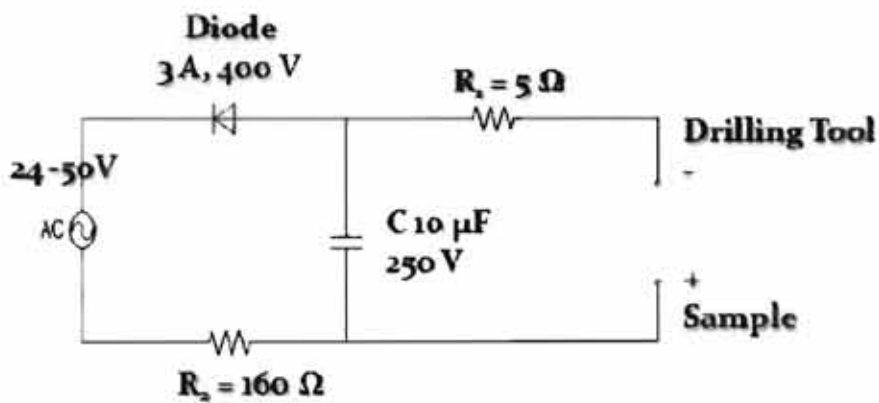
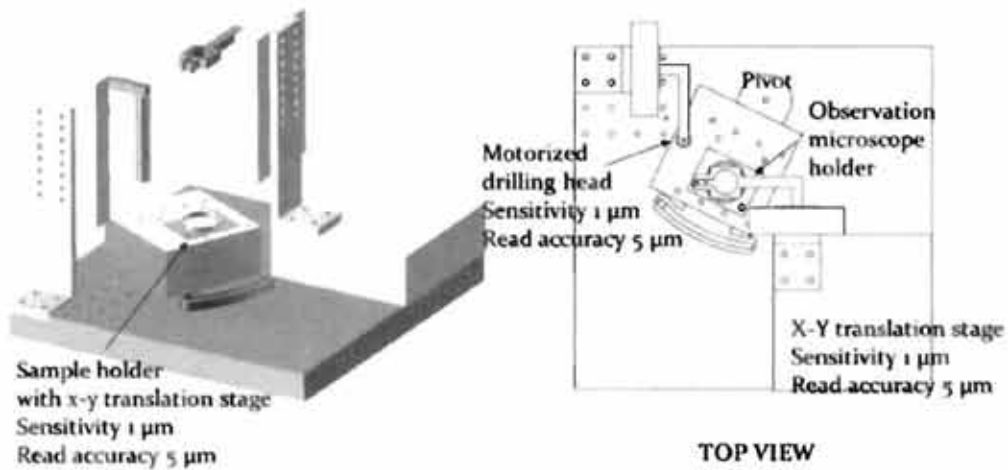


รูปที่3 แสดง M-B DAC ที่ถูกสร้างขึ้นเพื่อใช้ในประเทศ ซึ่งใช้เพชรขนาดหน้าตัด 300 ไมครอน

การนำวงแหวน (Gasket) มาใช้ใน DAC นี้มีความสำคัญอย่างมากในประวัติศาสตร์การพัฒนาของ DAC วงแหวนนี้รองรับการทำงานของ DAC ในหลายๆหน้าที่ ประการแรกวงแหวนนี้ทำหน้าที่เป็นช่องเก็บตัวอย่างไว้ระหว่างผิวหน้าตัดของเพชรเพื่อที่จะสร้างความดันสูงขึ้นภายในช่องนี้ และนอกจากนั้นแล้วภายนอกผิวหน้าตัดของเพชรนี้แผ่นโลหะที่นำมาใช้ทำวงแหวนนี้จะก่อรูปขึ้นเป็นวงล้อมรอบขอบเพชรเหมือนเข็มขัดเพื่อที่จะเสริมแรงดันได้เพื่อพยุงขอบเพชรไว้ให้สามารถทนต่อความดันสูงได้โดยไม่แตกหัก ถ้าหากปราศจากการพยุงนี้เพชรจะแตกหักที่ความดันปานกลางเนื่องจากมีแรงดันการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไม่เพียงพอ โดยปกติแล้ววงแหวนนี้จะสร้างจากแผ่นโลหะแข็งที่มีความหนาประมาณ 250 ไมครอน ซึ่งถูกนำมาทำการกดโดย DAC ก่อนให้มีความหนาเหลือเพียง 40 -50 ไมครอน โดยที่รอบๆรอยกดนี้ผิวโลหะก็จะมีการก่อตัวเป็นวงช่วงเสริมหน้าตัดของเพชรดังรูปที่ 4 หลังจากนั้นแล้ว แผ่นโลหะนี้ก็จะถูกนำไปเจาะรูเพื่อใช้เป็นที่ใส่ตัวอย่างโดยเครื่องเจาะด้วยไฟฟ้า (Micro-EDM) ให้มีรูขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50-200 ไมครอน โดยเครื่องเจาะนี้ก็ได้รับการพัฒนาขึ้นเองในประเทศไทย โดยทำการพัฒนาต่อเติมจากเครื่องที่ได้รับการออกแบบและใช้งานในห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรงมานานกว่า 5 ปี ทำให้สามารถเจาะวงแหวนได้อย่างแม่นยำและมีรอยแตกร้าวที่ผิวขอบด้านในน้อยมาก ซึ่งทำให้การเจาะนี้สามารถทำได้ภายใต้กล้องจุลทรรศน์ทำให้มีความแม่นยำสูงเทียบเท่าเครื่องมือราคาแพงที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ รูปที่ 5 แสดงแผนภาพของเครื่องเจาะซึ่งทำงานโดยอาศัยการกัดกร่อนของผิวโลหะด้วยไฟฟ้าที่ละเอียดเมื่อเกิดการสปาร์คทำให้มีอุณหภูมิสูงมากและโลหะรอบๆบริเวณนั้นเกิดการละลายการและถูกพัดพาออกไปจากบริเวณนั้นที่ละเอียดทำให้รูที่เจาะมีความเรียบและไม่มีการแตกร้าวของผิวโลหะในระดับอะตอมซึ่งจะทำให้วงแหวนที่ได้สามารถทนแรงกดดันได้สูงกว่ารูที่เจาะโดยสว่านขนาดจิ๋วธรรมดา มากกว่า 20 GPa



รูปที่ 4 แสดงแผ่นโลหะที่ได้รับการกัดแล้วโดยเพชรขนาด 300 ไมครอน (ซ้าย) และ วงแหวนที่ได้รับการเจาะโดยเครื่องเจาะด้วยไฟฟ้าและวางบนผิวหน้าตัดเพชรแล้ว (ขวา)



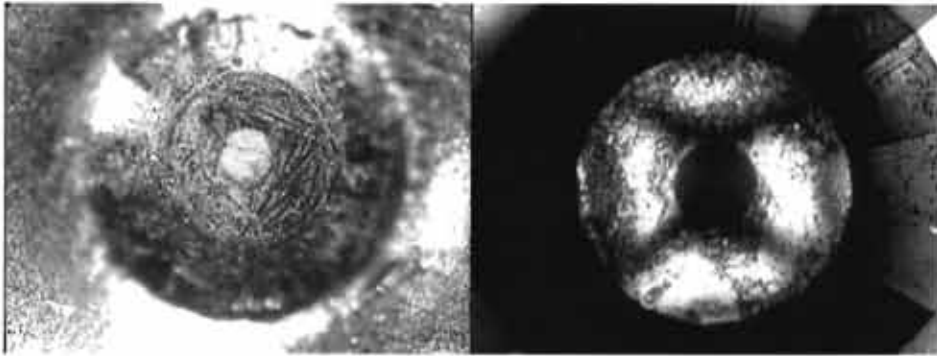
รูปที่ 5 แสดงแผนภาพเครื่องเจาะ Micro-EDM (บน) และวงจรที่ออกแบบขึ้นเพื่อใช้ในการควบคุมการเจาะ (ล่าง)

เครื่องเจาะ Micro-EDM นี้มีความแม่นยำในการเจาะสูงมากโดยสามารถทำการเจาะลงบนตำแหน่งที่ต้องการได้โดยมีระยะการผิดพลาดไม่เกิน 5 ไมครอน เครื่องที่พัฒนาขึ้นนอกจากจะใช้ในงานเจาะวงแหวน (gasket) แล้วยังได้ถูกนำไปใช้ในการเจาะ pinhole ขนาดเล็กและงานที่ต้องการความแม่นยำสูงมาแล้วจำนวนหลายชิ้นงาน



รูปที่ 6 เครื่องเจาะ Micro-EDM ที่ได้รับการพัฒนาขึ้นใช้และปัจจุบันติดตั้งอยู่ที่ห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สภาวะรุนแรง ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เมื่อเตรียมวงแหวนนี้เสร็จแล้วและนำวงแหวนกลับมาวางบนตำแหน่งกึ่งกลางหน้าตัดของเพชร รูตรงกลางวงแหวนนี้ก็พร้อมที่จะใช้เป็นที่ใส่สารตัวอย่างและตัวกลางส่งผ่านความดัน ดังเช่นรูปที่ 7 หลังจากนั้นก็ทำการปิด DAC โดยการวางอีกข้างหนึ่งของ DAC ลงบนวงแหวน การเพิ่มความดันสามารถทำได้โดยการกดสองส่วนของ DAC เข้าหากันและความเครียดของผิวหน้าของเพชรสามารถสังเกตได้ผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์



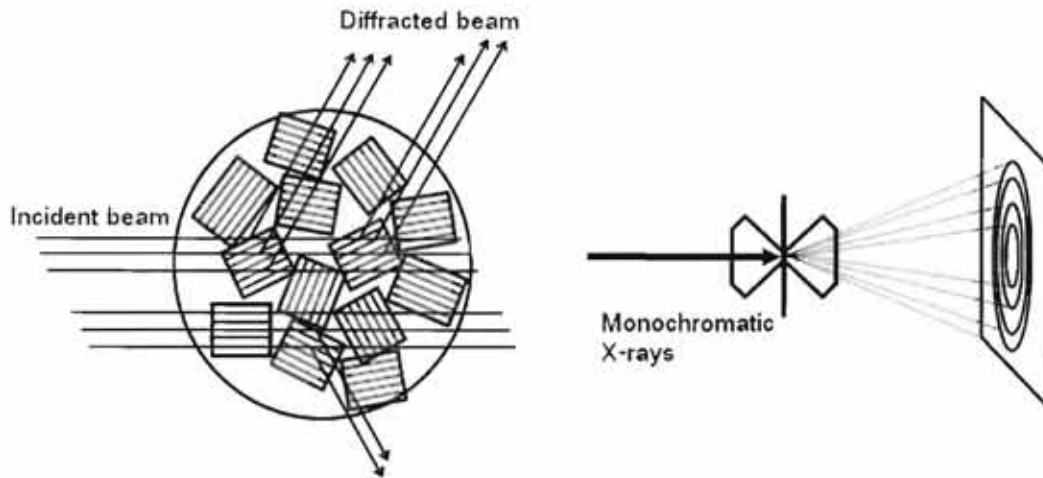
รูปที่7 แสดงวงแหวนที่ได้รับการบรรจุตัวอย่างแล้ว และ ทางขวามือแสดงรูปแบบความเครียดบนผิวหน้าของเพชรเมื่อมองผ่านกล้องจุลทรรศน์แบบโพลาไรซ์

ในส่วนของการศึกษาโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นคณะผู้วิจัยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุม (Angle Dispersive X-ray Diffraction) ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการหาโครงสร้างของวัสดุ โดยการฉายรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (monochromatic x-ray) ตกกระทบบนผงผลึก แล้วบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น ณ ตำแหน่งหนึ่ง ๆ เป็นฟังก์ชันกับมุม ซึ่งการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะเป็นไปตามกฎของแบร็กก์ [11] ดังแสดงในสมการ

$$2d \sin \theta = \lambda$$

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)
 θ คือ มุมของแบร็กก์ (Bragg angles)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

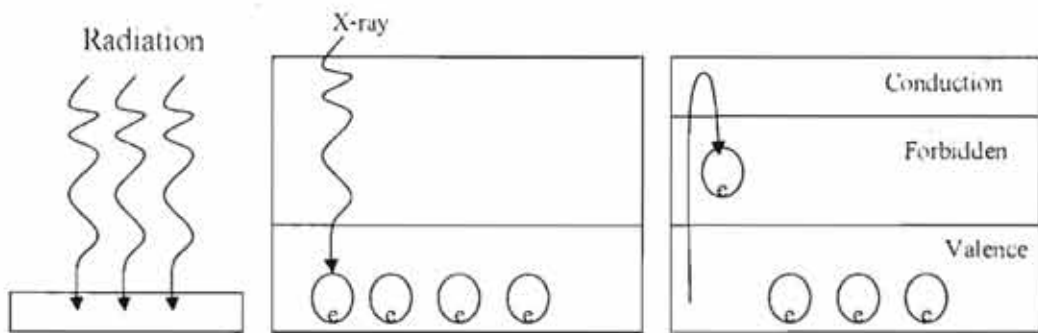
ในงานวิจัยที่ต้องการศึกษาโครงสร้างของสารภายใต้ความดันสูง จำเป็นต้องใช้ DAC เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดันโดยจะยึดDACไว้อยู่กับที่ ดังนั้นจึงต้องใช้สารตัวอย่างที่เป็นผงผลึก (polycrystalline) บรรจุในDAC โดยที่ผงผลึกจะมีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม ทำให้ทุกระนาบของอะตอมมีโอกาสที่จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้นได้ ถ้าสอดคล้องกับกฎของแบร็กก์ ดังแสดงในรูปที่ 8



รูปที่ 8 (ซ้าย) การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึกที่มีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม โดยระนาบที่วางตัวสอดคล้องกับกฎของแบร็กก็งจะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น [12] (ขวา) รูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่เป็นผลึกซึ่งบรรจุอยู่ในDAC มีลักษณะเป็นวงกลมโดยมีระนาบตั้งฉากกับทิศทางของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับผลึก [13]

การเก็บข้อมูลใช้รังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดแบบหลอดโมลิบดีนัม โดยความยาวคลื่นที่ใช้คือ 0.7109 Å รวมทั้งมีการใช้รังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดแบบซินโครตรอนที่มีความยาวคลื่นต่างๆ กันด้วย สำหรับการตรวจจับแถบการเลี้ยวเบนใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนเชิงมุมร่วมกับเครื่องตรวจจับแบบอิมเมจเพลต ซึ่งเป็นแบบพื้นที่ อิมเมจเพลต (Image Plate) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้บันทึกความเข้มของรังสีเอกซ์ซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยจะบันทึกข้อมูลเป็นสองมิติ มีสภาพไวสูง และสามารถบันทึกปริมาณรังสีได้ในช่วงกว้าง [14] ทำให้ข้อมูลที่บันทึกจากอิมเมจเพลตมีคุณภาพสูงและเหมาะสมกับการนำไปใช้วิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของสาร ดังนั้นจึงนิยมใช้อิมเมจเพลตในการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

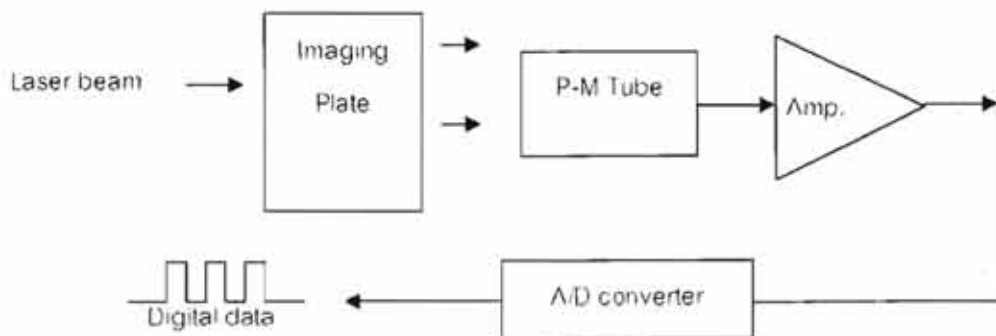
อิมเมจเพลตสร้างจากสารเรืองแสงจำพวก $BaFX:Eu^{2+}$ ($X=Cl, Br$) เคลือบอยู่บนสารโพลีเมอร์ เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลต ผลึกของแบเรียมแฮไลด์ที่ถูกโด๊ป (doped) ด้วยยูโรเบียมจะแตกตัวให้อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนตรงตำแหน่งที่ได้รับรังสีเอกซ์ถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์ (valence band) ขึ้นมาสู่แถบการนำ (conduction band) และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม (forbidden band) บริเวณที่เรียกว่า คัลเลอร์เซนเตอร์ (color center) [14] ดังแสดงในภาพด้านล่าง



รูปที่ 9 รังสีเอกซ์ตกกระทบบนอิมเมจเพลตทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นให้ข้ามจากแถบเวเลนซ์ขึ้นมาสู่แถบการนำ และถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้าม [15]

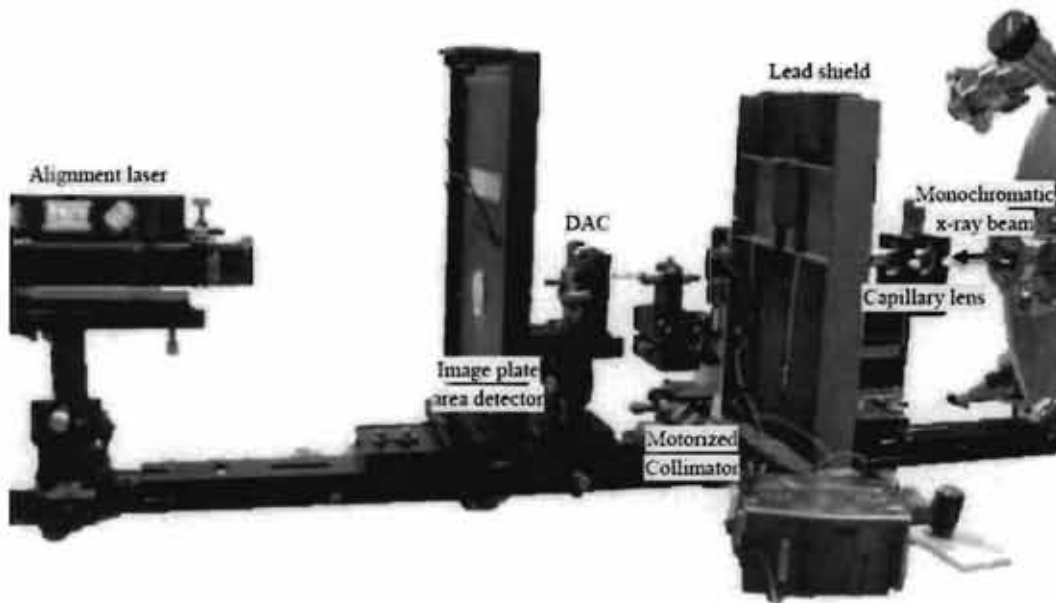
การที่อิเล็กตรอนถูกดักจับไว้ในแถบต้องห้ามนี้ เปรียบเสมือนการเก็บพลังงานไว้จนกว่าจะมีการกระตุ้นให้มีการคายพลังงานออกมาอีกครั้ง โดยที่จำนวนอิเล็กตรอนที่เก็บไว้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนแต่ละจุด อิมเมจเพลตที่ได้รับรังสีเอกซ์แล้วนี้ จะเกิดการเรืองแสงได้เมื่อนำไปเข้าเครื่องสแกนอิมเมจเพลต (Image Plate Scanner) ที่มีเลเซอร์เป็นตัวกระตุ้นให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบต้องห้ามกลับสู่แถบเวเลนซ์ โดยจะปลดปล่อยพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่นประมาณ 400 nm ออกมา โดยที่ความเข้มของแสงในแต่ละตำแหน่งที่ปล่อยออกมานั้นจะเป็นปริมาณโดยตรงกับความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบน [15]

เครื่องสแกนอิมเมจเพลต มีหลักการทำงานเช่นเดียวกับเครื่องสแกนด้วยแสงเลเซอร์ (laser scanner) โดยใช้การกวาดลำแสงเลเซอร์ไปบนอิมเมจเพลตที่ละแถวจากบนลงล่าง ทำให้อิเล็กตรอนหลุดจากแถบต้องห้ามกลับสู่แถบเวเลนซ์แล้วคายพลังงานออกมาในรูปของแสง แสงเหล่านี้จะเข้าสู่หลอดคูณทวีคูณแสง (photomultiplier tube) เพื่อเปลี่ยนจากแสงเป็นสัญญาณไฟฟ้า จากนั้นส่งต่อสัญญาณไปยังภาคขยายสัญญาณอีกครั้ง สัญญาณที่ได้เป็นสัญญาณแอนะล็อกซึ่งจะถูกแปลงเป็นสัญญาณดิจิตอลเพื่อส่งข้อมูลให้เครื่องคอมพิวเตอร์ประมวลผลเป็นภาพดิจิตอลต่อไป [15] ดังแสดงในแผนภาพ

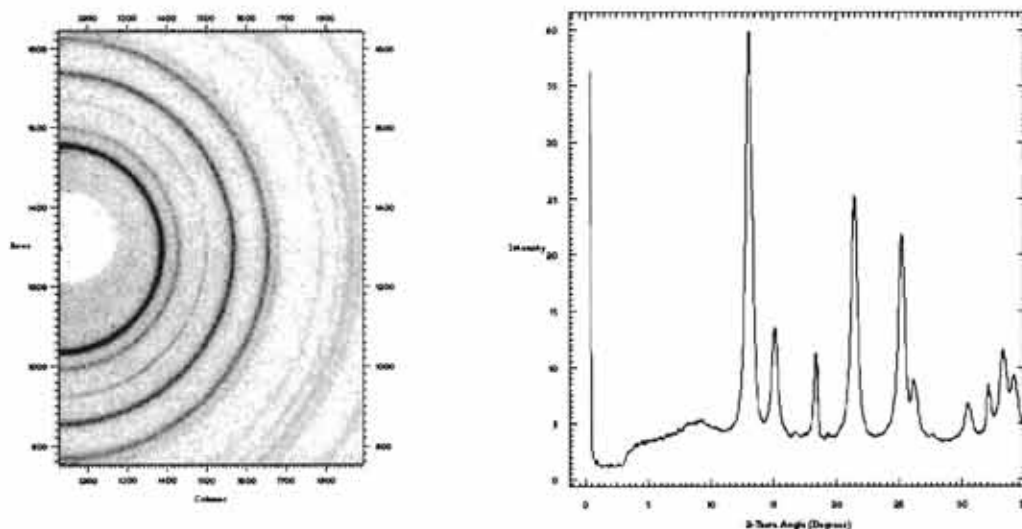


รูปที่ 10 แผนภาพการทำงานของเครื่องสแกนอิมเมจเพลต [15]

อิมเมจเพลตสามารถนำมาใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงได้ โดยมีลักษณะการติดตั้งอุปกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 11 และสามารถประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลตให้อยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมของแบร์ริกก็ได้ ดังแสดงในรูปที่ 12



รูปที่ 11 การจัดวางอิมเมจเพลตเพื่อใช้บันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูง ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะเป็นวงกลม เนื่องจากผลึกมีการเรียงตัวแบบสุ่ม [16]



รูปที่ 12 ผลที่ได้จากการประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลตด้วยโปรแกรม FIT2D ซึ่งอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมของแบร์ริก

ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมจะอยู่ในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมของแบร็กก์ ซึ่งสามารถนำมาระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบใด

มุมของแบร็กก์ที่ได้จากการทดลองจะนำไปใช้ในการหาแลตทิซพารามิเตอร์ 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 [17] ซึ่งโปรแกรมดังกล่าวพัฒนาโดยโบลูทิวฟและเลาเออร์ (A. Boluatif and D. Louer) จากมหาวิทยาลัยแห่งเรเนนส (University of Rennes) ประเทศฝรั่งเศส

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

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

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

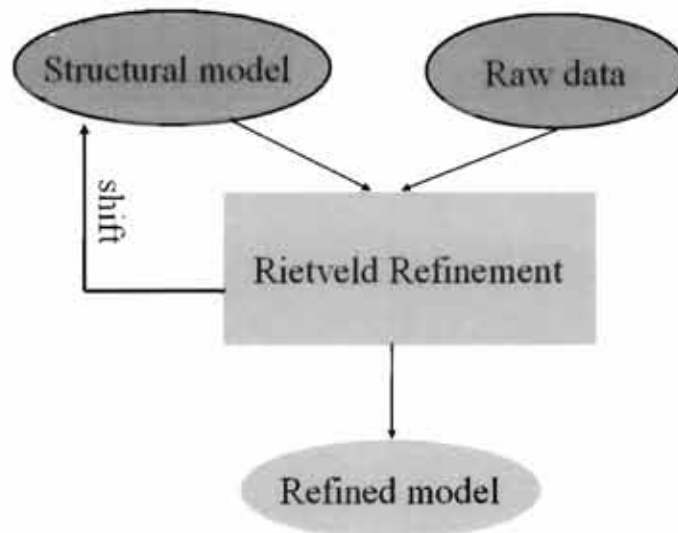
$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h_{\min}}^{h_{\max}} \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}]$$

เมื่อ α_{hkl} คือ มุมเฟสของระนาบ (hkl)

เมื่อพิจารณาสมการที่ 2.6 พบว่าปริมาณที่ไม่ทราบค่าคือ มุมเฟส แต่สามารถแก้ค่าหามุมเฟสได้ด้วยวิธีการสุ่มทางสถิติ โดยการอ้างอิงกับผลการทดลอง

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

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ เป็นวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างที่นำรูปแบบการเลี้ยวเบนทั้งหมดมาใช้ในการปรับตัวแปรโครงสร้าง ทำให้ผลที่ได้มีประสิทธิภาพสูง วิธีการดังกล่าวนี้พัฒนาขึ้นโดยริทเวลด์ (H.M. Rietveld) ในปี ค.ศ.1969 [19] โดยมีหลักการดังแสดงในแผนภาพด้านล่าง



รูปที่ 13 หลักการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ [19]

การปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ใช้การจำลองโครงสร้างที่เป็นไปได้ ซึ่งหาได้จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น โดยนำโครงสร้างที่จำลองขึ้นมาทำการปรับตัวแปรต่าง ๆ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบรียกซ์ด้วยวิธีกำลังสองน้อยสุด (least-square method) โดยพิจารณาความน่าเชื่อถือจากค่า χ^2 ดังนี้

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

- โดยที่ Y_{oi} คือ ความเข้มจากการทดลอง ที่มุมของแบรียกซ์ ลำดับที่ i
 Y_{ci} คือ ความเข้มจากการคำนวณ ที่มุมของแบรียกซ์ 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 [18,19]

$$Y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (2.8)$$

- 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

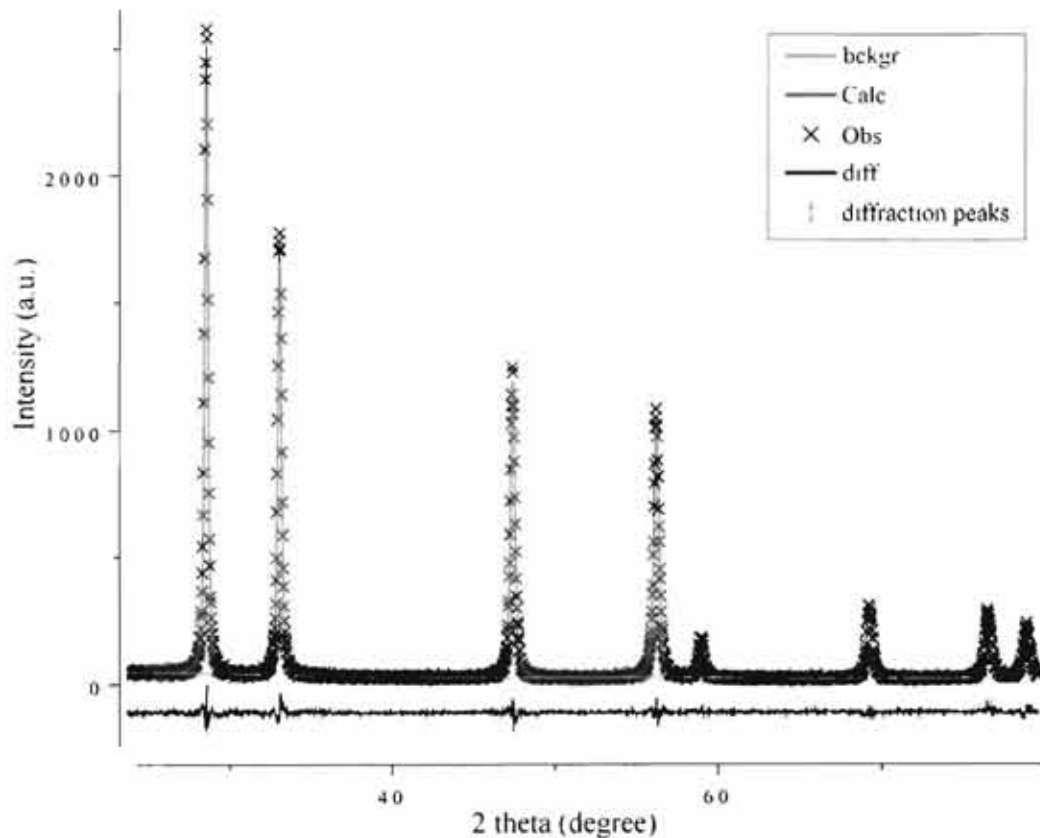
แฟคเตอร์ต่าง ๆ ที่แสดงในข้างต้น เป็นปริมาณที่ต้องได้รับการปรับค่า เพื่อให้ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง ซึ่งปริมาณที่เป็นตัวบ่งบอกว่าผลการปรับตัวแปรโครงสร้างมีความน่าเชื่อถือหรือไม่นั้น คือ แฟคเตอร์ความเข้ากันได้ (agreement factor) ซึ่งพิจารณาจาก 2 ปริมาณ ได้แก่ แฟคเตอร์ของโพรไฟล์ (profile factor,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

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

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

แต่เนื่องจากลำดับของความเข้มที่แบ่งตามมุมของแบร็กก์ที่ใช้พิจารณา มีจำนวนค่อนข้างมาก ซึ่งในทางปฏิบัติแบ่งออกเป็นชั้นละ 0.02° ดังนั้นวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของ

รทเวลด์จึงเหมาะกับการคำนวณด้วยโปรแกรม ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โปรแกรม GSAS (Generalized Structure Analysis System) [21] ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยลาร์สันและวอน ดรีลี (Larson and Von Dreele) จากห้องปฏิบัติการลอสมอส (Los Alamos Laboratory) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นโปรแกรมที่สามารถประมวลผลการปรับตัวแปรโครงสร้างออกมาในเชิงกราฟิกและเชิงปริมาณ ทำให้สะดวกต่อการใช้งานโปรแกรม ในการประมวลผลเชิงกราฟิกด้วยโปรแกรม GSAS ทำให้ผู้ใช้สามารถสังเกตแถบความแตกต่างของค่าจากการทดลองและการคำนวณซึ่งจะเป็นข้อมูลที่ช่วยให้ผู้ใช้สามารถปรับตัวแปรโครงสร้างได้ง่ายขึ้น โดยถ้าแถบดังกล่าวมีลักษณะเรียบ สามารถบ่งบอกได้ว่าโครงสร้างจากการคำนวณมีความสอดคล้องกับผลจากการทดลองดังแสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 ผลเชิงกราฟิกจากการคำนวณด้วยโปรแกรม GSAS

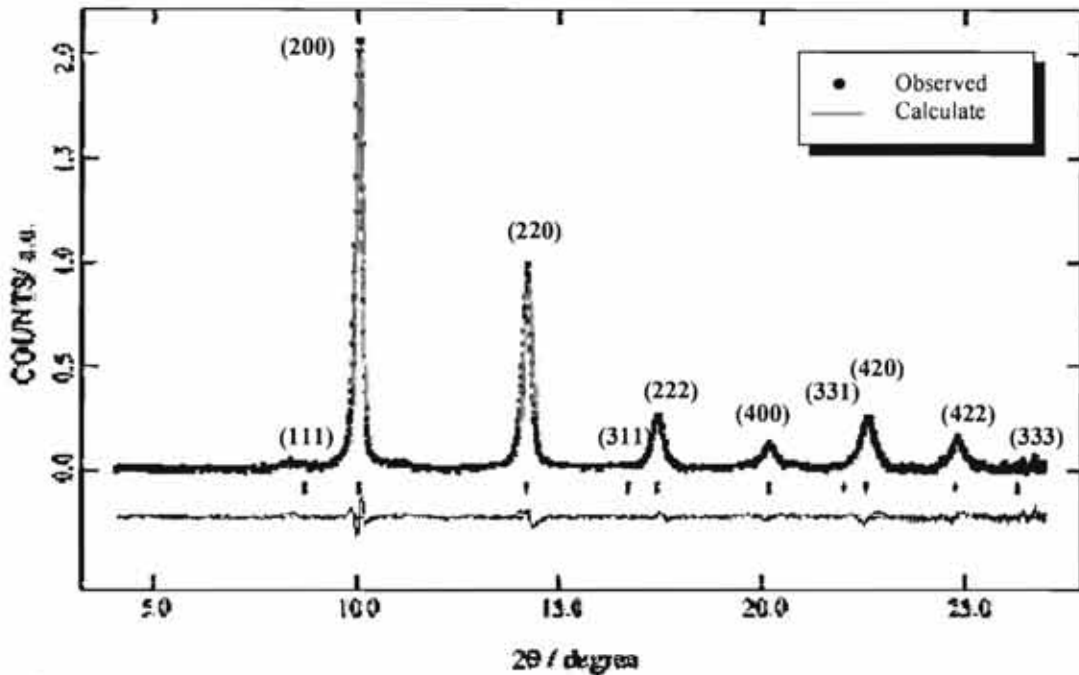
บทที่ 3 ผลการทดลองและการคำนวณ

ในโครงการวิจัยนี้คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุมภายใต้สภาวะความดันสูงของสารกึ่งตัวนำในกลุ่มเทอเนอริย์ และทำการคำนวณเสถียรภาพและปัจจัยที่ส่งผลถึงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของ CuInSe_2 , AgInTe_2 และ AgGaTe_2 โดยในส่วนของบทนี้จะขอนำเสนอผลการวิจัยของสารแต่ละตัวแยกกัน แต่จะมุ่งประเด็นการศึกษาโครงสร้างโดยละเอียดสำหรับ AgInTe_2 และ AgGaTe_2 เนื่องจากเป็นการค้นพบโครงสร้างที่มีความยุ่งยากในการอธิบายมากกว่ายังไม่เคยมีการรายงานมาก่อน

CuInSe_2

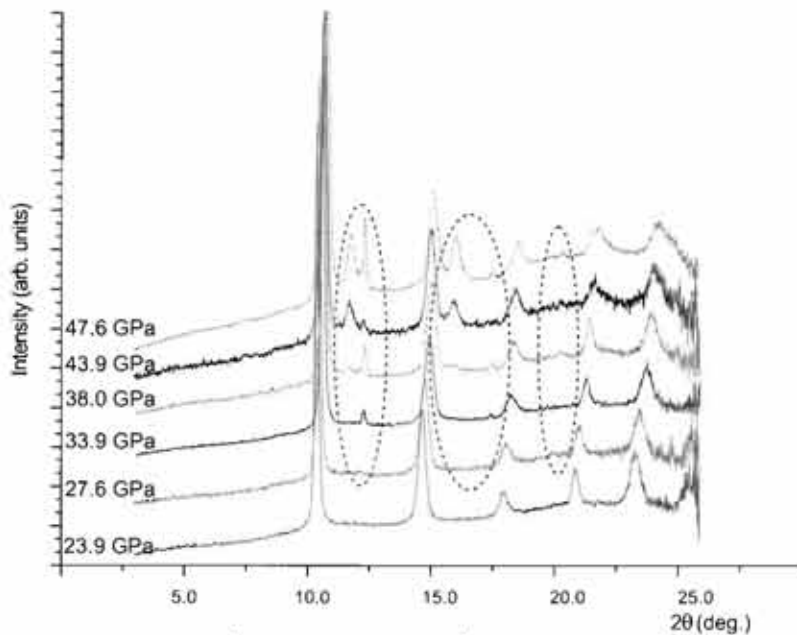
ภายหลังจากที่ผู้วิจัยได้ทำการพัฒนาเครื่องมือแล้วเสร็จและได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำในกลุ่มเทอเนอริย์โดยข้อมูลการเลี้ยวเบนที่ความดันและอุณหภูมิปกติจะถูกบันทึกเพื่อเป็นการตรวจสอบคุณภาพของตัวอย่างก่อนที่จะเริ่มทำการศึกษาที่ความดันสูง ตัวอย่างที่ได้รับการตรวจสอบว่าไม่มีการปนเปื้อนแล้วนี้จะถูกเพิ่มความดันและทำการศึกษาแถบการเลี้ยวเบนที่ค่าความดันต่าง ๆ กัน จากผลการทดสอบพบว่า CuInSe_2 มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่ความดันปกติไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์คล้ายกับโครงสร้างของโซเดียมคลอไรด์ที่ความดัน 7.1 GPa เพื่อเป็นการยืนยันความถูกต้องของโครงสร้างที่ความดันสูงนี้ ในการเก็บข้อมูลจึงทำการเก็บที่ค่าความดันต่าง ๆ กันหลายค่าตลอดช่วงที่ทำการเพิ่มความดัน และข้อมูลชุดนี้ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิครีเฟลคชันอย่างละเอียด เนื่องจากข้อมูลที่ได้รับการศึกษาที่ผ่านมาก่อนหน้านี้ทั้งหมดใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของผลึกผกโดยการกระจายพลังงาน ซึ่งในเทคนิคดังกล่าวมีข้อจำกัดอย่างมากในการนำข้อมูลไปใช้ในการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียด กล่าวคือ ข้อมูลที่ได้จะมีความละเอียดต่ำกว่าข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการกระจายมุมเนื่องจากข้อจำกัดด้านตัวตรวจจับที่ไม่สามารถแยกพลังงานของโฟตอนที่มาตกกระทบได้ละเอียดเท่ากับการหมุนของหัวตรวจจับแบบเชิงมุมหรือจำนวนพิกเซลของตัวตรวจจับแบบพื้นที่ซึ่งได้ถูกนำมาใช้ในการทดลองครั้งนี้ นอกจากนั้นแล้วข้อมูลจากเทคนิคดังกล่าวจะมีการปนเปื้อนของเส้นการเรืองแสงจากตัวอย่างเองและวัสดุอื่นในระบบรวมทั้งมี escape peaks จากตัวตรวจจับเองอีกด้วย และเพื่อให้ได้ค่าพลังงานที่ละเอียดเพียงพอช่วงความกว้างของมุมที่ทำการวัดจึงจำเป็นต้องแคบมาก ๆ ทำให้แถบการเลี้ยวเบนเกิดจากผลึกผกจำนวนน้อยซึ่งส่งผลให้การประมาณของความเป็นผลึกผกไม่ตีโดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้สภาวะความดันสูงการรบกวนจากสมบัติการดูดกลืนรังสีโดยส่วนประกอบของ DAC ก็ส่งผลให้ข้อมูลมีค่าความเข้มที่วัดได้คลาดเคลื่อนไปมาก โดยสิ่งต่างๆเหล่านี้สามารถพบได้ในทุก ๆ ชุดข้อมูลที่ใช้เทคนิคการกระจายพลังงาน ดังนั้นเทคนิคนี้จึงไม่เป็นที่พึงประสงค์ของการศึกษาโครงสร้างโดยละเอียด ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้เราได้ทำการใช้เทคนิคการกระจายมุมแทนเพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีคุณภาพดีกว่าและไม่มีการรบกวนจากเงื่อนไขต่าง ๆ ที่ได้กล่าวไปแล้ว โดยใน

ชั้นแรกการศึกษาโครงสร้างที่ความดันสูงโครงสร้างแรกที่ได้มีการรายงานไว้แล้วคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 15 โดยเป็นข้อมูลที่ความดัน 8.7 GPa



รูปที่ 15 แสดงผลการวิเคราะห์ข้อมูลโดยเทคนิครีฟเลกซ์ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 8.7 GPa เส้นจุดสีแดงแสดงข้อมูลจากการทดลอง เส้นสีเขียวแสดงข้อมูลที่ได้จากการคำนวณ โดยแบบจำลองและเส้นแสดงตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบนถูกแสดงไว้ด้านล่างพร้อมทั้งผลต่างของการทดลองและการคำนวณ

รายละเอียดของโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้รับการศึกษาโดยละเอียดโดยรูปที่ 16 แสดงข้อมูลที่ได้รับการศึกษาทุกช่วงความดันตั้งแต่ก่อนเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจนถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยสมบูรณ์



รูปที่ 16 แสดงแถบการเลี้ยวเบนของ CuInSe_2 ที่ความดันต่างๆ

จากแถบการเลี้ยวเบนที่บันทึกได้ในการศึกษานี้โครงสร้างแบบลูกบาศก์ซึ่งเป็นโครงสร้างเดียวภายใต้ความดันที่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้ได้รับการยืนยัน และที่ความดันสูงขึ้นกว่าที่เคยมีการศึกษาคือที่ 39 GPa เราได้ค้นพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใหม่ ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการตรวจพบโครงสร้างนี้จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงแถบการเลี้ยวเบนที่ความดันต่างๆ อาจทำให้กล่าวได้ว่าโครงสร้างใหม่นี้เป็นการเพี้ยนของรูปร่างจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์เดิมซึ่งปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกแบบ $Cmcm$ ในการศึกษาวินิจฉัยครั้งนี้คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มเทลลูไรด์ที่มีการนำไปใช้งานประยุกต์อย่างกว้างขวางคือ CuInSe_2 ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการศึกษาสารชนิดนี้ที่ความดันสูงถึง 53.2 GPa โดยในการศึกษานี้เราได้ทำการยืนยันโครงสร้างที่ความดันสูงที่เคยได้รับการรายงานคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์ นอกจากนั้นแล้วเรายังได้ค้นพบโครงสร้างใหม่ที่ความดันสูงที่ยังไม่เคยมีการค้นพบมาก่อนที่ความดัน 39 GPa อีกด้วยโดยปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกส่วนรายงานผลการวิจัยกำลังอยู่ในระหว่างการส่งตีพิมพ์

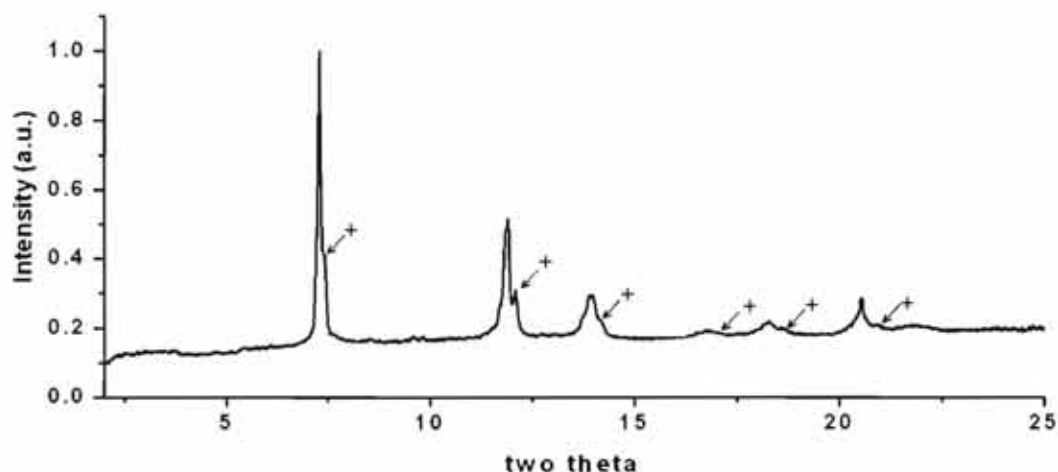
ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม และการคำนวณด้วยวิธี Density Functional Theory (DFT) เนื่องจากมีรายละเอียดที่ค้นพบมากกว่า CuInSe_2 ซึ่งจำเป็นต้องอาศัยการคำนวณทางทฤษฎีในการอธิบายปรากฏการณ์

AgInTe₂

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

โครงสร้างผลึกของ AgInTe₂ ที่ความดันบรรยากาศ

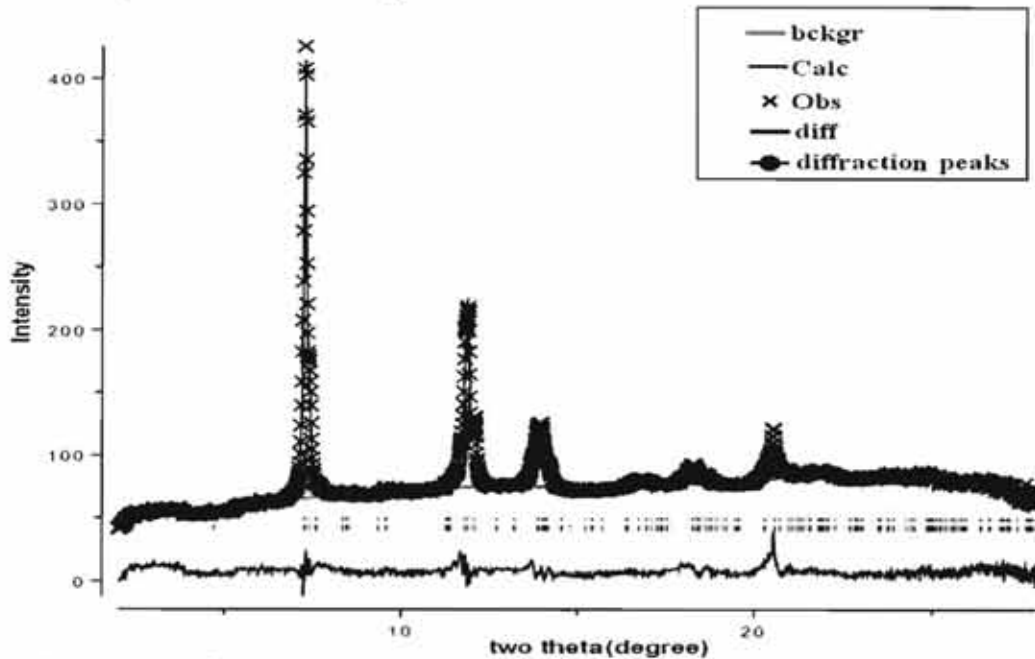
ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม



รูปที่ 17 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 เป็นแบบซาลโคไฟไรท์มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.24$ และ $\eta =$

1.97 ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่กล่าวในเบื้องต้น ยังไม่สามารถระบุตามโปรไฟล์ตั้งรูปที่ 17 ได้ครบถ้วนทุกแถบการเลี้ยวเบน ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนดังกล่าวระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ทั้งนี้ผลจากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ สามารถฟิตได้ดี โดยผลจากการฟิตมีค่า $R_{wp} = 3.85 \%$ และค่า $R_p = 2.87 \%$ ดังแสดงในรูปที่ 18



รูปที่ 18 แถบการเลี้ยวเบนหลังการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ดังกล่าว ได้ทำการระบุเป็นโครงสร้างที่มีอะตอมบวกเรียงตัวแบบสลับ และมีตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างร่วมแสดงดังตารางที่ 1

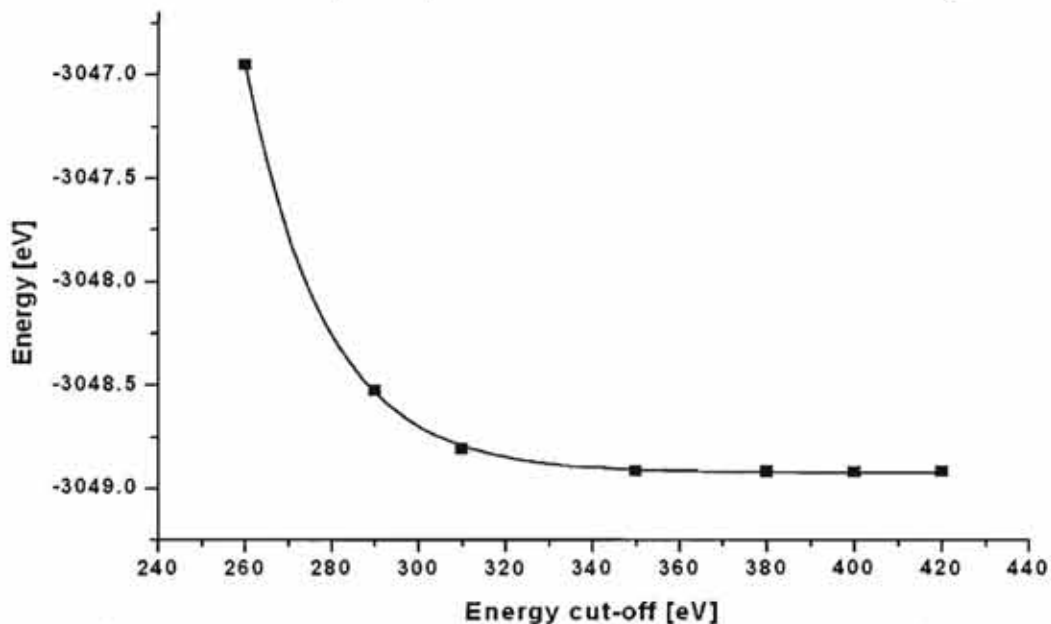
ตารางที่ 1 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

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 แต่ก็ไม่ได้ส่งผลกับการศึกษาโครงสร้างของ AgInTe_2 ที่ความดันสูงแต่อย่างใด ซึ่งจะแสดงให้เห็นในหัวข้อต่อไป ทั้งนี้โครงสร้างร่วมดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยมีการรายงานมาแล้วในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งพบว่าเกิดโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างกึ่งเสถียร (metastable structure) ขึ้นในกระบวนการลดความดันและลดอุณหภูมิสู่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

ผลการคำนวณด้วย DFT

ในการคำนวณโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วย DFT ได้ทำการคำนวณหา Energy cut-off ที่เหมาะสมด้วยเทคนิคการลู่เข้าของพลังงาน (Energy convergence) โดยพิจารณาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ ที่ได้จากการทดลองโดยใช้ ultrasoft pseudopotential และฟังก์ชัน GGA-PBE ดังแสดงในรูปที่ 19



รูปที่ 19 กราฟผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Energy cut-off และ พลังงานรวม

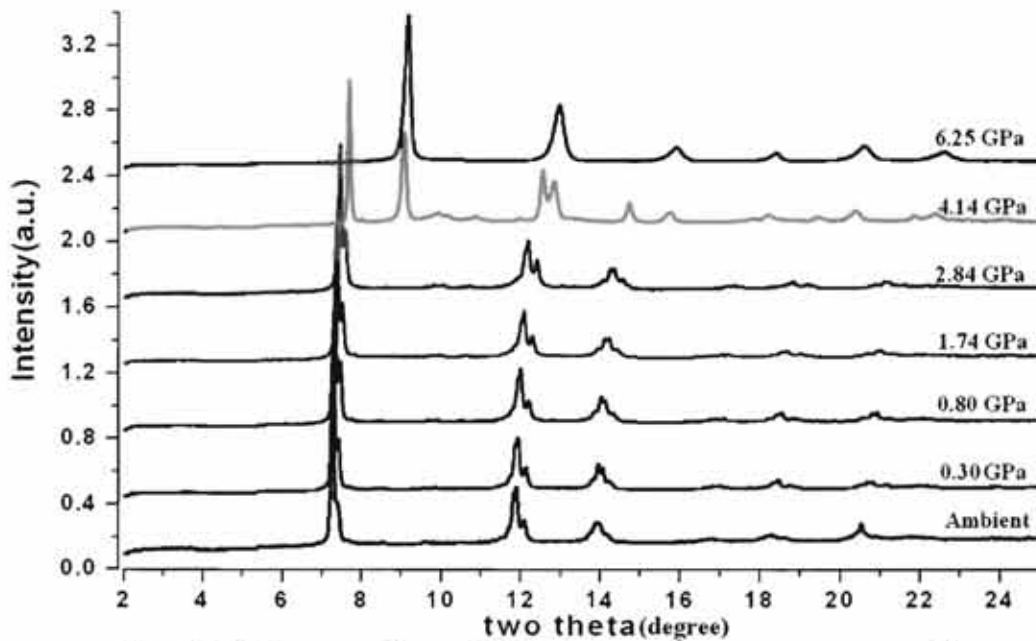
จากรูปที่ 19 พบว่า ที่ Energy cut-off เท่ากับ 350 eV พลังงานรวมเริ่มลู่เข้าหาค่า -3048.91 eV/molecule ดังนั้นจึงสามารถมั่นใจได้ว่าการเลือกใช้ค่า Energy cut-off เท่ากับ 400 eV จะทำให้ได้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือ

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมที่ความดันบรรยากาศ ใช้การคำนวณแบบ Geometry Optimization ซึ่งในการคำนวณนี้ยอมให้มีการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งค่าตำแหน่งอะตอมและค่าคงที่แลตทิซ โดยเริ่มจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ 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

ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม



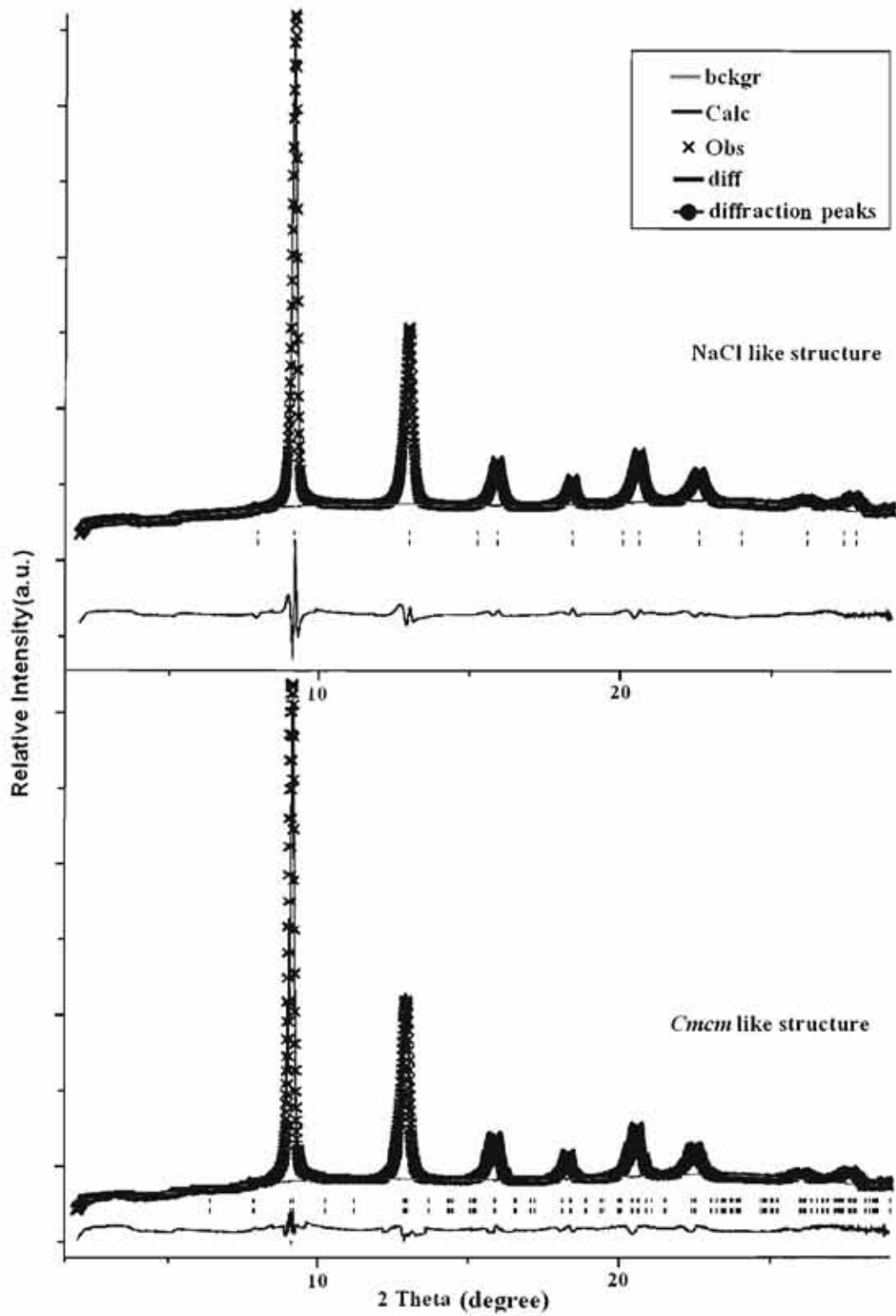
รูปที่ 20 โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศถึงความดัน 6.25 GPa

จากรูปที่ 20 แสดงให้เห็นว่า จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 2.84 GPa โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกแถบการเลี้ยวเบนจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีมุมของแบร์ริก์ มากขึ้น ซึ่งหมายความว่าในช่วงดังกล่าวสาร AgInTe_2 ยังมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างร่วม แต่โครงสร้างทั้งสองมีค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเทียบการเพิ่มความดัน

ที่ความดัน 4.14 GPa พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ไม่ปรากฏในโปรไฟล์และมีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นที่มุมของแบร์ริก์ 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 โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไป

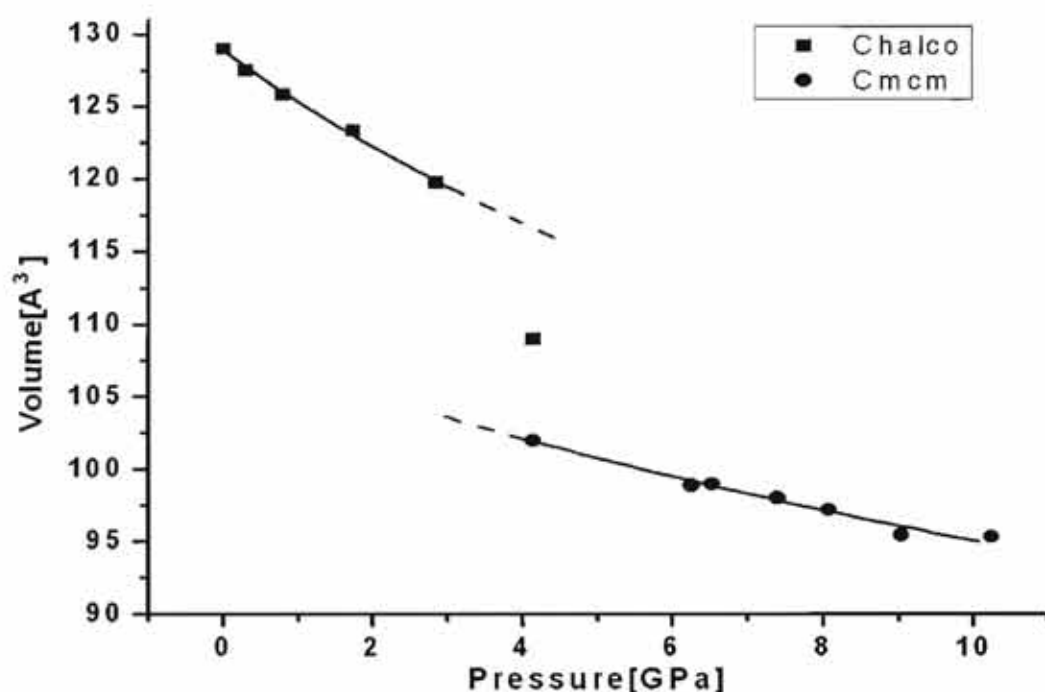
เป็นเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่สมบรูณ์ที่ความดันประมาณ 4.14 GPa และโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบใหม่สมบรูณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

จากการคำนวณระบรูโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม DICVOLO4 โดยใช้โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ที่ความดัน 6.25 GPa พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.827 \text{ \AA}$ และยังคงสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีจัดเรียงตำแหน่งของไอออนบวกแบบสุมทั้งนี้จากการพิจารณาความสมมาตรที่เกิดขึ้นในแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างของผลึกแสดงดังรูป 21 พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี full width half maximum (FWHM) ค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้พิจารณาได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของแถบการเลี้ยวเบนหลายแถบ โดยที่โครงสร้างผลึกที่เป็นไปได้ต้องเป็นโครงสร้างที่มีรูปทรงทางเรขาคณิตใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ซึ่งในที่นี้ก็คือโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ และมีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.75$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.25$ ซึ่งคล้ายคลึงกับ CuInSe_2 ซึ่งได้มีการค้นพบก่อนหน้านี้



รูปที่ 21 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ NaCl (บน) และโครงสร้างผลึกแบบ Cmcm (ล่าง)

จากรูปที่ 21 แสดงให้เห็นว่าการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement โดยรูปที่ 21 (บน) เป็นการปรับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น 5.870 \AA โดยมีค่า $R_{wp} = 4.37 \%$ และค่า $R_p = 3.14 \%$ และรูปที่ 21 (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 ซึ่งแสดงดั่งเส้นสีน้ำเงินพบว่าโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ สามารถคำนวณปรับเทียบกับโปรไฟล์ได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกแบบ NaCl เพราะจากค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่ $a \neq b \neq c$ ทำให้ทุกพีคที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร์ริกต่างกันเล็กน้อย ทำให้มีอสมมาตรเกิดขึ้นและ FWHM ค่อนข้างมาก จึงทำให้โครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ สามารถเข้ากันได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ NaCl



รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร $AgInTe_2$ ที่ได้จากการปรับโครงสร้างจากเทคนิค Rietveld Refinement และทำการปรับข้อมูลด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง

จากรูปที่ 22 พบว่า โครงสร้างผลึกแบบชาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างผลึกแบบชาลโคไพไรท์เป็นโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ มีปริมาตรลดลงประมาณ 14%

ผลการคำนวณด้วย DFT

นอกจากการพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมแล้ว ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ซึ่งได้ใช้พารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการคำนวณที่พิจารณาจากผลการทดลองเป็นหลัก สำหรับโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ สามารถทำการคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกที่สร้างขึ้นโดยอาศัยข้อมูลจากผลการทดลองเป็นหลัก โดยตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2

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

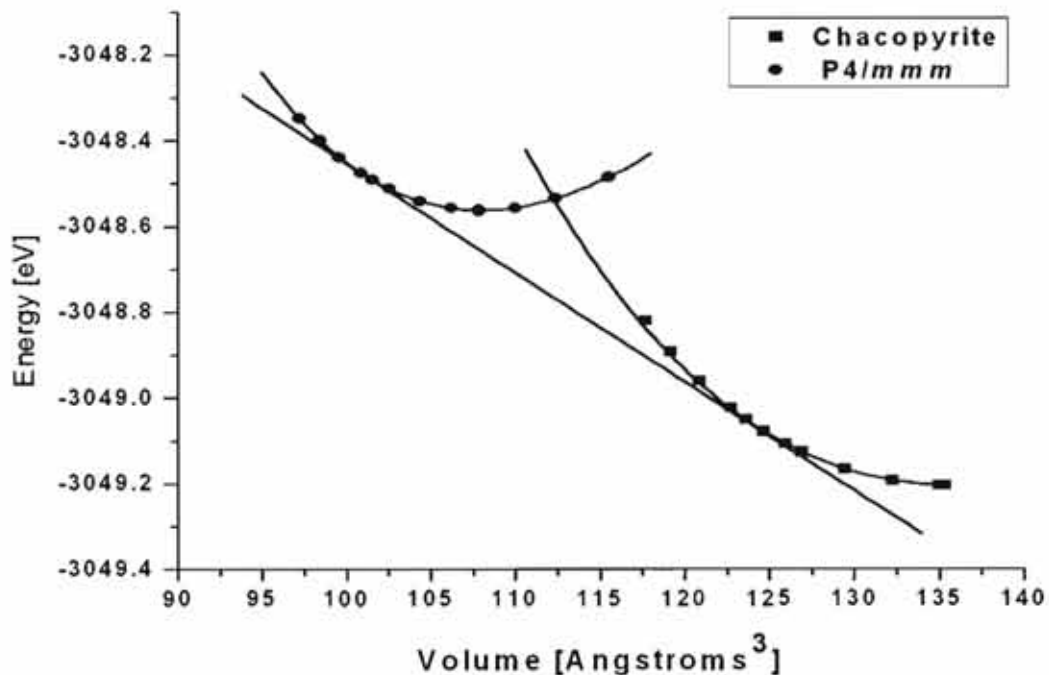
ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
		u	v	w
Ag	4	0.000	0.000	0.000
In	4	0.000	0.000	0.500
Te	8	0.240	0.250	0.125

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 4.3 ในการคำนวณนี้จะใช้วิธีจีโอเมทรีออปติไมเซชัน (Geometry Optimization calculation) โดยกำหนดให้มีการเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซได้ แต่จะจำกัดค่าตำแหน่งอะตอมไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง 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

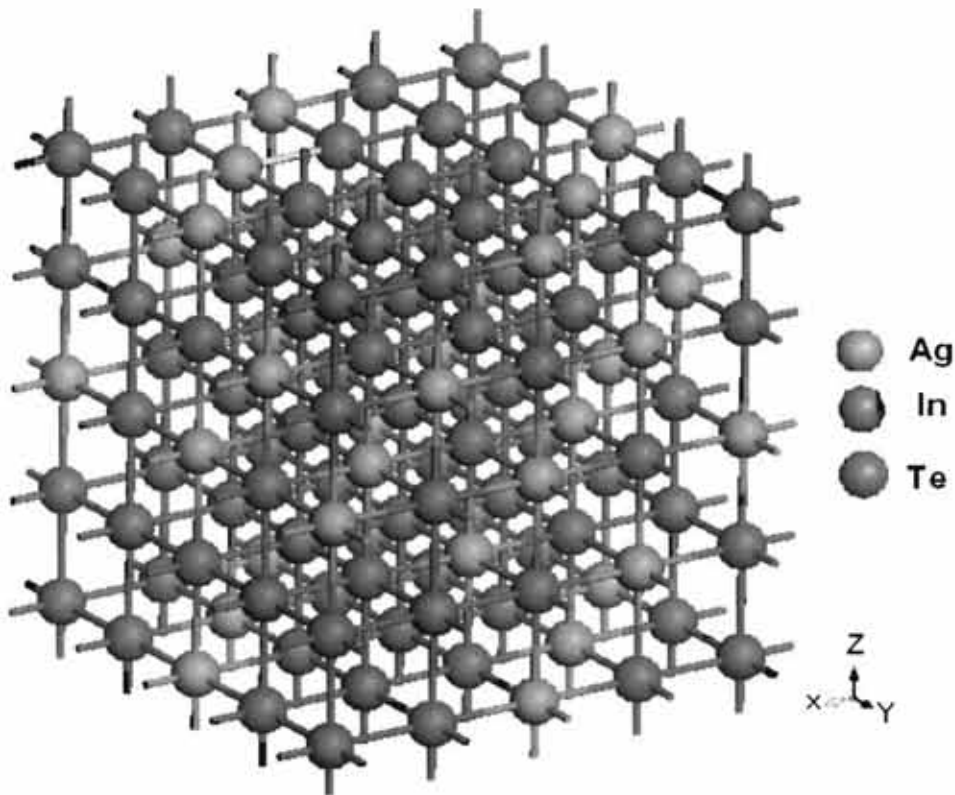


รูปที่ 23 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์และโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนัลที่มีหมู่สมมาตรเป็น P4/mmm

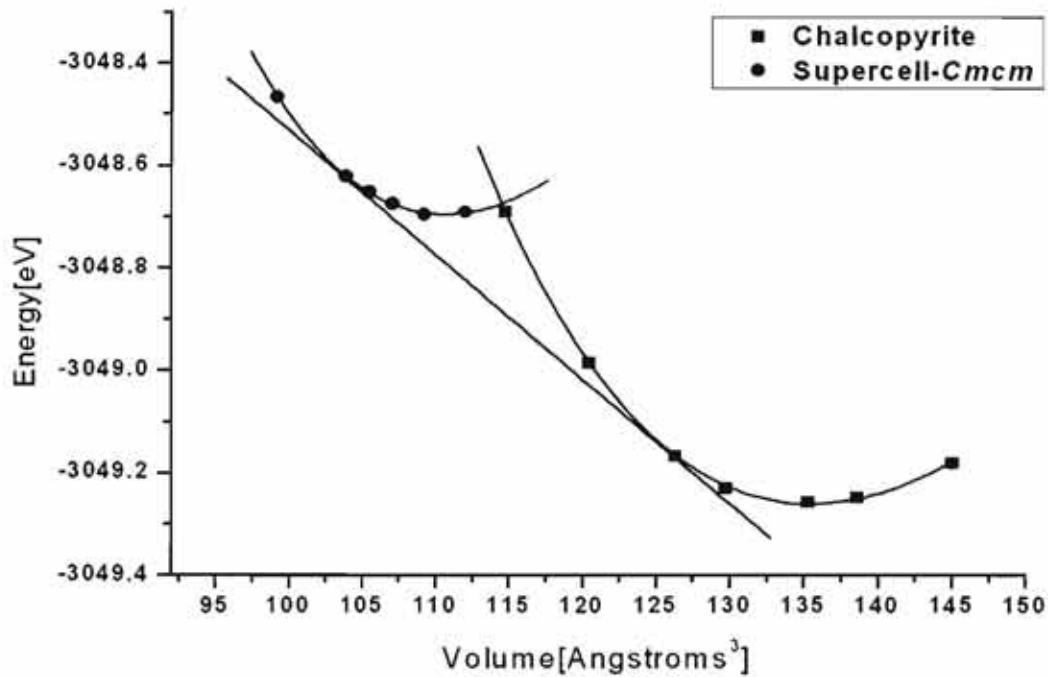
จากรูปที่ 23 พบว่าโครงสร้างผลึกแบบโคไพไรต์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบ P4/mmm โดยการพิจารณาจากเส้นตรงที่สัมผัสโครงสร้างทั้งสอง ทั้งนี้ได้พืดความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ด้วยสมการสภาวะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง ผล

การคำนวณพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ $P = 4.01$ GPa ทั้งนี้ โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 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 24 โครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ ที่มีมิติ เป็น $2 \times 2 \times 2$ และมีตำแหน่งอะตอมเหมือนกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl



รูปที่ 25 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์และโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรอมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm*

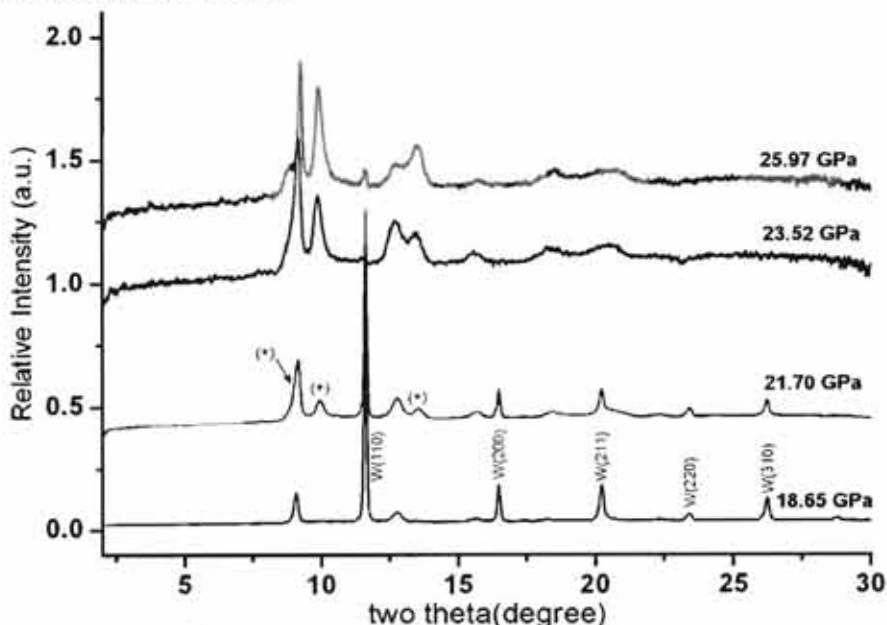
วิธีที่ 2 การคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกแบบหลายเซลล์ (Supercell) โดยพิจารณาโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีมิติเป็น $2 \times 2 \times 2$ ดังนั้นโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณทั้งสิ้น 8 เซลล์ ซึ่งมีการสลับตำแหน่งอะตอมของ Ag และ In ในอัตราส่วน 1 : 1 ดังแสดงในรูป 24 ทั้งนี้ได้ใช้การคำนวณโดยวิธีพลังงานจุดเดียว (Single Point Energy calculation) ซึ่งวิธีดังกล่าวจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงทั้งค่าคงที่แลตทิซและตำแหน่งของอะตอม ผลของพลังงานรวมและปริมาตรที่คำนวณได้แสดงดังรูปที่ 25 พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่ความดันประมาณ 3.80 GPa มีปริมาตรลดลงประมาณ 17 % โดยที่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 43.26 GPa และโครงสร้างแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 52.87 GPa

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

วิธีการ	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 AgInTe_2 ทั้งจากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมและการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธีได้แสดงดังตารางที่ 4 พบว่าทั้งการทดลองและการคำนวณด้วย DFT มีการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันในช่วงประมาณ 3 ถึง 4 GPa และโครงสร้างที่สองที่เกิดขึ้นมีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับ และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างแบบ NaCl ทั้งนี้อาจสรุปได้ว่าผลการคำนวณด้วย DFT สอดคล้องและสามารถสนับสนุนผลการทดลองโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมได้เป็นอย่างดี

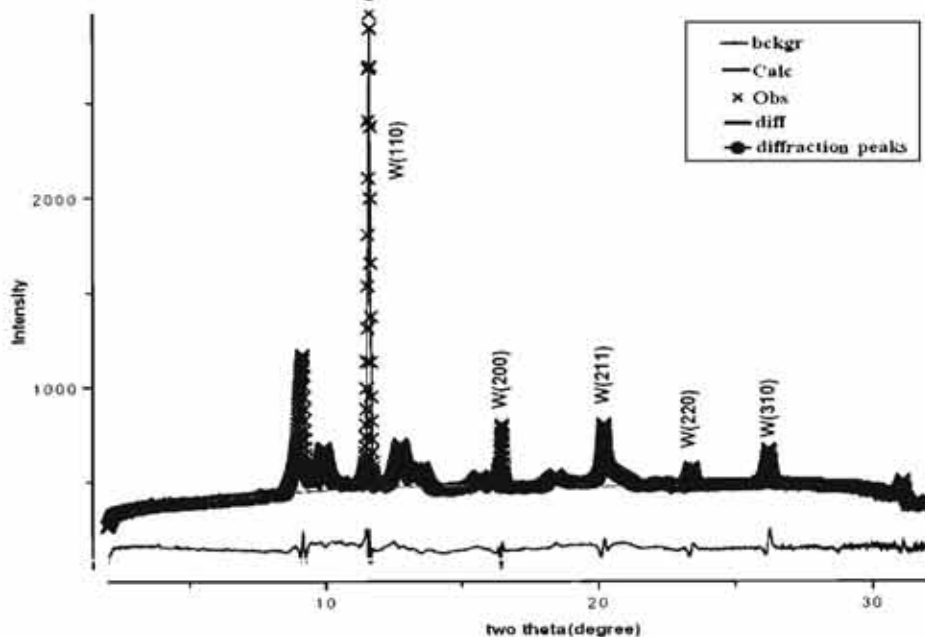
การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง



รูปที่ 26 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดัน 18.65 GPa ถึงความดัน 25.97 GPa

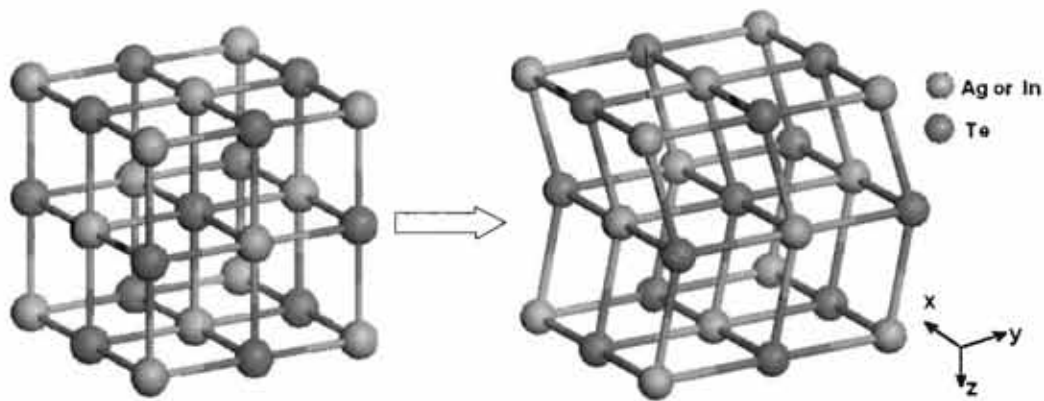
จากรูปที่ 26 พบว่าที่ความดัน 18.65 GPa โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ยังเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ที่มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น ทั้งนี้ที่ความดันดังกล่าวพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งทำหน้าที่เป็นวงแหวน gasket ใน DAC โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ CsCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 3.099 \text{ \AA}$ รวมมาด้วย เมื่อความดันถึง 21.70 GPa จะพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (+) แต่จนกระทั่งความดันถึง 25.97 GPa พบว่าแถบการเลี้ยวเบนเดิมยังคงปรากฏร่วมกับแถบการเลี้ยวเบนใหม่ซึ่งหมายความว่า อาจจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างเดิมเท่านั้น ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ภายใต้ความดันสูงของวรวิลักษณ์ (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 พบว่าโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.724 \text{ \AA}$ $b = 5.621 \text{ \AA}$ และ $c = 5.548 \text{ \AA}$ สามารถระบุกับแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์จากการทดลองได้ดี จึงทำให้มีความเป็นไปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองในสาร AgInTe_2 จะมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของสาร CuInSe_2



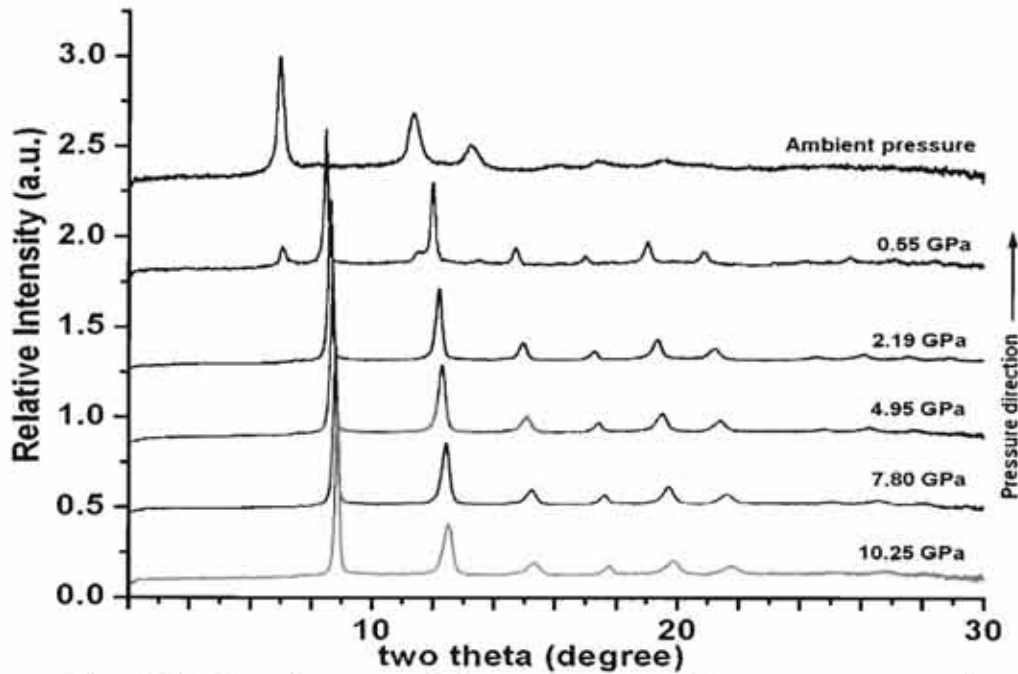
รูปที่ 27 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ของสาร AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ และโครงสร้างผลึกของรังสีเอกซ์

จากรูปที่ 27 พบว่าที่ความดัน 21.70 GPa โครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ 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 $c = 5.581 \text{ \AA}$ ร่วมกับทั้งสแตนท์ที่มีโครงสร้างแบบ 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 28



รูปที่ 28 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองของสาร $AgInTe_2$ โดยมีการเลื่อนระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010] โดยหมู่สมมาตรยังคงเป็น $Cmcm$

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



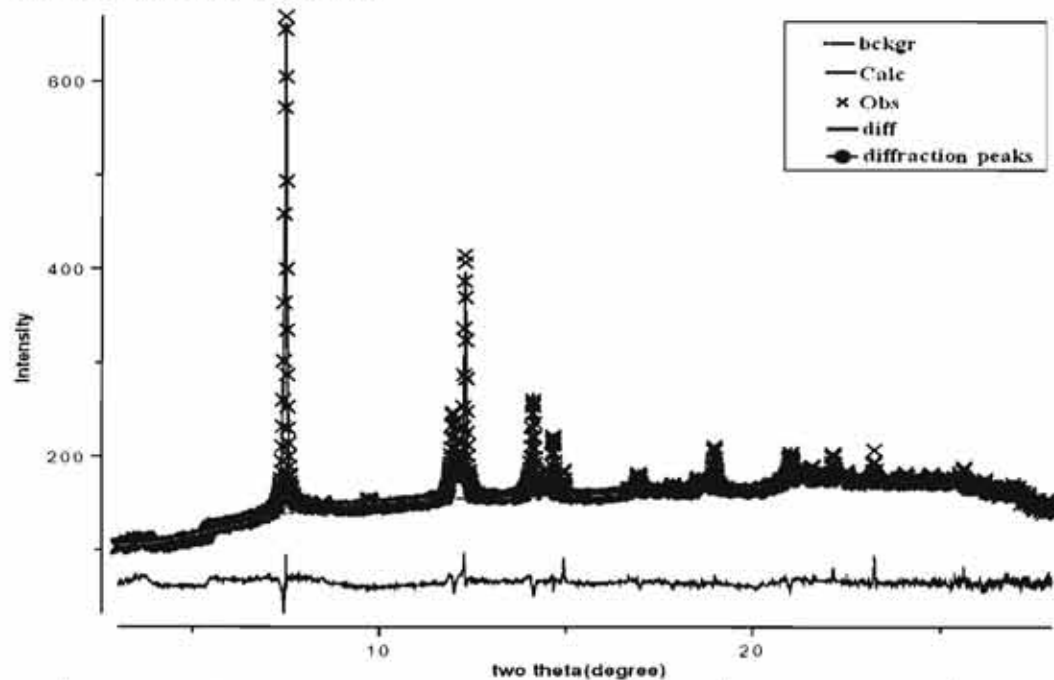
รูปที่ 29 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการลดความดัน จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากรูปที่ 29 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่มีตำแหน่งอะตอมแบบ NaCl ยังคงเสถียร จนกระทั่งถึงความดัน 0.55 GPa พบว่าเริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* กลับไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.441 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ในกระบวนการลดความดันมีค่าแตกต่างจากกระบวนการเพิ่มความดัน

จากกระบวนการเพิ่มความดันพบว่าโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ มีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น โดยระบุว่าเป็นโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์สามารถเป็นโครงสร้างกึ่งเสถียรได้ที่ความดันบรรยากาศ ไม่ได้เกิดจากความไม่บริสุทธิ์ของตัวอย่างสาร AgInTe_2 แต่อย่างใด ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งและกระบวนการลดความดันสามารถยืนยันได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏเป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จริง เพราะในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งพบว่าทั้งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* และในกระบวนการลดความดันพบว่าเมื่อลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศแล้ว โครงสร้างที่ปรากฏขึ้นที่ความดันบรรยากาศมีเพียงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เท่านั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าสาร AgInTe_2 ที่นำมาทำการทดลองเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์ ทั้งนี้โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดขึ้นจากกระบวนการปลูกผลึกนั่นเอง

AgGaTe₂

โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ

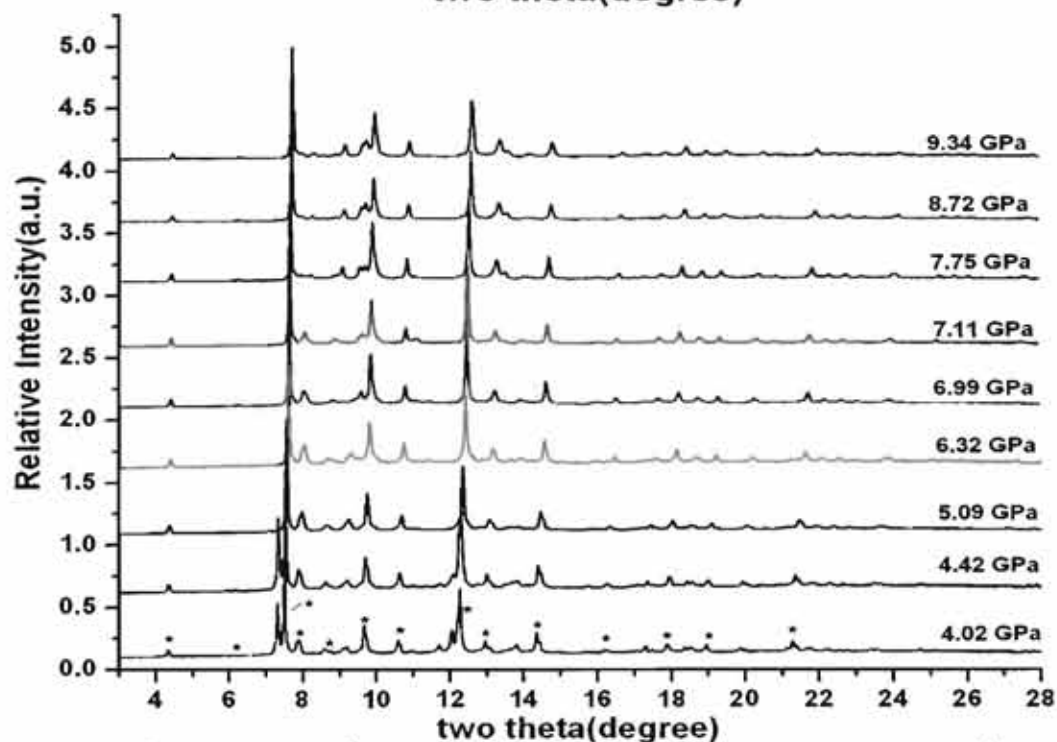
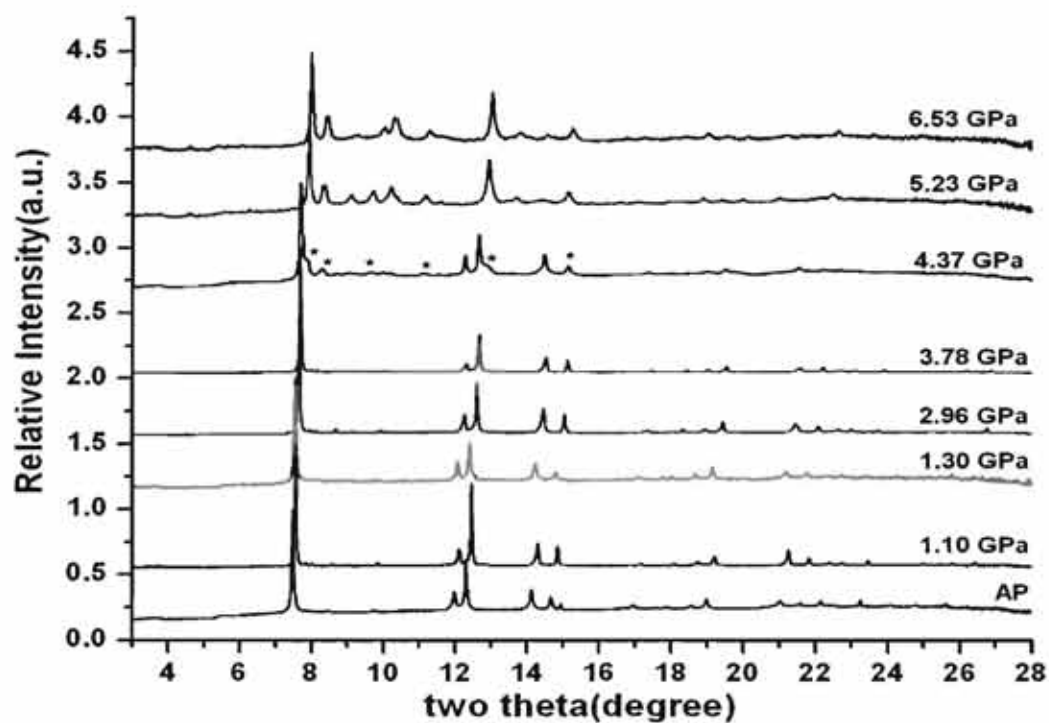


รูปที่ 30 การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

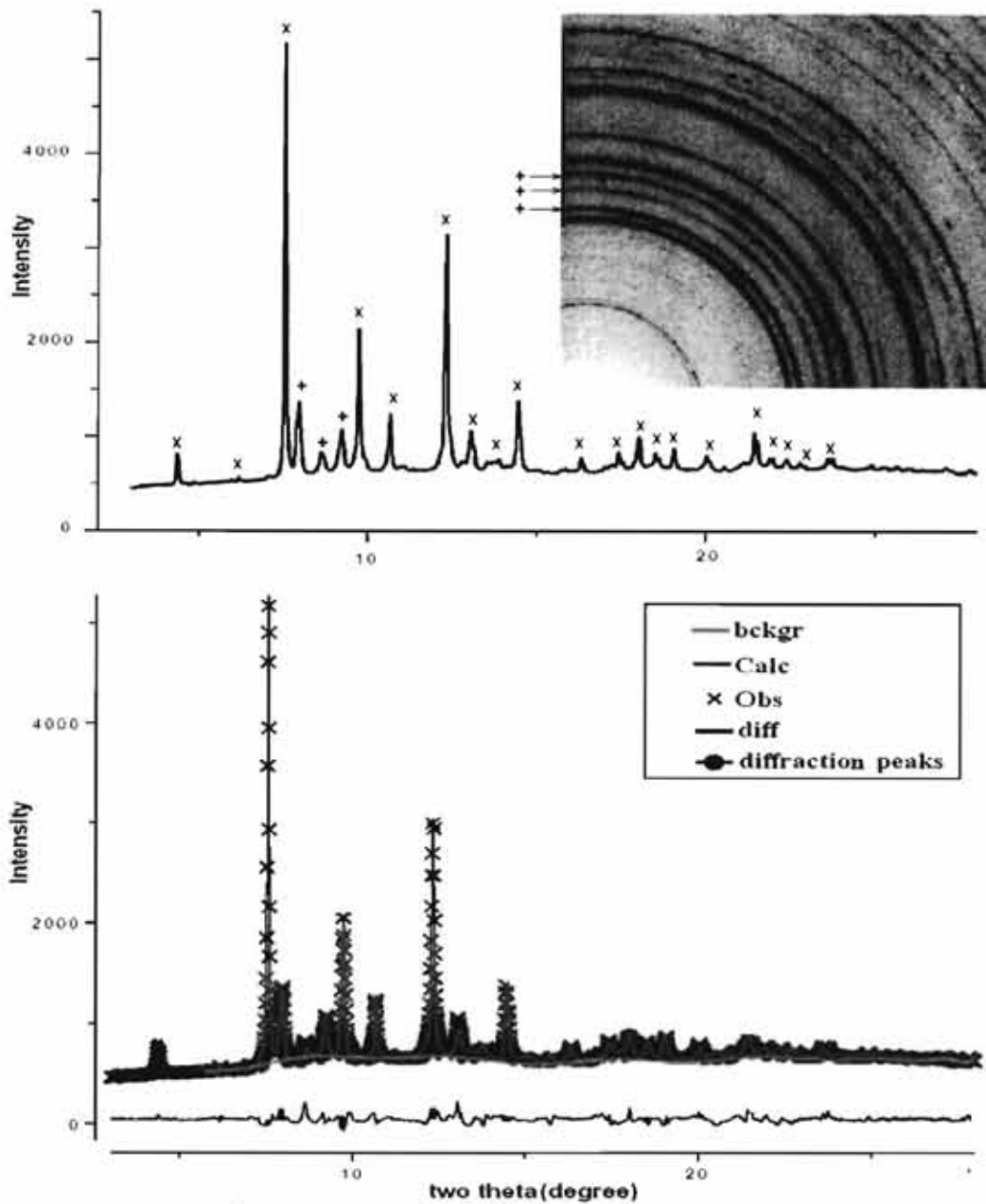
การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ในสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ แสดงดังรูปที่ 30 พบว่าสารกึ่งตัวนำ AgGaTe₂ ที่ความดันบรรยากาศมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.313 \text{ \AA}$ และ $c = 11.994 \text{ \AA}$ ทั้งนี้มีค่า $u = 0.27$ และ $\eta = 1.98$ โดยผลการฟิตมีค่า $R_{wp} = 2.34 \%$ และค่า $R_p = 1.77 \%$

การเปลี่ยนโครงสร้างในสาร AgGaTe₂

จากรูปที่ 31(บน) พบว่าโปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยสังเกตได้จากแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (*) เกิดขึ้นที่ความดัน 4.37 GPa แต่เมื่อเราพิจารณารูปที่ 4.15(ล่าง) พบว่าแถบการเลี้ยวเบนใหม่เดียวกันปรากฏขึ้นที่ความดัน 4.02 GPa ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งแรกที่ความดันประมาณ 4.02 GPa และแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์หายไปที่ความดันประมาณ 5.09 GPa ซึ่งความดันดังกล่าวเป็นความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างใหม่โดยสมบูรณ์



รูปที่ 31 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2 ที่ความดันต่าง ๆ ด้วยการใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 0.4654 Å (บน) และความยาวคลื่น 0.44397 Å (ล่าง) โดยที่เครื่องหมาย (*) ระบุแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่เริ่มปรากฏ

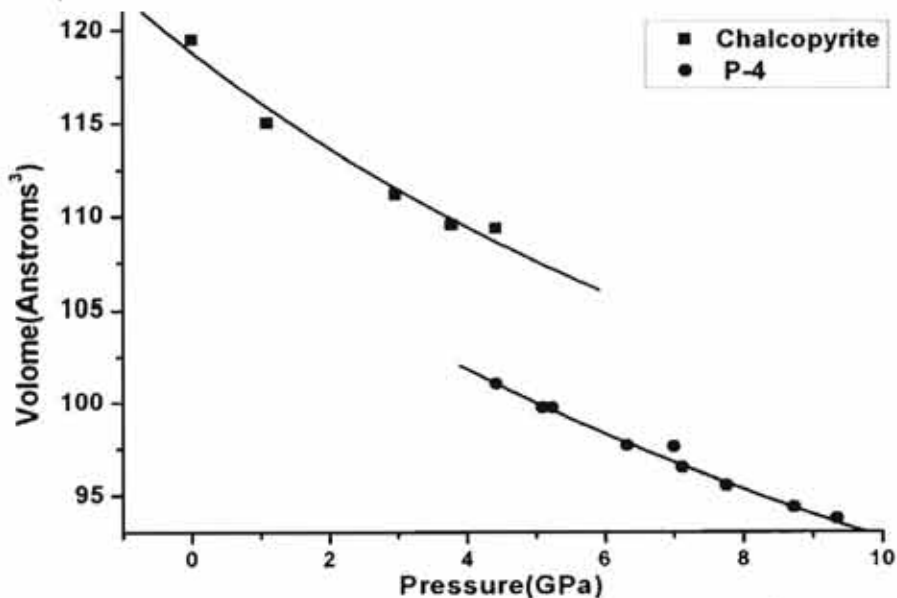


รูปที่ 32 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2 ที่ความดัน 5.09 GPa โดยระบุเครื่องหมายโครงสร้างร่วมที่เกิดขึ้น โดยที่เครื่องหมาย (x) และ (+) ระบุถึงสองโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง (บน) และทำการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld refinement โดยที่พีคที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) ปรับโครงสร้างด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $P\bar{4}$ และพีคที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ปรับโครงสร้างด้วยโครงสร้างผลึกแบบ $Cmcm$ (ล่าง)

จากการพิจารณาโปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในรูปที่ 4.16 (บน) ที่ความดัน 5.09 GPa พบว่าโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นมีทั้งหมด 2 โครงสร้าง ซึ่งระบุโดยเครื่องหมาย(x) และ (+) ทั้งนี้ในการแยกโครงสร้างร่วมได้พิจารณาจากรูปแบบของแถบการ

เลี้ยวเบนพบว่ารูปแบบของแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) มีความไม่สม่ำเสมอเกิดขึ้น ซึ่งแตกต่างจากแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) นอกจากนี้ยังพิจารณาจากโปรไฟล์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีการเปรียบเทียบกันระหว่างโปรไฟล์ที่เกิดจากความดันในแต่ละค่า ซึ่งได้แสดงไว้แล้วในรูปที่ 31 (ล่าง) นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Mori และคณะ ซึ่งได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูง ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมกันขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้จากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ดังแสดงในรูปที่ 32 (ล่าง) พบว่าโครงสร้างที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) เป็นโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนอลที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P\bar{4}$ ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.833 \text{ \AA}$ และ $c = 5.862 \text{ \AA}$ และมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ นอกจากนี้ที่ความดันโครงสร้างร่วมที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ซึ่งมีแถบการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดค่อนข้างน้อย จึงระบุโครงสร้างผลึกได้ค่อนข้างยาก แต่ทั้งนี้โครงสร้างดังกล่าวก็สามารถพิตได้ดีกับโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ 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 $v = 0.12$ โดยผลการพิตมีค่า $R_{wp} = 4.01 \%$ และค่า $R_p = 2.82 \%$ ซึ่งผลการปรับโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 32 (ล่าง)

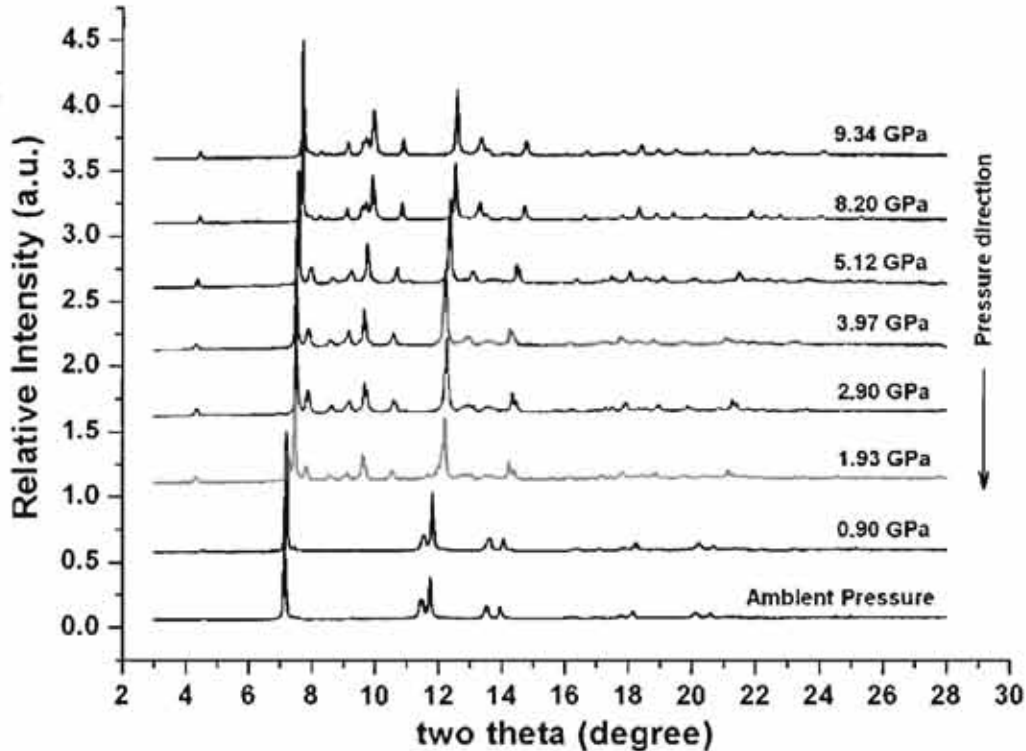
ทั้งนี้มีการเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างร่วม $Cmcm$ ไปเป็นโครงสร้างร่วมที่สองที่ความดันประมาณ 6.99 GPa และเปลี่ยนโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 7.75 GPa ซึ่งโครงสร้างร่วมที่สองดังกล่าวมีแถบการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นค่อนข้างน้อยเช่นกัน จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ชัดเจน



รูปที่ 33 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร AgGaTe_2 ที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement และทำการพิตข้อมูลด้วยสมการสภาวะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง

จากรูปที่ 33 พบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างแบบ $P\bar{4}$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เป็นโครงสร้างผลึกแบบ $P\bar{4}$ และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 %

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



รูปที่ 34 โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของ AgGaTe_2 ในกระบวนการการลดความดันจากความดัน 9.34 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากรูปที่ 34 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

บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและแนวทางในการดำเนินการวิจัยในโครงการต่อเนื่อง

การศึกษานิวเคลียร์กึ่งตัวนำ CuInSe_2 , AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้ DAC เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันทำได้โดยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม ซึ่งมีความยาวคลื่นสัมพันธ์กับความดัน และใช้อิมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้าง ได้ทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง ซึ่งสามารถแยกสรุปผลและวิจารณ์ผลการวิจัยได้ดังนี้

CuInSe_2

ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้กลุ่มผู้วิจัยได้ทำการศึกษาคโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มเทลลูไรด์ที่มีการนำไปใช้งานประยุกต์อย่างกว้างขวางคือ CuInSe_2 ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการศึกษานิวเคลียร์กึ่งตัวนำที่มีความดันสูงถึง 53.2 GPa ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบกระจายมุมพบว่า CuInSe_2 มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างที่สภาวะความดันปกติซึ่งเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.781 \text{ \AA}$ และ $c = 11.620 \text{ \AA}$ ไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีความดัน 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 $c = 4.980 \text{ \AA}$ โดยอาการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดพบว่าเป็นโครงสร้างที่มีการเพี้ยนรูปไปจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพียงเล็กน้อย โดยเกิดการเคลื่อนตัวของอะตอมในระนาบ (200) ในทิศทาง [010] ซึ่งอะตอมทั้งสองชนิดยังอยู่ที่ตำแหน่ง 4(C) โดยอะตอมของ Cu และ In อยู่ที่ตำแหน่ง (0, 0.7, 0.25) และอะตอมของ Se อยู่ที่ตำแหน่ง (0, 0.1569, 0.25) การค้นพบนี้นำไปสู่การอธิบายกลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในตระกูลเทลลูไรด์และขยายผลการศึกษาไปยังการคำนวณเชิงทฤษฎีที่เป็นส่วนหนึ่งของแผนงานวิจัยต่อเนื่องในปีที่สอง

AgInTe_2

การศึกษานิวเคลียร์กึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมพบว่าที่ความดันบรรยากาศ AgInTe_2 มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.515 \text{ \AA}$ มีค่า $u = 0.24 \text{ \AA}$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้พบว่ามีโครงสร้างร่วมเป็นโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้มี

การรายงานไว้แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจนถึง 4.14 GPa พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm* ที่มีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.75$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.25$ ซึ่งพารามิเตอร์ภายในดังกล่าวทำให้โครงสร้างแบบ *Cmcm* มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ทั้งนี้เนื่องจากผลการทดลองในช่วงการเพิ่มความดันไม่สามารถระบุความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ชัดเจน จึงอาจสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเริ่มเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 3 – 4 GPa และในการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้มีปริมาตรลดลง 14 % และการเปลี่ยนโครงสร้างสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

ในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการคำนวณด้วย DFT ในสาร AgInTe_2 โดยแบ่งตามการจำลองโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง ได้เป็น 2 วิธีดังนี้

1. การคำนวณด้วยวิธี Geometry Optimization
2. การคำนวณด้วยวิธี Single Point Energy

โดย 2 วิธีดังกล่าวใช้ ultrasolf pseudopotential และฟังก์ชัน GGA- PBE โดยผลการคำนวณทั้งสองวิธีได้แสดงในตารางที่ 5

ตารางที่ 5 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี

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

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

จากตารางที่ 5 พบว่าความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง มีค่าอยู่ในช่วงความดันประมาณ 3 – 4 GPa ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ทั้งนี้ ทั้งโครงสร้าง ตำแหน่งของอะตอม ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และปริมาตรที่ลดลงในการเปลี่ยนโครงสร้าง มีค่าใกล้เคียงและสอดคล้องกับผลการทดลองเช่นกัน จึงสรุปได้ว่าการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี สามารถจำลองธรรมชาติของการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงได้ โดยเปลี่ยน

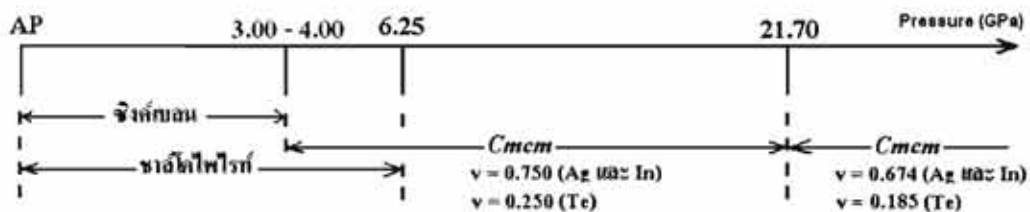
โครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกที่มีค่า $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ โดยมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl

การเปลี่ยนความดันครั้งที่สองเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวไม่มีการเปลี่ยนหมู่สมมาตร แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน โดยโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm* ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง มีค่าพารามิเตอร์ของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.674$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.185$ ซึ่งทำให้พิจารณาได้ว่า มีการเลื่อนของระนาบ (200) ในทิศทาง [010] ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร CuInSe_2 ภายใต้ความดันสูง

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

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 26 GPa ได้แสดงไว้ในรูปที่

35



รูปที่ 35 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 26 GPa

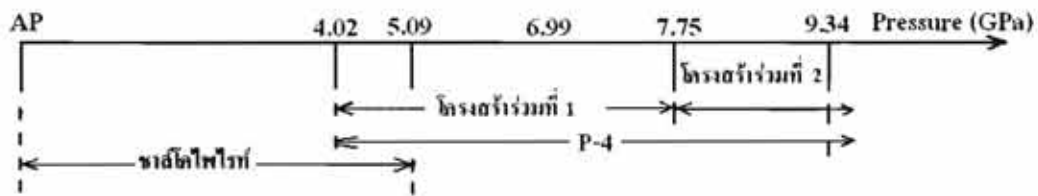
AgGaTe_2

การศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม 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 ซึ่งโครงสร้างที่ความดันสูงเป็นโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัลที่มีหมู่สมมาตร *P-4* และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลน ในการเปลี่ยนโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ *P-4* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 % ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าว พบว่ามีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้นด้วย ซึ่งพิจารณาได้จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น และยัง

สอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Mori และคณะ ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมีแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏชัดเจนค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างร่วมได้อย่างชัดเจน

นอกจากนี้ ทำนองเดียวกันกับในกรณีของสาร AgInTe_2 ในการศึกษาสาร AgGaTe_2 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาลีโคไพไรท์เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 1.93 GPa และที่ความดันบรรยากาศโครงสร้างผลึกแบบซาลีโคไพไรท์มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.286 \text{ \AA}$ และ $c = 12.032 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซมีค่าต่างไปจากกระบวนการเพิ่มความดัน

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ภายใต้อุณหภูมิสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 10 GPa ได้แสดงในรูปที่ 36



รูปที่ 36 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 9.34 GPa

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] B.D. Cullity, S.R. Stock. *Elements of X-Rays Diffraction*. 3rd ed. New Jersey : Prentice, 2001.
- [12] E. Gullikson. Available from: http://henke.lbl.gov/optical_constants/
- [13] T. Bovornratanaraks. *X-Ray Crystallography I*. Chulalongkorn University, (2006).
- [14] M.I. McMahon. *High Pressure Diffraction and Structure Determination from Powders*. University of Edinburgh, UK.
- [15] Image Plate. Available from : <http://www.fujifilm.com>
- [16] Suchath Kriadwattanacharoen. *Computed Radiography*. Chiangmai University.
- [17] V. Saengsuwan. M.Sc. Thesis. Chulalongkorn University, (2004).
- [18] S. Desgreniers and K. Lagarec. *Journal of Applied Crystallography* 31(1998) : 109.
- [19] H. M. Rietveld. *Journal Applied Crystallography* 2(1969) : 65.
- [20] K. Kotmool. M.Sc. Thesis. Chulalongkorn University, (2008).
- [21] A.C. Larson and R.B. Von Dreele. *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, 2000.

การเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะรุนแรง
Structural phase transitions of elemental metals under extreme conditions

บทที่ 1 บทนำ

ในงานวิจัยนี้ กลุ่มผู้วิจัยได้ศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของวัสดุซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงในระดับอะตอมหรือโมเลกุลที่เป็นหน่วยที่เล็กที่สุดของวัสดุนั้นๆ การดำเนินการวิจัยเป็นการทำควบคู่กันระหว่างการทดลองในห้องปฏิบัติการและการคำนวณเชิงทฤษฎีด้วยคอมพิวเตอร์สมรรถนะสูง โดยในส่วนของทดลองนั้นดำเนินการโดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี 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 (ในที่นี้ระบบคือวัสดุต่างๆ นั้นเอง) และด้วยหลักการทางอุณหพลศาสตร์ซึ่งกล่าวว่าระบบจะเลือกอยู่ในสถานะที่มีพลังงานต่ำสุด เมื่อเรานำหลักการนี้มาใช้วิเคราะห์ผลการคำนวณที่ได้จากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น จะทำให้เราสามารถหาสถานะของวัสดุที่เสถียรที่สุดได้

นอกจากนี้ ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น ยังให้ค่าสถานะและการกระจายตัวของอิเล็กตรอน และให้ปริมาณทางฟิสิกส์สถิติของระบบอิเล็กตรอนด้วย ดังนั้น นอกจากสถานะที่เสถียรที่สุดแล้ว สมบัติทางฟิสิกส์สถิติต่างๆ ก็สามารถคำนวณได้ด้วย ทฤษฎีนี้จึงมีประโยชน์

และเป็นที่ยอมรับมาก เพราะสามารถให้ผลการคำนวณที่สามารถนำไปเปรียบเทียบับผลการทดลองได้โดยตรง และในบางกรณี ทฤษฎียังให้คำทำนายผลในส่วนที่การทดลองยังไม่ถึงอีกด้วย ทั้งนี้ เนื่องจากการทดลองที่สภาวะรุนแรงนั้นมีค่าใช้จ่ายสูงแปรผันตามสภาพความรุนแรง 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 และความแข็งสูงสุด สมบัติเหล่านี้ทำให้เพชรมีคุณค่าทั้งในเชิงวิทยาศาสตร์และเชิงเศรษฐกิจ ในขณะที่คาร์บอนในบางอัญรูปนั้นมีสีดำด้าน เพราะ แม้คาร์บอนจะมีประโยชน์บ้างแต่ก็ทำได้ง่ายและราคาถูก ที่สำคัญที่สุดคือ เพชรไม่คืนรูปกลับไปเป็นคาร์บอนได้ง่ายนักหลังจากนำขึ้นมาบนผิวโลกแล้ว ทำให้สมบัติทุกอย่างของเพชรยังคงอยู่ แม้ว่าความดันและอุณหภูมิที่ผิวโลกจะต่ำกว่าสภาวะตอนที่เกิดเพชรมากๆ อีกอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนคือ คาร์บอนนาโนทิวบ์ (carbon nanotubes) ซึ่งเกิดภายใต้ประกายไฟจากไฟฟ้าแรงสูง คาร์บอนนาโนทิวบ์มีสมบัติทางฟิสิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ อย่างเช่น การนำความร้อนอย่างมีประสิทธิภาพ การที่สามารถจะสร้างให้เป็นตัวนำหรือกึ่งตัวนำก็ได้ อีกทั้งยังมีความแข็งแรงและความยืดหยุ่นสูงมาก ซึ่งสมบัติเหล่านี้จะนำไปสู่การประยุกต์ใช้งานในหลากหลายสาขา ไม่ว่าจะเป็นเชิงวัสดุศาสตร์ การแพทย์ วิศวกรรมศาสตร์ ฯลฯ

ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกโลหะสตรอนเทียม (Strontium, Sr) เป็นวัสดุที่จะทำการศึกษา เพราะสตรอนเทียมมีการใช้งานหลากหลายมาก อย่างเช่น ใช้ในสารประกอบเซรา

มีกส์ทำให้มีสมบัติเป็นตัวนำยิ่งยวด (superconductors) เป็นสารแม่เหล็ก (magnetic compounds) หรือเป็นวัสดุที่เปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้า (thermoelectric materials) และเนื่องจากสตรอนเทียมเป็นธาตุโลหะที่มีฟิลิกส์ที่น่าสนใจหลายประการ อย่างเช่น สตรอนเทียมมีการเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างหลายชุดภายใต้ความดันสูง จากผลทดลองของห้องปฏิบัติการฟิลิกส์สภาวะรุนแรง (T. Bovornratanaraks, et.al., 2006) พบว่า สตรอนเทียมมีสถานะเป็นของแข็งที่มีโครงผลึกแบบ fcc ที่อุณหภูมิห้องและความดันปรกติ เมื่อความดันเพิ่มขึ้นเป็น 3.5 GPa สตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงโครงผลึกเป็นแบบ bcc และเมื่อเพิ่มความดันสูงขึ้นอีกพบว่า 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) แต่สำหรับสถานะที่ความดันสูงขึ้น Sr-III นั้น นักวิจัยเคยเชื่อว่า Sr-III มีโครงสร้างแบบ distorted simple cubic แต่จากการศึกษาต่อมา มีผู้เสนอว่าโครงสร้างเป็นแบบ orthorhombic (M. Winzenick and W. B. Holzapfel, 1996) และในสถานะนี้ยังปรากฏว่ามีโครงสร้างที่ไม่สามารถระบุได้แน่ชัดอยู่ด้วย มีผู้ศึกษาต่อมาเสนอว่า ถ้าโครงสร้างที่ไม่สามารถระบุชนิดได้นี้ ออกไป Sr-III จะมีโครงผลึกแบบ tetragonal แบบในติบุกที่มีสถานะเป็น β -tin (D. R. Allan, et.al., 1998) ที่ความดันสูงขึ้นสตรอนเทียมจะมีโครงสร้างเป็น 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 และมีโอกาสเกิดพอๆ 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 มันจะทำนายว่าสตรอนเทียมจะต้อง

เปลี่ยนสถานะเป็น 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 โฟนอนซึ่งเป็นควอนตัมของการสั่นของวัสดุนั้นเชื่อมโยงโดยตรงกับสมบัติเชิงกลของวัสดุนั้น ดังนั้นจึงมีเหตุให้เชื่อได้ว่า สมบัติเชิงกลอาจเป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่สามารถใช้อธิบายหรือเติมเต็มสิ่งที่งานทฤษฎีในอดีตไม่สามารถใช้อธิบายผลการทดลองได้ 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 ที่วัสดุควบแน่นนี้แสดงออกมา จะสะท้อนมาจากพฤติกรรมในระดับจุลภาคของระบบนั้นๆ ซึ่งค่าวาระดับจุลภาคในที่นี้นั้นลงลึกไปถึงระดับอิเล็กตรอนที่อยู่ในอะตอมหรือโมเลกุลของวัสดุนั้น โดยพฤติกรรมของอิเล็กตรอนสามารถอธิบายได้โดยทฤษฎีควอนตัม ดังสมการแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian)

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{I,J} \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I,J} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

m คือมวลของอิเล็กตรอน e คือค่าประจุของอิเล็กตรอน Z เป็นเลขอะตอมของนิวเคลียส r_i เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของอิเล็กตรอน และ R_I เป็นเวกเตอร์บอกตำแหน่งของนิวเคลียสของอะตอม โดยพจน์แรกอธิบายพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พจน์ที่สองอธิบายพลังงานศักย์ดึงดูดแบบคูลอมบ์ (Coulomb attractive potential) ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียสของอะตอม พจน์สุดท้ายคือพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนที่ผลักกันเอง อย่างไรก็ตาม อิเล็กตรอนเป็นอนุภาคที่เหมือนกันทุกตัว (identical particles) และมีสปิน $\frac{1}{2}$ ดังนั้น อิเล็กตรอนจะสามารถสลับที่กันได้ และจะมีแรงผลักทางสถิติเนื่องจากหลักการกีดกันของเพาลี (Pauli exclusion principle) อยู่ด้วย ซึ่งปรากฏการณ์นี้และแรงผลักแบบนี้ไม่สามารถจำลองด้วยสมการควอนตัมง่าย ๆ ได้ นักฟิสิกส์เรียกพลังงานที่มาจากปรากฏการณ์นี้รวมๆ กันว่า พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy)

นอกจากนี้ พลังงานจากพลศาสตร์ของอะตอมหรือโมเลกุลก็จะละไว้ไม่พูดถึงจนกระทั่งถึงส่วนสุดท้ายของบทนี้ เหตุผลทางฟิสิกส์คือ อะตอมมีมวลมากกว่าอิเล็กตรอนหลายพันหลายหมื่นหรืออาจจะหลายแสนเท่า ดังนั้น ในสภาวะทั่วไป อิเล็กตรอนจะไม่รับรู้ถึงการเคลื่อนไหวของอะตอมเลย นั่นคือเราสามารถคำนวณระบบอิเล็กตรอนและคำนวณพลศาสตร์ของอะตอมแยกกันได้ แต่สำหรับสตรอนเทียม นั้น อย่างไรก็ตามอย่างที่ได้อธิบายไว้ก่อนหน้านี้คือ เมื่อความดันสูงขึ้น การทดลองตัวนำยิ่งยวดแสดงให้เห็นว่า อิเล็กตรอนมีอันตรกิริยากับนิวเคลียสมากขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) โดยผ่านทางอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับโฟนอน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ พลศาสตร์ของอะตอมจึงมีความสำคัญและจะได้กล่าวถึงในโอกาสต่อไป

สมการควอนตัมตั้งต้นของเรานั้นเป็นสมการของวัตถุหลายชิ้น โดยการหาคำตอบที่เป็นฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอิเล็กตรอน ดังนี้

$$\hat{H}\psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_i, \dots) = E\psi(r_1, r_2, r_3 \dots, r_i, \dots)$$

การแก้ปัญหาด้วยการใช้วิธีนี้จริงๆ นั้นมีปัญหาค่อนข้างมาก โดยเฉพาะเมื่อเรามีทรัพยากรในการคำนวณที่จำกัด ทั้งในแง่ของ ประสิทธิภาพของเครื่องคำนวณ เวลา และแรงงานมนุษย์ ดังนั้น ในการแก้ปัญหานี้ เราจึงเปลี่ยนมุมมองในการคำนวณใหม่ โดยแทนที่จะพยายามแก้

สมการแฮมิลโทเนียนตรงๆ 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 $U[n]$ เป็นพลังงานศักย์ทั้งหมดที่มีในระบบไม่ว่าจะมาจากแรงผลักระหว่างเหล้าอิเล็กตรอนหรือมาจากแรงผลักทางสถิติ $v_{ext}(\mathbf{r})$ 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 และจากหลักการที่ว่าระบบจะเลือกอยู่ในสภาวะที่มีพลังงานต่ำที่สุด หากเราทำการหาค่าต่ำสุดของสมการพลังงานนี้ เราก็จะได้คำตอบทันที และแคลคูลัสของการแปรผัน (calculus of variation) เราพบว่าพลังงานจะมีค่าต่ำสุดก็ต่อเมื่อ ฟังก์ชันคลื่นเป็นไปตามสมการนี้

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

โดย $V_{eff}(\mathbf{r})$ เป็นศักย์ที่เกิดจากผลรวมของศักย์คูโลมบ์ V_C ศักย์จากพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ V_{xc} และศักย์ภายนอกในระบบ 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

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

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) โดยได้รับความร่วมมือให้ใช้โปรแกรมและทรัพยากรคอมพิวเตอร์จากทีมวิจัยวัสดุควบแน่นของศาสตราจารย์ Rajeev Ahuja จากมหาวิทยาลัยแห่งเมืองอูปลาลา (Uppsala university) ประเทศสวีเดน

เพื่อความสมบูรณ์ เราจะกล่าวถึงรายละเอียดทางเทคนิคของการคำนวณพอสังเขป โดยฟังก์ชันศักย์แบบ PAW (P.E. Blöchl, 1994, G. Kresse, and J. Joubert, 1999) จะกำหนดให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงาน 4s 4p 5s เป็นอิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence states) และรัศมีของ

นิวเคลียสของสตรอนเทียมใช้รัศมีเทียมที่ 2.5 อังสตรอม สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สลับกัน เราใช้ฟังก์ชันแบบ 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 จุดสำหรับ 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 โดยคำนวณที่โครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันหลายแบบ ทั้งที่พบในการทดลองและที่ไม่พบในการทดลอง เมื่อคำนวณเสร็จแล้ว เราได้ทำการเปรียบเทียบเอนทัลปีเพื่อระบุว่าโครงสร้างผลึกใดมีความเสถียรที่สุดที่ความดันที่กำหนด ปรากฏว่ามีบางโครงสร้างที่ผลการคำนวณสอดคล้องกับผลการทดลอง แต่ก็มีโครงสร้างอีกจำนวนหนึ่งที่ผลการคำนวณไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง ผู้วิจัยได้แสดงให้เห็นว่าพลศาสตร์ของอะตอมอาจมีผลต่อความเสถียรของโครงสร้างผลึก โดยได้คำนวณสมบัติการสั่น โฟนอน และคำนวณค่าคงที่ความยืดหยุ่น ซึ่งผลการคำนวณเหล่านี้ได้แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างผลึกที่มีเอนทัลปีต่ำสุดนั้นอาจไม่เสถียรในเชิงพลศาสตร์ก็ได้ ซึ่งผลในเบื้องต้นนี้เปิดทางให้เราอธิบายความไม่สอดคล้องระหว่างผลการคำนวณพลังงานและผลการทดลองได้ต่อไป

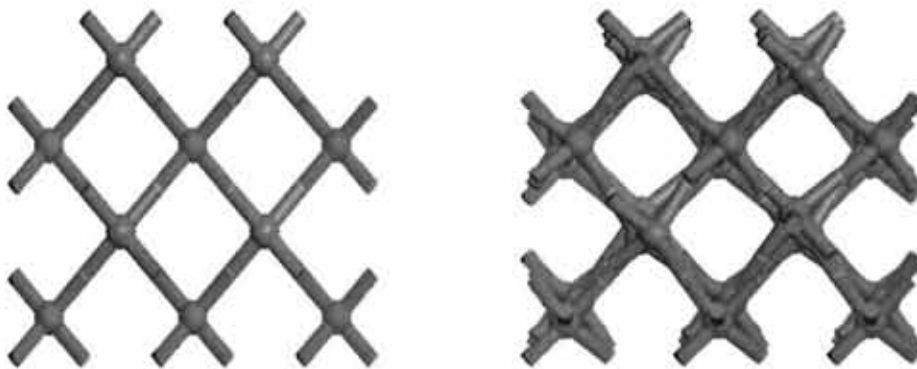
จากที่ได้กล่าวไว้แล้วในบทนำว่าสตรอนเทียมมีลำดับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกตามความดันที่เพิ่มขึ้น ดังนี้ fcc \rightarrow bcc \rightarrow Sr-III (β -lin) \rightarrow Sr-IV (monoclinic) \rightarrow Sr-V (host-guest) ซึ่งลำดับนี้ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ดังนั้น เมื่อเราลงมือคำนวณ ผู้วิจัยจึงนำโครงสร้างที่พบจากการทดลองมาคำนวณ และเพิ่มโครงสร้างอื่นๆ ได้แก่ hcp shcp dhcp 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)

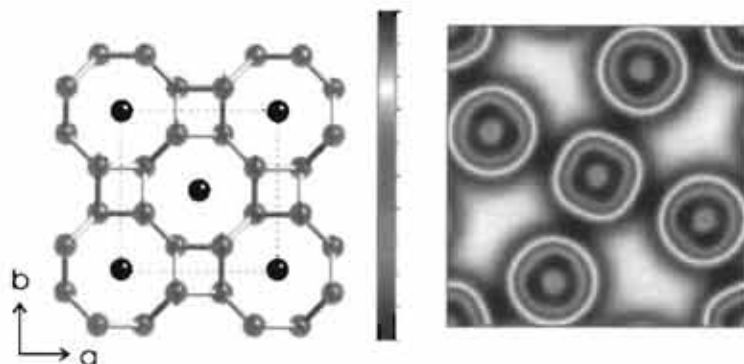
ผู้วิจัยได้พิจารณาสมบัติของสตรอนเทียมในสถานะ fcc และ bcc ก่อน เพราะว่าสองสถานะนี้มีผู้ศึกษาไว้เป็นอย่างดี ทั้งนี้ก็เพื่อเปรียบเทียบและทดสอบความน่าเชื่อถือของวิธีการทางทฤษฎี โดยการคำนวณให้ผลว่า โครงสร้างแบบ fcc เป็นโครงสร้างที่เสถียรภายใต้อุณหภูมิและความดันปรกติ และจะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ bcc เมื่อความดันสูงขึ้นเป็น 1 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานทางทฤษฎีอื่นๆ และสอดคล้องกับผลการทดลอง โดยเฉพาะค่าพารามิเตอร์ของโครงสร้างที่มีการศึกษากันมาแล้วเป็นอย่างดีและใช้กันอย่างแพร่หลาย (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 ทำให้ผู้วิจัยมั่นใจว่าวิธีที่ใช้ในการคำนวณมีความน่าเชื่อถือสูง

จากนั้น ผู้วิจัยได้คำนวณสมบัติของ Sr-III และ Sr-IV โดยทั้งสองโครงสร้างมีลักษณะดังรูปที่ 1



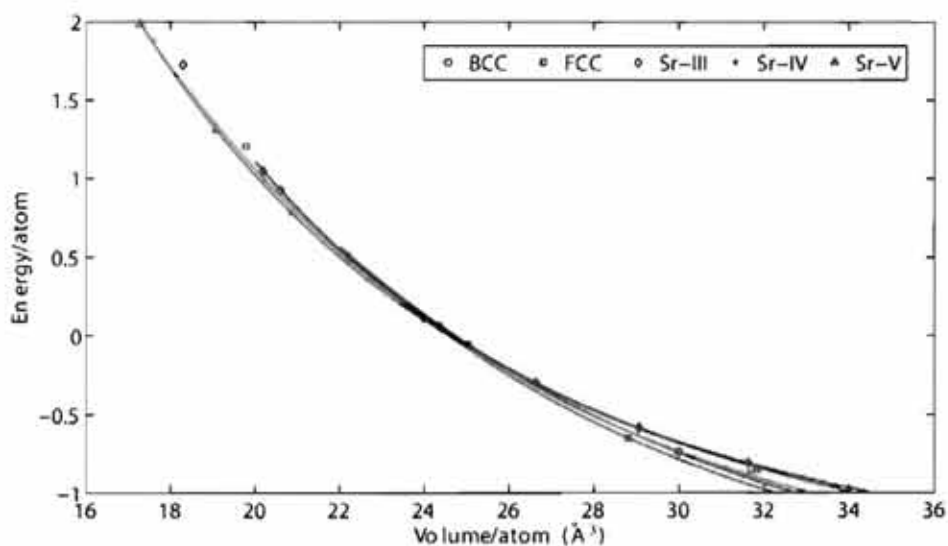
รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกของ Sr-III และ Sr-IV ลูกกลมคือตำแหน่งของอะตอม กิ่งก้านอะตอมแสดงพันธะสมมติและระบายนีปลอมเพื่อให้ดูภาพได้ง่าย แต่อาจไม่มีความหมายทางฟิสิกส์ใดๆ (A. Phusittrakool, et al., 2008)

โครงสร้างผลึกของ Sr-V แสดงดังรูปที่ 2 โครงสร้างนี้มีความพิเศษคือ อะตอมของสตรอนเทียมจะแบ่งเป็นสองพวกที่มีโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ต่างกันเล็กน้อย (อะตอมสีแดงและสีเขียว) โดยอะตอมสีเขียวจะประกอบร่างกันเป็นโครงสร้างที่มีโพรง 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 แยก-เจ้าบ้าน ของสตรอนเทียม (ซ้าย)
และการกระจายตัวของอิเล็กตรอน (ขวา)

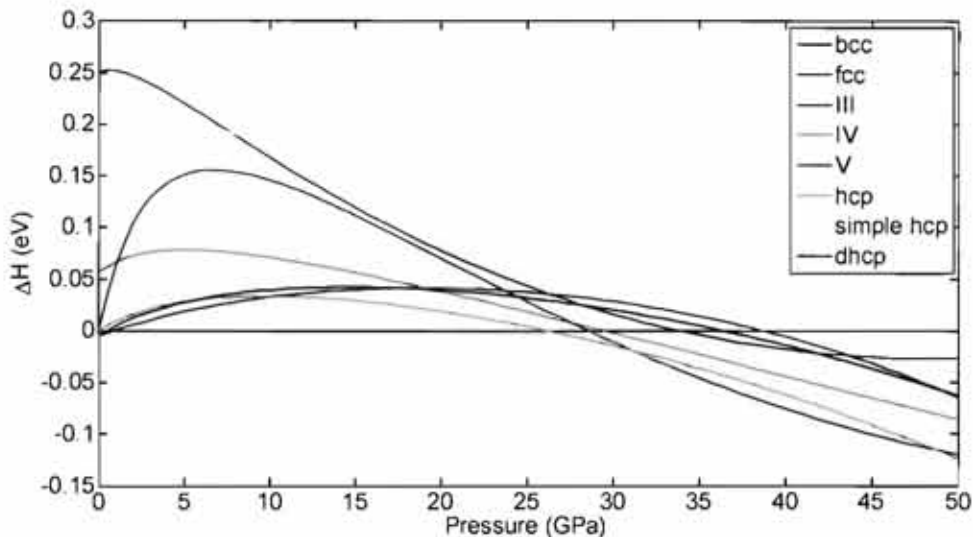
อันดับถัดมา ผู้วิจัยได้ทำการคำนวณสมการสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างต่างๆ ได้แก่ fcc bcc Sr-III Sr-IV และ Sr-V กราฟของสมการสถานะแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรของระบบ จุดที่แสดงด้วยสัญลักษณ์ต่างๆ คือค่าที่ได้จากการคำนวณและเส้นโค้งคือเส้นที่มาจากสมการสถานะของ Birch-Murnaghan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

ต่ำสุดจะเป็นสถานะที่เสถียรที่สุด ในการคำนวณครั้งนี้ ผู้วิจัยได้รวมผลของ hcp shcp และ dhcp เข้าไปด้วย ผู้วิจัยพบว่า ที่สภาวะปรกติ fcc จะเสถียรที่สุด เมื่อความดันเพิ่มขึ้น โครงสร้างจะเปลี่ยนเป็นแบบ bcc ที่ 1 GPa ซึ่งต่างจากผลการทดลองที่ 3.5 GPa ผู้วิจัยเชื่อว่าเป็นเพราะการคำนวณไม่ได้พิจารณาผลของอุณหภูมิ ทำให้ผลมีความคลาดเคลื่อนไปบ้าง ประเด็นที่สำคัญที่สุดที่ได้จากรูปที่ 4 ก็คือเราพบว่า สตรอนเทียมจะมีลำดับการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างดังนี้ fcc \rightarrow bcc \rightarrow hcp \rightarrow Sr-V เพราะ hcp และ Sr-V มีเอนทัลปีต่ำกว่า Sr-III และ Sr-IV ทุกความดัน ผลอันนี้นับว่าแปลกประหลาดมากเพราะลำดับการเปลี่ยนสถานะนี้ขัดแย้งกับผลการทดลอง โดยการทดลองพบการเปลี่ยนสถานะ bcc \rightarrow Sr-III ที่ 26 GPa และ Sr-III \rightarrow Sr-IV ที่ 35 GPa ผู้วิจัยจึงได้พิจารณากรณีนี้เป็นพิเศษต่อไป



รูปที่ 4 เอนทัลปีซึ่งเป็นฟังก์ชันของความดัน $H(P) = E + PV$
คำนวณโดยใช้โครงสร้างแบบ fcc bcc Sr-III Sr-IV Sr-V hcp shcp dhcp
โดยเลือกค่าเอนทัลปีของ bcc เป็นเส้นอ้างอิง

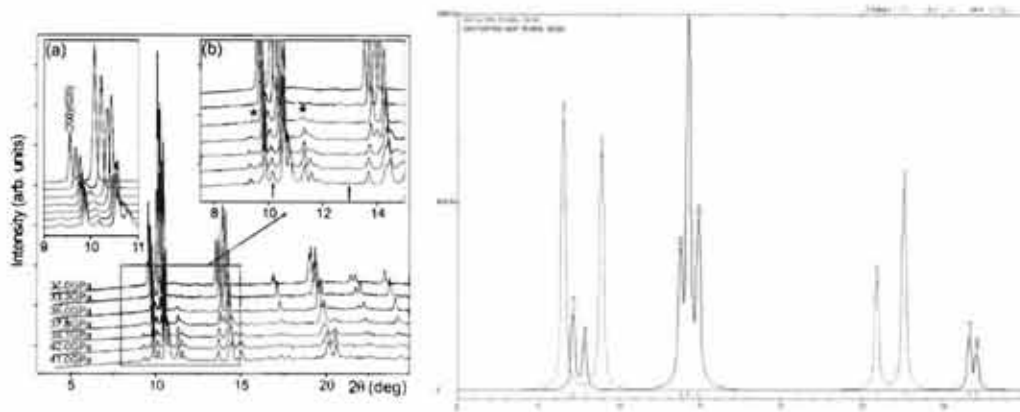
จากความไม่สอดคล้องที่ได้จากการพิจารณาฟังก์ชันเอนทัลปี ทำให้ผู้วิจัยต้องพิจารณาลงไปถึงค่าพารามิเตอร์ของโครงผลึกของ Sr-III และ Sr-IV ซึ่งค่าเหล่านี้เป็นค่าที่สามารถวัดได้จากการทดลอง (T. Bovornratanaraks, et. al., 2006) ปรากฏว่าผลการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของโครงผลึกใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการทดลองเป็นอย่างมาก ดังแสดงในตารางที่ 2 นอกจากนี้ ยังมีผู้เสนอว่า โครงผลึกแบบ bcc ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นโครงผลึกแบบ Sr-IV หรือ Sr-V ได้โดยตรง แต่จะตอมภายในโครงผลึกอาจต้องเคลื่อนที่ผ่านตำแหน่งในโครงผลึกของ Sr-III ก่อน (H. Katzke and P. Toledano, 2007) นั้นหมายความว่า Sr-III มีโอกาสเกิดขึ้นสูง แต่อาจไม่ได้เกิดในรูปของสถานะที่เสถียร หากแต่เป็นสถานะ "กึ่งเสถียร" (metastable state)

ความรู้ที่สามารถนำไปเป็นแนวทางในการจัดการทดลองต่อไปได้ เพราะสถานะกึ่งเสถียรจะหายไปภายใต้การรบกวนบางอย่าง อย่างเช่น การเพิ่มอุณหภูมิ ความเค้น ฯลฯ

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

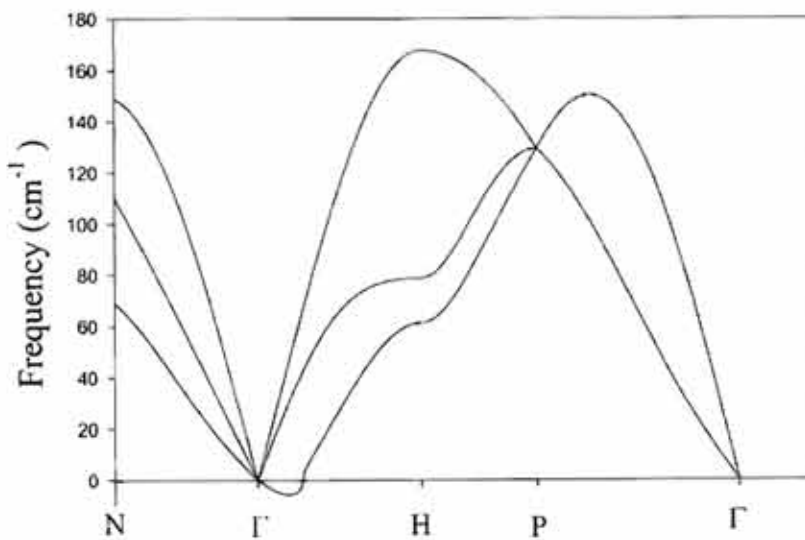
	Pressur e (GPa)	Lattice parameters (Å)			Angle	Internal coordinate			
		a	b	c	β	X	y	z	
Sr-III									
Our	37.9	5.464	5.464	2.975					
Exp.	34.8	5.504	5.504	2.960					
Sr-IV									
Exp.	36.8	5.842	8.324	5.553	99.0				
Our	37.8	5.795	7.760	5.714	97.1				
Exp.	41.7	5.746	7.801	5.537	97.1	Sr1	0.304	0.157	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



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

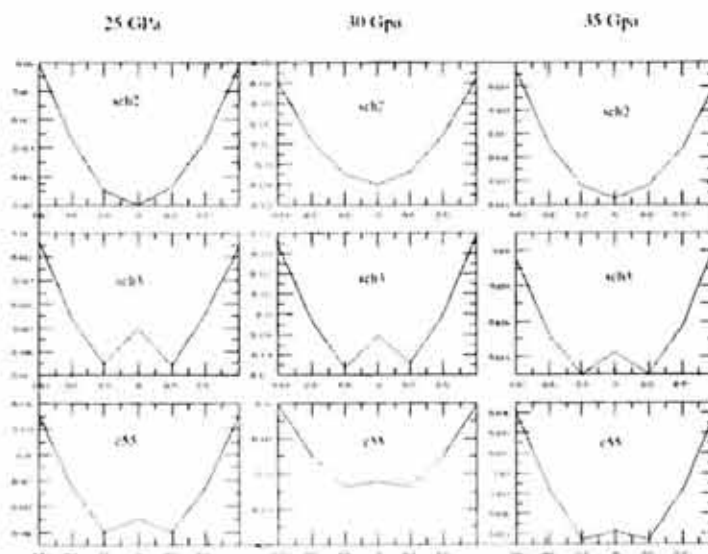
โครงสร้างแบบ hcp มีเอนทัลปีต่ำกว่า Sr-III มาก แต่จากการเปรียบเทียบผลลวดลายเลี้ยวเบนกับการทดลอง (รูปที่ 5 ซ้ายมือ) แล้วจะเห็นว่า ผลลวดลายมีความใกล้เคียงกับโครงสร้างของ Sr-III มากกว่า โดยโครงสร้าง hcp อาจเป็นได้แค่สถานะส่วนน้อย (minority phase) ของสตรอนเทียม ที่ความดันนี้เท่านั้นเอง ในผลการทดลองได้มีการรายงานถึง สถานะส่วนน้อย น้อย่างกว้างขวาง (T. Bovornratanaraks, et. al., 2006) ผู้วิจัยจึงมีความเชื่อว่าโครงสร้างแบบ hcp นี้มีศักยภาพที่จะเป็นคำตอบของ สถานะส่วนน้อย ที่พบในการทดลอง อย่างไรก็ตาม เรื่องนี้ยังต้องทำการวิจัยเพิ่มเติมอีกต่อไป



รูปที่ 6 แสดงการกระจายตัวของโฟนอนในโลหะสตรอนเทียม

นอกจากปัญหาเรื่องลำดับของการเปลี่ยนสถานะแล้ว การทำนายเรื่องความดัน ณ จุดเปลี่ยนสถานะก็มีข้อผิดพลาดมากด้วย ทำให้ผู้วิจัยเกิดความสงสัยว่า การที่เราตัดการพิจารณาผลศาสตร์ของอะตอมออกไปตั้งแต่ที่แรกนั้น อาจเป็นการประมาณที่หยาบเกินไป และบางทีผลศาสตร์ของอะตอมอาจมีผลมากต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างของสตรอนเทียมภายใต้ความดันสูง ทั้งนี้ เพราะเรามีหลักฐานจากปรากฏการณ์ตัวนำยิ่งยวดว่า อิเล็กตรอนและโฟนอนในสตรอนเทียมมีอันตรกิริยากันมากขึ้นเมื่อความดันเพิ่มขึ้น (S. Mizobata et al., 2007) และโฟนอนเหล่านี้ก็เป็นผลพวงมาจากผลศาสตร์ของอะตอมนั่นเอง

ผู้วิจัยจึงได้ทำการทดลองเบื้องต้นในโครงสร้างแบบ bcc และ hcp ในสตรอนเทียม ทั้งนี้ เพราะว่า ถ้าพิจารณาจากเอนทัลปีแล้ว โครงสร้างแบบ bcc จะเสถียรไปจนถึง 25 GPa ก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ hcp และเปลี่ยนเป็น Sr-V ที่ความดันประมาณ 30 GPa อย่างไรก็ตาม กราฟการกระจายตัวของโฟนอนในสตรอนเทียมมีค่าที่ความถี่เป็นจำนวนจินตภาพ นั่นตีความได้ว่า การขยับของอะตอมในลักษณะที่ทำให้ความถี่มีค่าเป็นจำนวนจินตภาพนั้น จะทำให้โครงผลึกไม่เสถียรและจะต้องมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในที่สุด นอกเหนือจากการสั่นแล้ว เสถียรภาพทางด้านความยืดหยุ่นหรือการผิดรูปเพียงเล็กน้อยก็สามารถเป็นข้อบ่งชี้ถึงความมีเสถียรภาพของโครงผลึกได้ ในรูปที่ 7 แสดงเสถียรภาพต่อการบังคับให้ผิดรูปเพียงเล็กน้อยด้วยความเค้นเฉือนในโครงสร้างแบบ hcp ผลปรากฏว่าโครงสร้างแบบ hcp ไม่มีเสถียรภาพต่อการผิดรูปเพียงเล็กน้อย หรืออีกนัยหนึ่งคือ ไม่มีเสถียรภาพต่อความยืดหยุ่นนั่นเอง



รูปที่ 7 แสดงการตอบสนองต่อความเค้นเฉือนของโครงสร้างแบบ hcp ที่ความดันต่างๆ เส้นโค้งคล้ายพาราโบลาจะแสดงว่าโครงสร้างมีความเสถียร เส้นโค้งรูป W จะตีความได้ว่าโครงสร้างแบบ hcp จะไม่เสถียร แต่จะเปลี่ยนรูปไปเป็นโครงสร้างที่ผิดรูปเล็กน้อยแทน

แม้ว่าการคำนวณเชิงพลศาสตร์จะให้คำตอบที่น่าพอใจ เพราะสามารถให้คำอธิบายได้ว่า เหตุใดเราจึงไม่พบ hcp ในการทดลอง และยังอาจใช้อธิบายสถานะส่วนน้อยที่มีรายงานในการทดลองได้ และอธิบายความไม่สอดคล้องกันระหว่างผลการทดลองและผลจากการคำนวณเอนทัลปี และยังใช้ปรับปรุงงานวิจัยให้ละเอียดขึ้นเพื่อคำนวณลำดับการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างที่ตรงกับผลการทดลอง รวมถึงคำนวณความดันการเปลี่ยนสถานะที่ถูกต้องด้วย อย่างไรก็ตาม การคำนวณในลักษณะนี้เป็นการคำนวณที่ใช้ทรัพยากรสูงและใช้เวลานาน ดังนั้น ผลในรายงานฉบับนี้จึงยังเป็นผลการคำนวณเพียงบางส่วนเท่านั้น

บทที่ 4 สรุป

ผู้วิจัยได้ทำการคำนวณสมบัติของโครงสร้าง สถานะ และความดันการเปลี่ยนสถานะของโลหะสตรอนเทียมด้วยระเบียบวิธีเชิงทฤษฎี โดยคำนวณตั้งแต่ความดันปรกติจนถึงความดันประมาณ 50 GPa พบว่า ถ้าพิจารณาจากเอนทัลปี การเปลี่ยนสถานะจะมีลำดับตามความดันที่เพิ่มขึ้นดังนี้ fcc \rightarrow bcc \rightarrow hcp \rightarrow Sr-V แต่ลำดับที่เสนอโดยการทดลองคือ fcc \rightarrow bcc \rightarrow Sr-III \rightarrow Sr-IV \rightarrow Sr-V ทำให้ผู้วิจัยเชื่อว่าการพิจารณาเอนทัลปีอย่างเดียวอาจเป็นการคำนวณที่หยابเกินไป ผู้วิจัยจึงได้พิจารณาลงไปถึงพลศาสตร์ของอะตอมเพราะมีหลักฐานที่ชี้ให้เห็นว่าพลศาสตร์ของอะตอมมีผลกับระบบอิเล็กตรอน ผลเบื้องต้นจากการคำนวณสมบัติทางพลศาสตร์อย่างเช่น ความถี่โฟนอน และ ค่าคงที่ความยืดหยุ่น แสดงให้เห็นว่า โครงสร้างแบบ bcc และ hcp อาจไม่ใช่โครงสร้างที่เสถียรอย่างแท้จริงแม้ว่าจะมีเอนทัลปีต่ำที่สุดในช่วงความดันหนึ่ง ซึ่งการคำนวณเชิงพลศาสตร์นี้จะเป็แนวทางหนึ่งที่จะทำให้เรามีความเข้าใจโลหะสตรอนเทียมมากขึ้นต่อไปในอนาคต

เอกสารอ้างอิงโครงการวิจัยการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของธาตุโลหะภายใต้สภาวะ รุนแรง

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).