รายงานฉบับสมบูรณ์
การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุพื้นฐาน
โดยเทคนิคสภาวะรุนแรง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทสรุปผู้บริหาร

โครงการวิจัยนี้ต้องการศึกษาเสถียรภาพและสมบัติเชิงโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะซึ่งเป็นวัสดุพื้นฐาน โดยมุ่งเน้นที่ความพยามยามใช้ข้อมูลจากการทดลองและการคำนวณเชิงทฤษฎีในการวิเคราะห์สมบัติและทำนายแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง วัสดุที่ได้ทำการศึกษาในช่วงแรกของโครงการนี้คือ Sr และ Ca เนื่องจากจัดอยู่ในกลุ่มโลหะในหมู่ IIA หรือที่เรียกว่าแอลคาไลน์เอิร์ทที่มีการเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงที่หลากหลายมากเนื่องจากการเกิดการถ่ายโอนของอิเล็กตรอนจากชั้นอิเล็กตรอน (orbital) *s* ไปยังชั้น *d* รวมทั้งยังมีโครงสร้างที่ได้รับการค้นพบ แต่ยังไม่สามารถระบุสมมาตรที่ ชัดเจนอีกเป็นจำนวนมาก โครงการนี้จึงต้องการศึกษาโครงสร้างรวมถึงสมมาตรของผลึกผงของธาตุโลหะเหล่านี้ซึ่งได้แก่ แคลเซียม (Ca) และสตรอนเชียม (Sr) สำหรับแคลเซียมนั้น มีการเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างจากโครงสร้าง fcc ซึ่งมีสมมาตร $Fm\bar{3}m$ ที่ความดันที่ระดับน้ำทะเล (1 atm) ไปยังโครงสร้าง bcc ซึ่งมีสมมาตร $Im\bar{3}m$ ที่ความดัน 5.4 GPa และเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างไปยังโครงสร้าง β-tin ซึ่งมีสมมาตร $I4_1/amd$ ที่ความดัน 33.2 GPa สุดท้ายโครงสร้าง β-tin ได้เปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างไปยังโครงสร้างที่มีสมมาตร $Pnma$ ที่ความดัน 91.8 GPa สำหรับสตรอนเชียม โครงสร้างในช่วงระดับกลางของความดัน (20 GPa - 40 GPa) ได้รับการตรวจสอบโดยการคำนวณ *ab initio* โดยใช้ Perdew Burke Ernzerhof (PBE) ฟังก์ชันนอล พบว่า โครงสร้าง fcc เปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับศักย์ของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทาลปีของโครงสร้าง β-tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักย์ของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเชียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักย์ของ PBE ฟังก์ชันนอลไม่สอดคล้องกับการทดลองโดยผลการวิจัยนี้ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์แล้วและอยู่ระหว่างการตรวจสอบต้นฉบับ นอกจากนี้ผู้วิจัยยังได้ศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของ GaAs ที่ได้รับการเจือ Mn อีกด้วยเพื่ออธิบายถึงปรากฏการทางแสงและผลของการเจือที่มีต่อโครงสร้างแถบพลังงานโดยผลงานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Solid State Communication แล้ว

นอกจากนี้แล้วผู้วิจัยได้ใช้เทคนิคการวิจัยที่ได้พัฒนาขึ้นมาจากกระบวนการนี้ในการศึกษาเพื่อขยายผลการวิจัยไปยังวัสดุที่มีแนวทางการประยุกต์ใช้งานเนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูงได้แก่ FeB_4 โดยพบว่าภายใต้สภาวะความดันสูงนั้น FeB_4 จะเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งโครงสร้างและสมบัติโดยจะเปลี่ยนจากโลหะไปเป็นสารกึ่งตัวนำโดยผลงานวิจัยนี้เป็นความร่วมมือในการวิจัยกับคณะนักวิจัยในระดับนานาชาติและได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร PNAS ซึ่งมี Impact factor สูงแล้ว

บทที่ ๑ บทนำ

การทดลองทางฟิสิกส์เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์อันได้แก่อุณหภูมิและความดันเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสาขาวิชามาเป็นเวลานานแล้ว ขณะที่การทดลองส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญเนื่องจากเทคโนโลยีในการควบคุมอุณหภูมินี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางอย่างไรก็ตามในระยะสิบปีที่ผ่านมาการทดลองทางด้านความดันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูงโดยใช้ Diamond Anvil Cell การทดลองโดยการใช้ตัวแปรเป็นความดันนี้มีข้อดีในการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์และในการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อุณหภูมิคือ การเพิ่มความดันนั้นเป็นการลดปริมาตรหรือกล่าวได้ว่าเป็นการนำอะตอมโมเลกุลของสารให้เข้ามาใกล้กันมากขึ้นโดยแรงทางกลศาสตร์เพียงอย่างเดียว ทำให้การเปลี่ยนแปลงสถานะหรือการสร้างพันธะเกิดจากการปฏิกิริยาระหว่างอะตอมที่ได้รับแรงกระทำให้มาอยู่ใกล้กันมากกว่าที่สภาวะความดันปกติ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมินั้นเป็นการกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยทางอ้อมกล่าวคือเมื่ออะตอมหรือโมเลกุลมีการสั่นมากขึ้นเนื่องจากได้รับการกระตุ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิก็จะมีการเคลื่อนตัวเข้าใกล้กันและเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง อย่างไรก็ตามในกรณีนี้พลังงานรวมของระบบจะถูกรบกวนอย่างมากจากการสั่นที่เพิ่มขึ้นทำให้อาจกล่าวได้ว่าการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นตัวแปรที่มีผลโดยตรงและมีการรบกวนระบบน้อยกว่าคือความดัน ภายใต้สภาวะความดันสูงผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลึก การศึกษาโครงสร้างทางผลึกวิทยาของวัสดุภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงซึ่งรวมเรียกว่าสภาวะรุนแรง (Extreme Conditions) จึงเป็นกระบวนการสำคัญอันจะนำไปสู่ความเข้าใจฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง เช่น การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแถบพลังงานและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลำดับชั้นต่างๆอันเป็นผลเนื่องมาจากความดันและอุณหภูมิ ในปัจจุบันเมื่อความสนใจของการศึกษาและพัฒนาวัสดุมีมากขึ้นเพื่อสนองตอบความต้องการในการใช้งานประยุกต์ต่างๆ รวมทั้งการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโน เหล่านี้ล้วนต้องการความเข้าใจในสมบัติทางฟิสิกส์ และโครงสร้างของวัสดุที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ กัน โครงการวิจัยนี้ต้องการสร้างรากฐานงานวิจัยทางด้านฟิสิกส์ภายใต้สภาวะรุนแรงในประเทศไทยโดยมุ่งเน้นที่การนำเทคโนโลยีทางด้านนี้มาศึกษาโครงสร้างของโลหะ ซึ่งเป็นการนำเอาเทคโนโลยีในการวิจัยทางด้านนี้มาใช้กับการศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์ซึ่งเป็นสาขาที่ได้รับความสนใจสูงแต่การศึกษาโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันนี้ยังมีน้อยมากในประเทศไทยเมื่อเทียบกับในระดับนานาชาติทั้งที่ผลการศึกษามีประโยชน์ต่อการพัฒนาเทคโนโลยีของวัสดุโดยเฉพาะกับวัสดุระดับนาโนได้อย่างชัดเจน

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของธาตุโลหะและวัสดุพื้นฐาน ซึ่งเป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยของหัวหน้าโครงการซึ่งมีผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติแล้วอย่างมากมายโดยเฉพาะอย่างยิ่งคือการระบุโครงสร้างของ Sr ภายใต้ความดันสูงนั้นจำนวนสามโครงสร้างจากทั้งหมดที่มีการรายงานห้าโครงสร้างเป็นผลงานวิจัยที่หัวหน้าโครงการ [1-3] ซึ่งในจำนวนนี้เป็นวารสารที่มี Impact Factor 3.475 ถึงสองบทความด้วยกัน นอกจากนั้นแล้วยังได้มีการขยายการศึกษาไปสู่สารกึ่งตัวนำ GaAs ซึ่งเป็นวัสดุต้นแบบที่นำไปพัฒนาเซลแสงอาทิตย์แล้วพบว่าเป็นเซลแสงอาทิตย์ที่มีช่วงกว้างของการตอบสนองต่อความยาวคลื่นแสงในช่วงต่างๆมากที่สุด [4] และมีผลงานตีพิมพ์ไปแล้วถึงสองบทความ [5-6] สำหรับในส่วนของการใช้ทฤษฎีและการคำนวณเพื่อทำนายสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุนั้นนอกเหนือจากการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สังเกตได้จากการทดลองแล้วโครงการนี้ยังต้องการขยายขอบเขตการวิจัยไปสู่การทำนายสมบัติของธาตุโลหะหมู่ IA ในสถานะของเหลวภายใต้ความดันสูงอีกด้วย ผลที่ได้จากการวิจัยนี้สามารถนำไปบูรณาการกับศาสตร์อื่นๆได้อย่างกว้างขวางเนื่องจากเครื่องมือที่พัฒนานี้จะเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษาและสังเคราะห์วัสดุอื่นๆภายใต้ความดัน เช่น โลหะ และสารกึ่งตัวนำที่จะได้นำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่างๆต่อไป หรือแม้แต่นำไปพัฒนายาให้มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างออกไปเพื่อปรับสภาพการออกฤทธิ์ในร่างกายมนุษย์ให้เหมาะสมซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับความสนใจสูงและเริ่มมีการทำวิจัยโดยใช้เทคนิคนี้แล้วกับการพัฒนายาบางชนิดในต่างประเทศ [7]

Diamond Anvil Cell เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สร้างสภาวะความดันสูงสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในงานวิจัยทางด้านความดันเนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก มีความทนทานสูงและมีอายุการใช้งานยาวนานและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการทดลองวัดค่าทางฟิสิกส์ได้หลายรูปแบบ[8] สำหรับในประเทศไทยการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างเนื่องมาจากความดันยังมีน้อยมากและยังไม่มีงานวิจัยที่มีการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ การนำเอาเทคโนโลยีการทดลองทางด้านนี้มาใช้ในประเทศจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนางานวิจัยทางด้านนี้ให้ทัดเทียมกับนานาชาติ ในระยะเวลาสิบปีที่ผ่านมานี้เทคโนโลยีทางด้านนี้ในระดับนานาชาติได้มีการพัฒนาไปอย่างมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูง[9] เนื่องจากการเข้าใจในโครงสร้างผลึกของวัสดุเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติของวัสดุหรือนำไปสู่การทำนายสมบัติในกรณีที่การวัดค่าทางการทดลองไม่สามารถกระทำได้ การศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับการวิจัยวัสดุที่อยู่ภายใต้ความดัน ในช่วงเวลาไม่นานมานี้การศึกษาโครงสร้างของธาตุโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะความดันสูงได้รับการสนใจอย่างมากเนื่องจากธาตุหลายชนิดมีการเปลี่ยนทั้งโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ซิลิกอน(Si)เป็นธาตุหนึ่งที่ได้รับความสนใจอย่างมากจากการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงโดยมีรายงานการวิจัยพบว่าซิลิกอนมีโครงสร้างต่างๆ ที่ความดันสูงถึงหกโครงสร้างในช่วงความดันสูงถึง 50 GPa และมีการค้นพบว่าโครงสร้างสถานะที่

สองที่ความดัน 12 GPa ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลนั้นมีสมบัติเป็นโลหะ[10,11] ปรากฏการนี้สามารถอธิบายได้จากการที่ความดันมีผลทำให้อะตอมเคลื่อนตัวเข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้นและมีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปซึ่งนอกจากมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกแล้วยังมีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการนำไฟฟ้าด้วย สำหรับการเปลี่ยนแปลงสมบัติภายใต้ความดันสูงนี้ไฮโดรเจน (H) ซึ่งมีการทำนายว่าจะมีสมบัติเป็นโลหะที่ความดันสูงก็ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในทางการทดลอง[12]โดยที่ถ้าไฮโดรเจนกลายเป็นธาตุมีสมบัติเป็นโลหะจริงตามที่ได้รับการทำนายก็จะเป็นโลหะที่มีน้ำหนักเบามากและมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม

สำหรับงานวิจัยศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะหมู่ IA และ IIA ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางจากทั้งนักทดลองและนักทฤษฎีเนื่องจากว่าภายใต้ความดันสูงโลหะเหล่านี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของอิเล็กตรอน กล่าวคือจากเดิมแบบที่มีลักษณะ s ไปเป็นแบบที่มีลักษณะ d [13-15] ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของพันธะในโครงผลึกจากเดิมที่เป็นแบบไม่มีทิศทางมาเป็นแบบมีทิศทาง ส่งผลให้จากเดิมที่โครงสร้างผลึกเป็นแบบชิดกันมากที่สุด (close pack) มาเป็นโครงสร้างแบบที่อะตอมมิได้มีการจัดเรียงตัวแบบอยู่ใกล้กันมากที่สุดปรากฏการณ์นี้ทำให้ธาตุโลหะเหล่านี้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างมากมายภายใต้ความดันสูง อย่างไรก็ตามโครงสร้างทางผลึกวิทยาของธาตุเหล่านี้ภายใต้ความดันสูงมีความซับซ้อนมากและส่วนใหญ่ก็ได้รับการระบุโครงสร้างที่ชัดเจนเมื่อไม่นานมานี้ ยกตัวอย่างเช่น Li-III [16], Rb-IV and Rb-VI[17], Cs-V[18], Sr-III[2], Sr-IV [1], Sr-V[3] and Ba-IV[19] สำหรับโครงสร้างที่มีความแตกต่างจากกรณีทั่วไปคือในโครงสร้างของ Sr-V และ Ba-IV กล่าวคือจากการศึกษาโครงสร้างพบว่าอะตอมของธาตุเหล่านี้มีการแยกตัวออกเป็นสองประเภทหรือมีการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนแตกต่างกันแล้วมีโครงสร้างแบบ Incommensurate ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของซีโอไลท์และได้รับความสนใจอย่างมากมายเนื่องจากเป็นครั้งแรกที่มีการค้นพบว่าภายใต้ความดันสูงอะตอมของธาตุชนิดเดียวกันสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนต่างกันและมีโครงสร้างของผลึกคล้ายกับโครงสร้างของสารประกอบที่มีส่วนประกอบของอะตอมมากกว่าหนึ่งชนิดได้

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

เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ดังนั้นการเสริมสร้างงานวิจัยทางด้านนี้จึงเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของโลหะและสารกึ่งตัวนำ หรือแม้แต่ในทางเภสัชศาสตร์และการแพทย์

บทที่ 2 ทฤษฎีพื้นฐาน

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเจอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวในศักย์ต่างๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเจอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่งผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่นๆของอิเล็กตรอนเดี่ยว อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ไม่เหมาะสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้สมการชโรดิงเจอร์หลายอนุภาค

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

โดย $\hat{H}$ คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

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

เมื่อ M และ m คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ $\vec{R}$ และ $\vec{r}$ คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ พจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วย พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ แต่การแก้ปัญหาของสมการนี้เป็นไปได้ยาก เนื่องจากถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค N ตัว จะทำให้ฟังก์ชันคลื่นมีระดับขั้นความเสรีถึง 3N จึงมีการเสนอแนวคิดว่านิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนั้น ψ จึงขึ้นอยู่กับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [21] จากการประมาณของบอร์น-ออพเปนไฮเมอร์ ฟังก์ชันคลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอน ดังนั้น แฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \sum_{i,I}\frac{Z_I e^2}{\left|r_i - R_I\right|} + \frac{1}{2}\sum_{i,j(j\neq i)}\frac{e^2}{\left|r_i - r_j\right|} \qquad 2.3$$

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาค การประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้นโดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) [22] ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายมาเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ทรีและฟอกค์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของ

Slater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหาสมบัติปฏิสมมาตรของอิเล็กตรอน สามารถเขียนได้ในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

$$\psi\left(\vec{x}_1,\vec{x}_2,...,\vec{x}_N\right)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\psi_1\left(\vec{x}_1\right) & \psi_2\left(\vec{x}_1\right) & \cdots & \psi_N\left(\vec{x}_1\right)\\ \psi_1\left(\vec{x}_2\right) & \psi_2\left(\vec{x}_2\right) & \cdots & \psi_N\left(\vec{x}_2\right)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \psi_1\left(\vec{x}_N\right) & \psi_2\left(\vec{x}_N\right) & \cdots & \psi_N\left(\vec{x}_N\right)\end{vmatrix} \qquad 2.4$$

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกค์สามารถอธิบายระบบเล็กๆที่มีสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ ระเบียบวิธีของฮาร์ทรีฟอกค์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ดังนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็งเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นประกอบด้วย พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์แต่มีการประมาณค่าในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ โดยฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น [23]

ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

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

$$E=E\left[n\left(r\right)\right] \qquad 2.5$$

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

$$E_0=E\left[n_0\left(\vec{r}\right)\right]\le E\left[n\left(\vec{r}\right)\right] \qquad 2.6$$

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหาสมการชโรดิงเจอร์ได้

สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

จากทฤษฎีบทโฮเฮนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชาม [24] เขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้ดังนี้

$$E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{XC}[n] \qquad 2.7$$

โดย T_s คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

U คือ พลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือพลังงานฮาร์ทรี และพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

E_{XC} คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ซึ่งไม่สามารถหาค่าแม่นตรงได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้นโคห์นและชามได้หาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเจอร์ เรียก สมการโคห์น-ชาม เขียนได้ดังนี้

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

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

$$V_{eff}\left(\vec{r}\right) = V_{ext}\left(\vec{r}\right) + V_H\left(\vec{r}\right) + V_{XC}\left(\vec{r}\right) \qquad 2.9$$

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

$V_H\left(\vec{r}\right)$ คือ ศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือศักย์ฮาร์ทรี

$V_{XC}\left(\vec{r}\right)$ คือ ศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการโคห์น-ชาม จะพบว่าศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการโคห์น-ชามที่ต้องทราบค่าศักย์ยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch'stheorem) มาพิจารณาซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ ดังสมการ

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

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

$$E\left(\vec{k}\right)=E\left(\vec{k}+\vec{G}\right) \qquad 2.11$$

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

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

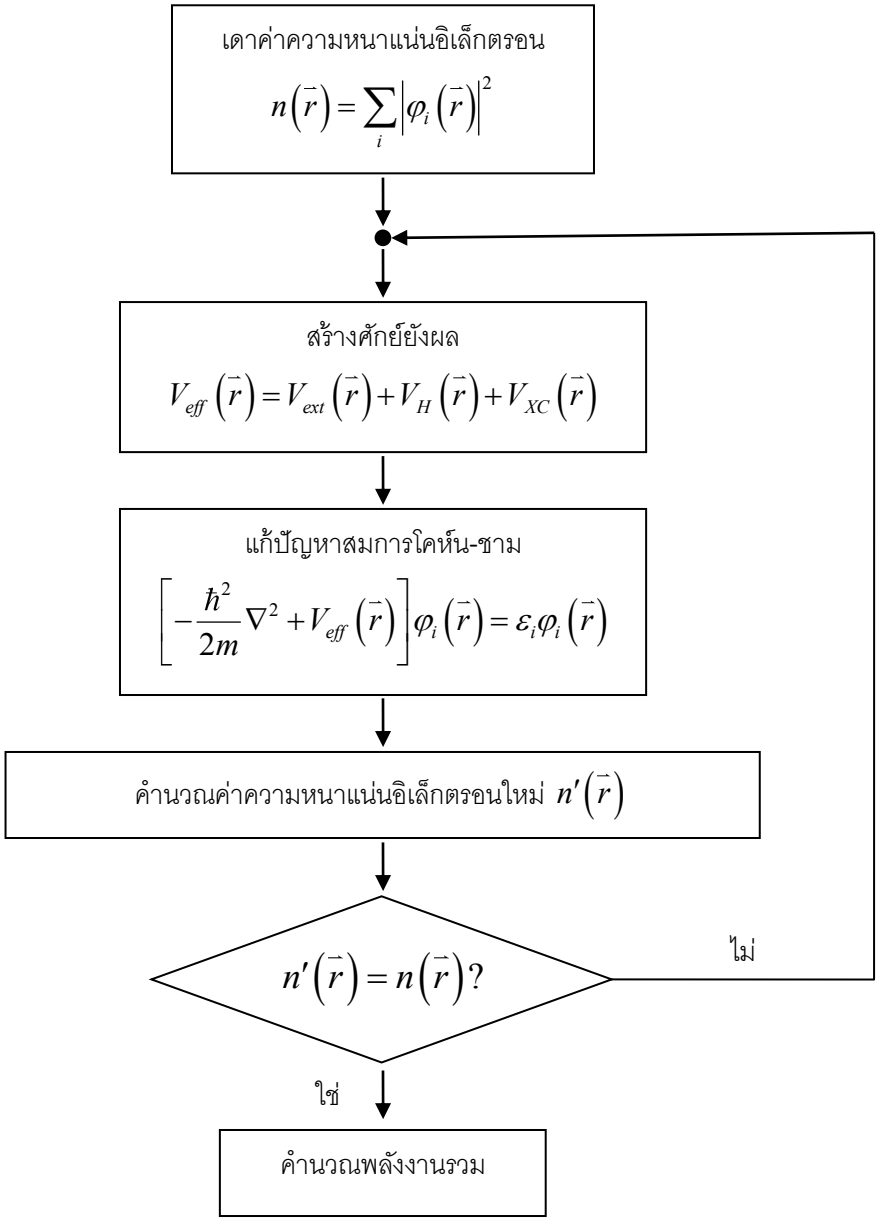
และฟังก์ชั่นคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชั่นคลื่นได้ในลักษณะ

$$\varphi_{\vec{k}}\left(\vec{r}\right)=\sum_j c_j\left(\vec{k}\right)e^{i\left(\vec{k}+\vec{G}\right)\cdot\vec{r}} \qquad 2.13$$

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

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

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

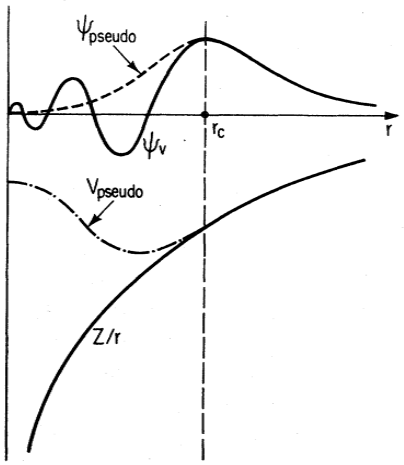


ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนฟิลด์

การประมาณค่าศักย์เทียม

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

2.13 จะเห็นว่า ลักษณะฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมเป็นผลรวมของคลื่นระนาบซึ่งใช้จำนวนคลื่นระนาบน้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นจริง



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

โดยทั่วไป ศักย์เทียม จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกดังสมการ

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

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

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

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

การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

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

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

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

และ

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

กับ

$$\varepsilon_{XC}\left(n\left(\vec{r}\right)\right)\equiv\varepsilon_{\mathrm{hom}o}\left[n\left(\vec{r}\right)\right] \qquad 2.19$$

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

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

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

พลังงานคัทออฟฟ์และ K-point

จำนวนของเซตฐาน (G_j) ถูกนิยามโดยพลังงานคัทออฟฟ์ ซึ่งถ้าจำนวนของเซตฐาน (G_j) มีมากมายไม่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยจากสมการโคห์น-ชามที่ถูกต้องแม่นยำ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เนื่องจากขอบเขตของการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องประมาณค่าพลังงานคัทออฟฟ์ที่เหมาะสม

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

ระเบียบวิธีของมองฮอสท์-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [29] สามารถเขียนฟังก์ชัน $f\left(\vec{r}\right)$ ตลอดทั้งเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ได้ดังนี้

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

เมื่อ $F\left(\vec{k}\right)$ คือฟูเรียร์ทรานสฟอร์มของ $f\left(\vec{r}\right)$

V คือ ปริมาตรของเซลล์

w_j คือ ปัจจัยถ่วง

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

สมการสถานะ (Equation of state)

จากการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชามจนได้ผลเฉลยเพื่อนำไปหาค่าพลังงานรวมของระบบที่ปริมาตรต่างๆ โดยพลังงานรวมสามารถเขียนอยู่ในรูปของปริมาตร เรียกว่า สมการสถานะ ซึ่งสมการสถานะที่นิยมใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงอุณหภูมิคงที่ คือ สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan Equation of state) [30] โดยเริ่มจากเมอร์นาแกนคิดค้นสมการสถานะของเมอร์นาแกน (Murnaghan Equation of state) ดังแสดงในสมการ

$$E\left(V\right)=E_0+\frac{B_0V}{B_0^{'}}\left[\frac{\left(V_0/V\right)}{B_0^{'}-1}+1\right]-\frac{B_0V_0}{B_0^{'}-1} \qquad 2.22$$

โดย E_0 คือ พลังงานรวมที่ความดันเป็นศูนย์

V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

B_0 คือ ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

$B_0^{'}$ คือ อนุพันธ์ของมอดุลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน ที่ความดันเป็นศูนย์

หลังจากนั้นมีการพัฒนาสมการสถานะของเมอร์นาแกนโดยเบริชและเมอร์นาแกน ดังนี้

$$E\left(V\right)=E_0+\frac{9B_0V_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]^3B_0^{'}+\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}-1\right]^2\left[6-4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{2/3}\right]\right\} \qquad 2.23$$

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

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

พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy, G) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงได้ จากสมการ

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

และ

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

โดย S คือ เอนโทรปี

H คือ เอนทัลปี

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

การคำนวณสมบัติทางไฟฟ้า

หลังจากการแก้ปัญหาสมการโคห์น-ชาม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผล ซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ในสมการ 2.8 และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอธิบาย ได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่น $\vec{k}$ สามารถหาได้โดย

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

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน

(density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใดๆ สามารถหาได้จากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้นๆ

การคำนวณสมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

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

โดย ε_2 คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สามารถหาได้จาก

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

ซึ่ง ดรรชนีหักหก (N) คือ อัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

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

ในส่วนของจินตภาพของดรรชนีหักเหจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

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

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุ และสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

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

บทที่ 3 รายละเอียดการคำนวณ

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

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

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

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การคำนวณเอนทัลปีต่อไป โดยเมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรแล้วจะได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้า เช่นโครงสร้างแถบพลังงานโดยอาศัยทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้แล้วโดยละเอียดในบทที่สอง

บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจาก FCC เป็น BCC

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมทั้งสองโครงสร้างที่คำนวณ ไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน

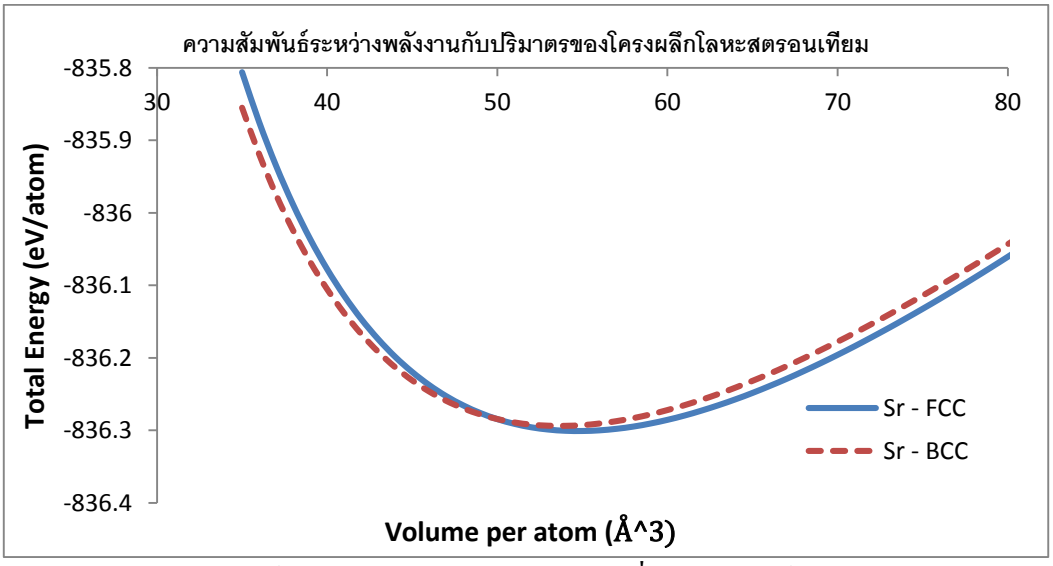
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B_0'}\left(\frac{(V_0/V)^{B_0'}}{B_0' - 1} + 1\right) - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1}$$

โดยตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

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

ตารางที่ 4.1 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ Å^3

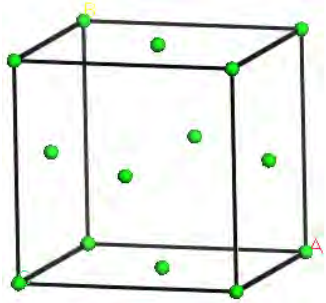
เมื่อนำชุดข้อมูลทั้งสองมาลงจุดเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยอะตอมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอม



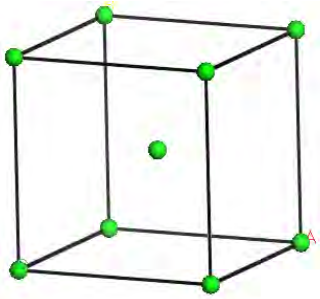
รูป 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ในห้องปฏิบัติการ โลหะสตรอนเทียมจะมีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ สภาวะแวดล้อมปกติ แต่เมื่อบีบอัดปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมด้วยความดันจากภายนอก โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็น BCC จากรูป 4.1 จะเห็นว่า เมื่อลดขนาดของปริมาตรจนถึงจุดที่

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



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะ



รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกแบบ BCC ของโลหะ

	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ ความดัน 0 GPa (Å)	6.0273	6.0785
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC เป็น BCC (Å)	4.6416	4.4069
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง (GPa)	1.02	3.50

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่มาจากการคำนวณและจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ

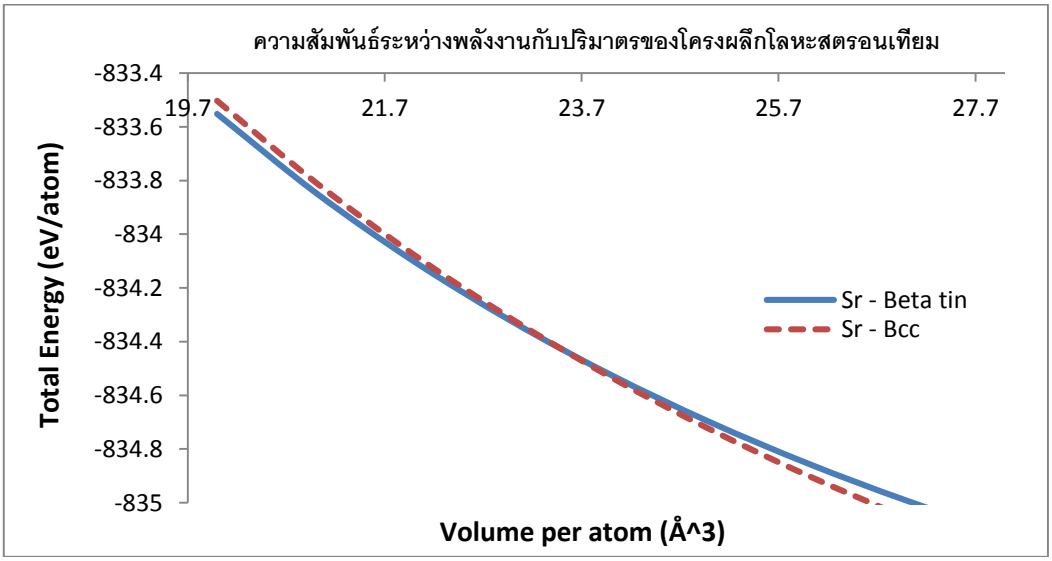
ที่มาของข้อมูลจากการทดลอง:

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

จากตารางที่ 4.2 ที่สภาวะปกติ ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่คำนวณได้มีค่า 6.0273 Å เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองซึ่งมีค่า 6.0785 Å จะเห็นว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าเพียง 0.84% ของค่าที่วัดได้จากการทดลอง ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ที่ได้จากการคำนวณนั้นมีค่าต่ำกว่าค่าที่วัดได้จากการทดลองประมาณ 2.50 GPa เนื่องจากว่าในการคำนวณแบบ "*แอ็บ อินนิโช*" เราพิจารณาระบบที่สถานะพื้น (อุณหภูมิ 0 K) และใช้การประมาณของบอร์น-ออพเพนไฮเมอร์ ส่งผลให้พจน์พลศาสตร์ของนิวเคลียสไม่ถูกนำมาพิจารณา ดังนั้นโดยทั่วไป ค่าความดันที่ได้จากการคำนวณจึงควรให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าความดันที่วัดได้จากการทดลองซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ และเมื่อพิจารณาโลหะสตรอนเทียมขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ที่คำนวณได้คือ 4.6416 Å ซึ่งมีค่ามากกว่าเพียง 5.3% ของค่าคงที่แลตทิซที่วัดได้จากการทดลอง ดังนั้นวิธีการคำนวณแบบ "แอ็บ อินนิโช" สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจากโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ได้

การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างสู่ Sr-III

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ β – tin ที่ได้จากการไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน และนำมาเปรียบเทียบกับชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ได้กราฟดังรูปที่4.4



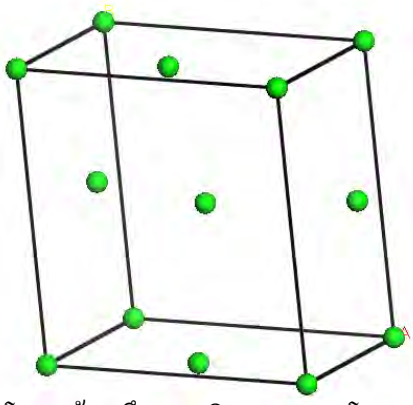
รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟของทั้ง 2 โครงสร้างถูกแสดงในตารางที่ 4.3

	โครงสร้างแบบ $\beta - tin$	โครงสร้างแบบ BCC
$B_0(GPa)$	7.5017×10^{-2}	1.2568×10^{-1}
B_0'	2.5613	1.8934
$E_0(eV)$	-836.0259	-836.2847
$V_0(Å^3)$	52.3182	50.3188

ตารางที่ 4.3 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ $Å^3$

เช่นเดียวกับการทดลองที่1 จากรูป 4.4 เห็นว่า หลังจากที่โลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบ BCC ถ้าเราเพิ่มความดันในระบบให้สูงขึ้น โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งหรือมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก BCC ไปสู่ Sr-III ซึ่งเชื่อว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบ $\beta - tin$ ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้าง จาก BCC ไปสู่ Sr-III เมื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Maple พบว่าค่าความดันดังกล่าวมีค่าประมาณ 31.96 GPa ทั้งนี้การเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้มาจากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการถูกแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่4. 5 โครงสร้างผลึกแบบ $\beta - tin$ ของโลหะสตรอนเทียม

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

ตารางที่ 4..4 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอน ($\beta - tin$) ที่ความดัน 35 GPa

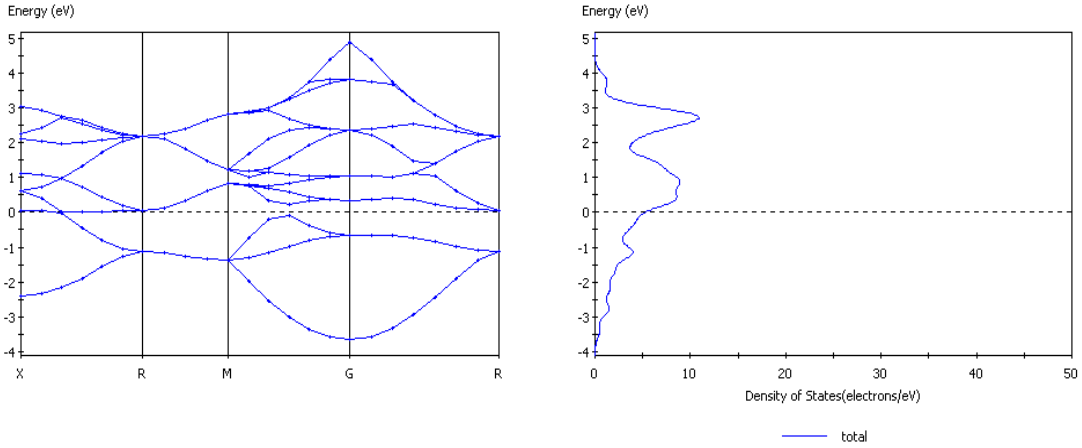
	ค่าที่คำนวณได้	ค่าที่วัดได้จากการทดลอง [1]
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง (GPa)	31.96	24.4 - 26.8

ตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ $\beta - tin$

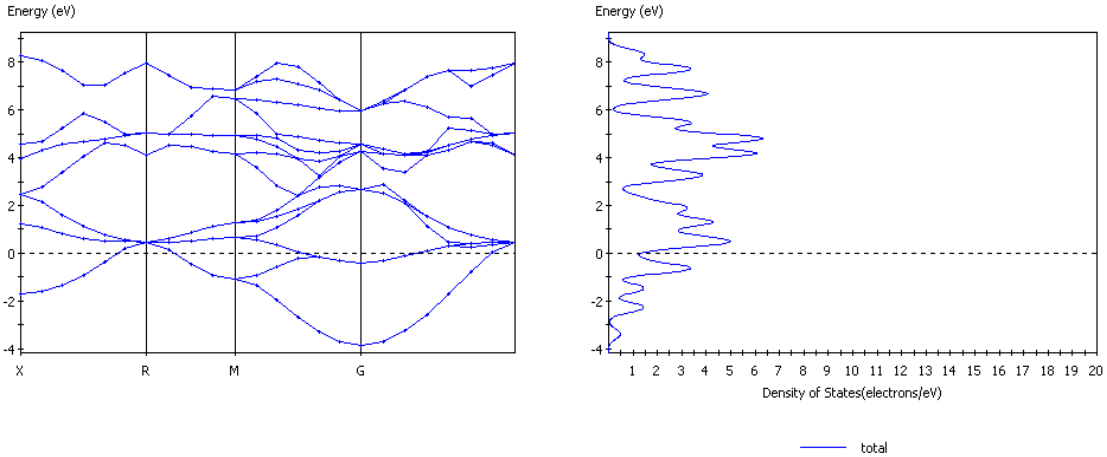
จากตารางที่ 4 ค่าคงที่แลตทิซ a และ c ที่ได้จากการคำนวณของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ $\beta - tin$ มีค่าใกล้เคียงเมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการโดยมีความแตกต่างกันไม่เกิน 1 % นอกจากนี้อัตราส่วนระหว่าง c/a ที่คำนวณได้ ณ ความดัน 35 GPa มีค่าสูงกว่าค่าที่คำนวณได้จากการทดลองเพียง 1.4 % ซึ่งชี้ให้เห็นว่า การคำนวณแบบ "*แอ็บ อินนิโช*" สามารถนำมาใช้คำนวณโครงสร้างแบบ $\beta - tin$ ของโลหะสตรอนเทียมได้ เพราะฉะนั้นค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่ $\beta - tin$ ก็ควรจะสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลง(ความชัน) ของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ [ค] เช่นเดียวกับในกรณีการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ FCC เป็น BCC จากตารางที่ 4.5 ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะจากโครงสร้างแบบ BCC สู่ $\beta - tin$ ที่คำนวณได้มีค่า 31.96 GPa ในขณะที่ค่าความดันที่ได้จากการทดลองอยู่ในช่วง 24.4 ถึง 26.8 GPa ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากที่ความดันสูงขึ้น(ปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมเล็กกว่า 23 $Å^3$ ลงมาโดยประมาณ) ค่าพลังงานรวมของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC และ $\beta - tin$ มีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยค่าความต่างของพลังงานรวมอยู่ระหว่าง 0.01 ถึง 0.04 eV ค่าการเปลี่ยนแปลงของกราฟเส้นโค้งระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์จึงมีค่าสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าความดันที่คำนวณได้เกิดความผิดพลาดและมีค่าสูงกว่าค่าความดันที่ได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตาม จากการทดลองในห้องปฏิบัติการพบว่า ช่วงความดันที่ Sr-III เริ่มปรากฏจนกระทั่งเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งมีค่าอยู่ระหว่าง 24.4 ถึง 37 GPa ประกอบกับที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า ค่าความดันที่

เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างสู่ β – tin ที่ได้จากการคำนวณคือ 31.96 GPa นั้นอยู่ในช่วงความดันดังกล่าว ดังนั้นค่าความดันที่ได้จากคำนวณนี้สามารถยอมรับได้

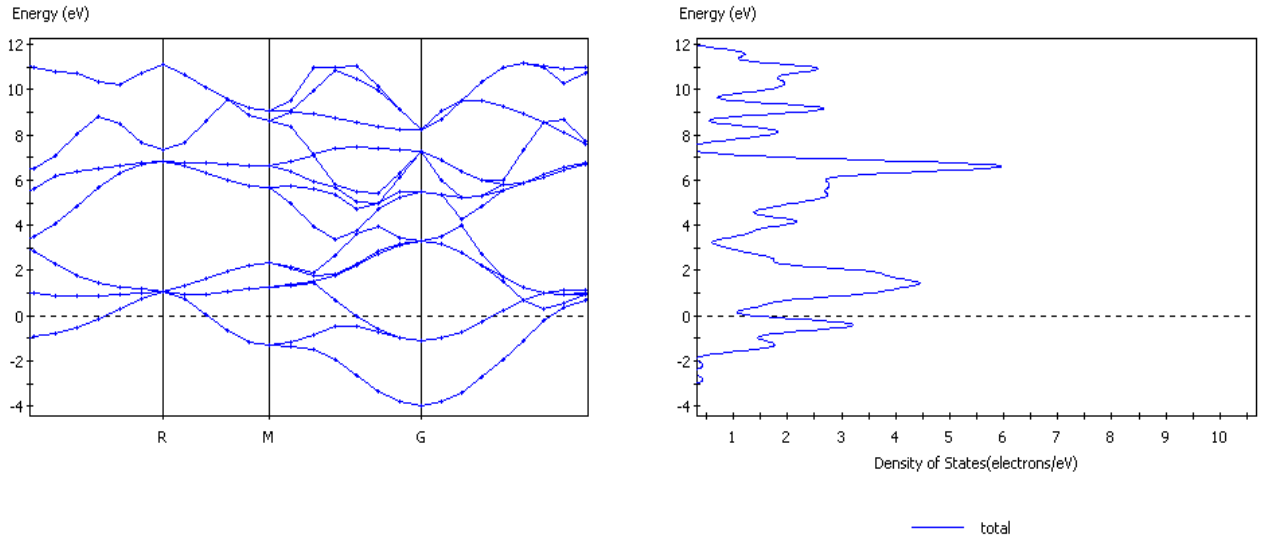
โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ



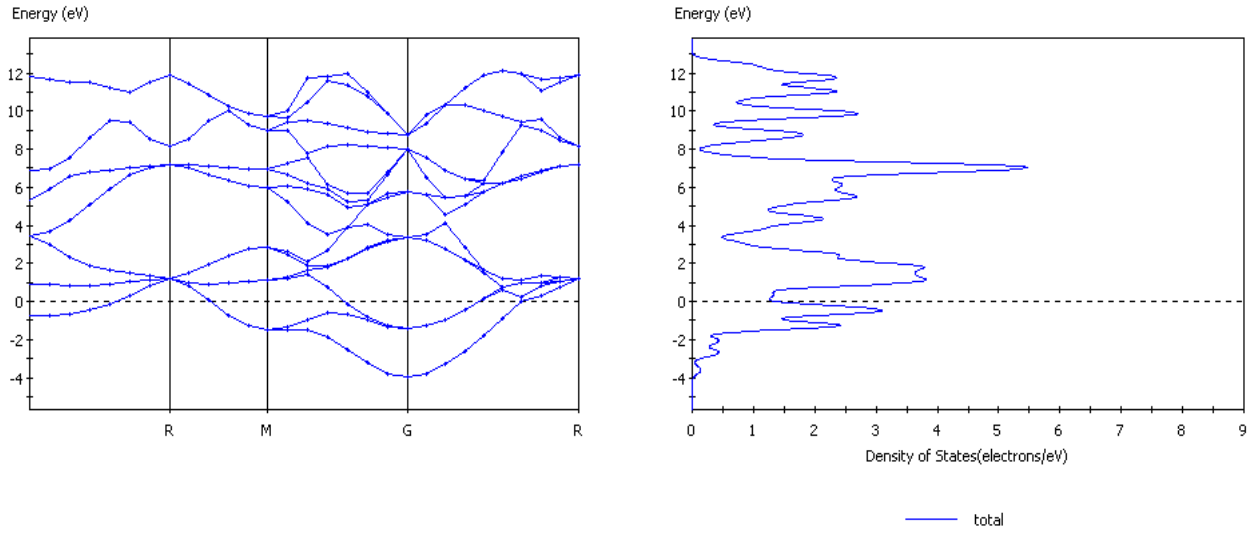
รูป 4.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 5 electrons/eV



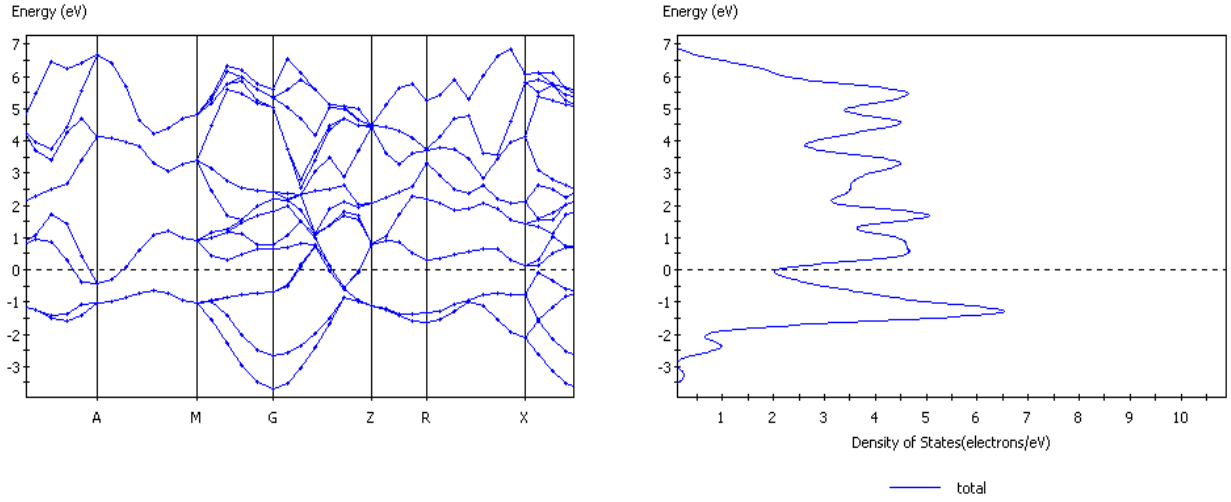
รูป 4.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



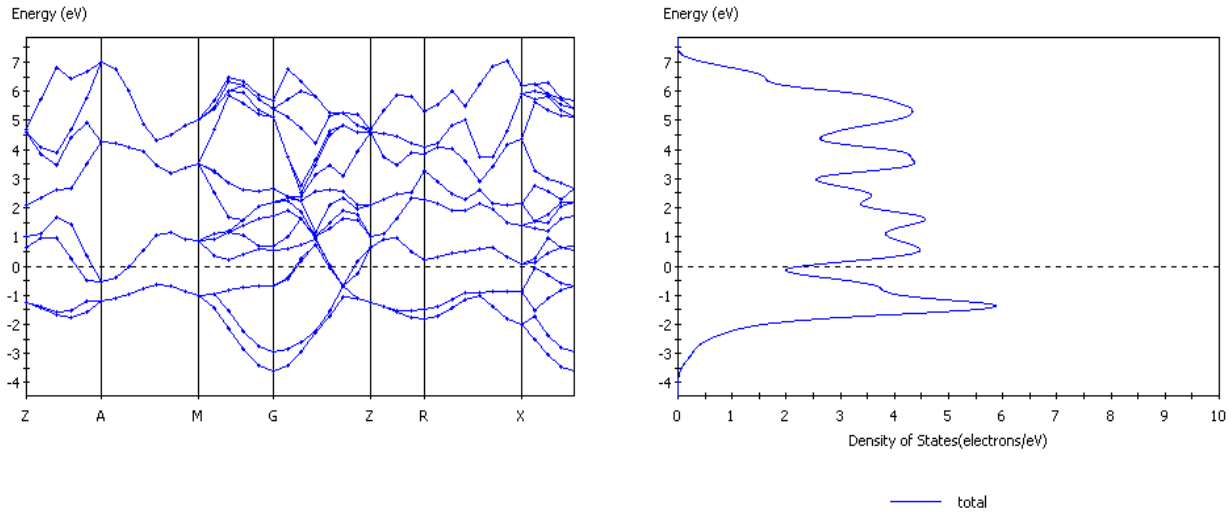
รูป 4.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 17.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



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



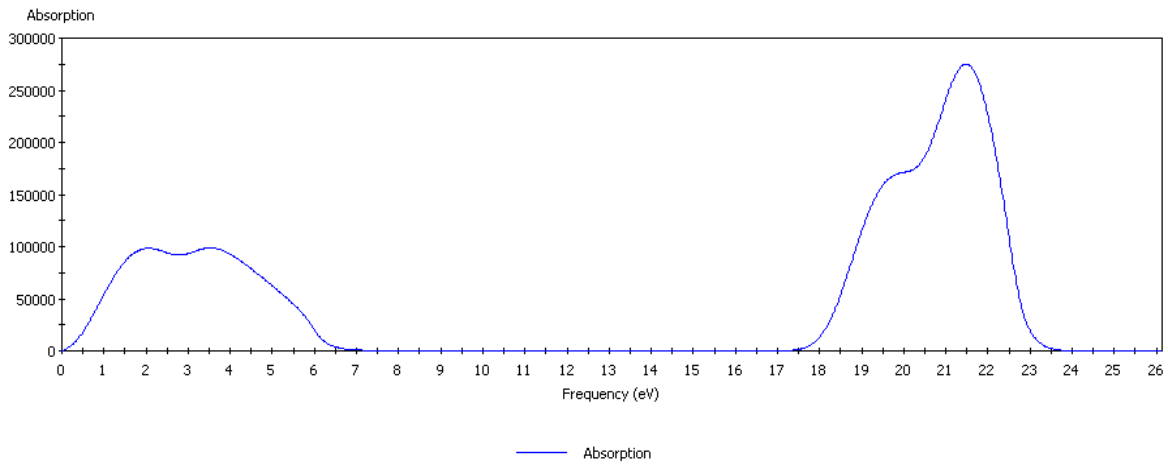
รูป 4.10 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม ($\beta - tin$) ที่ความดัน 32.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV



รูป 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะสตรอนเทียม ($\beta - tin$) ที่ความดัน 37.0 GPa
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV

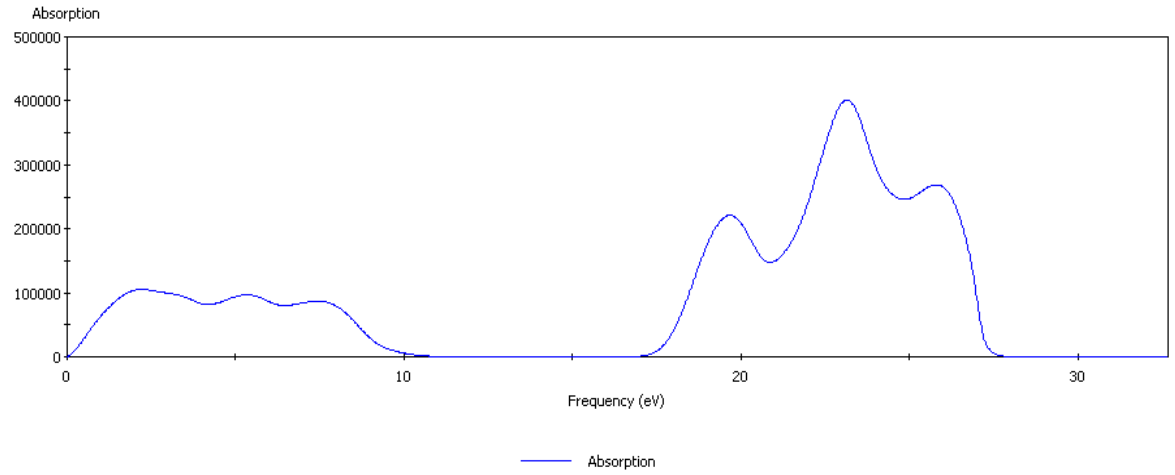
รูป 4.6 ถึง 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันปกติ (รูป 4.6) จะเห็นว่าระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) นั้นปรากฏอยู่ที่กึ่งกลางแถบพลังงาน โดยระดับพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงาน Fermi จะถูกเติมเต็มด้วยอิเล็กตรอนในขณะที่ระดับพลังงานที่อยู่เหนือกว่าระดับพลังงาน Fermi ขึ้นไปจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย และไม่มีการปรากฏของช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) โครงสร้างแถบพลังงานลักษณะนี้เป็นโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ เพราะฉะนั้นจึงบอกได้ว่าโลหะสตรอนเทียมประพฤติตัวเป็นโลหะ ณ สภาวะความดันปกติ ซึ่งโครงสร้างแถบพลังงานลักษณะดังกล่าวยังคงปรากฏในโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC และ β-tin (รูป 4.6 ถึง 4.11) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ β-tin พบว่าที่ระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) ค่าความหนาแน่นสถานะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ หรือก็คือมีสถานะให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ ชี้ให้เห็นว่าโลหะสตรอนเทียมมีสภาพความเป็นโลหะซึ่งให้ผลที่สอดคล้องจากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงาน ดังนั้นจึงบอกได้ว่า ถึงแม้โลหะสตรอนเทียมจะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงแต่โลหะสตรอนเทียมยังคงประพฤติตัวเป็นโลหะดังเช่นที่สภาวะปกติ

สมบัติทางแสง (Optical properties) จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม CASTEP

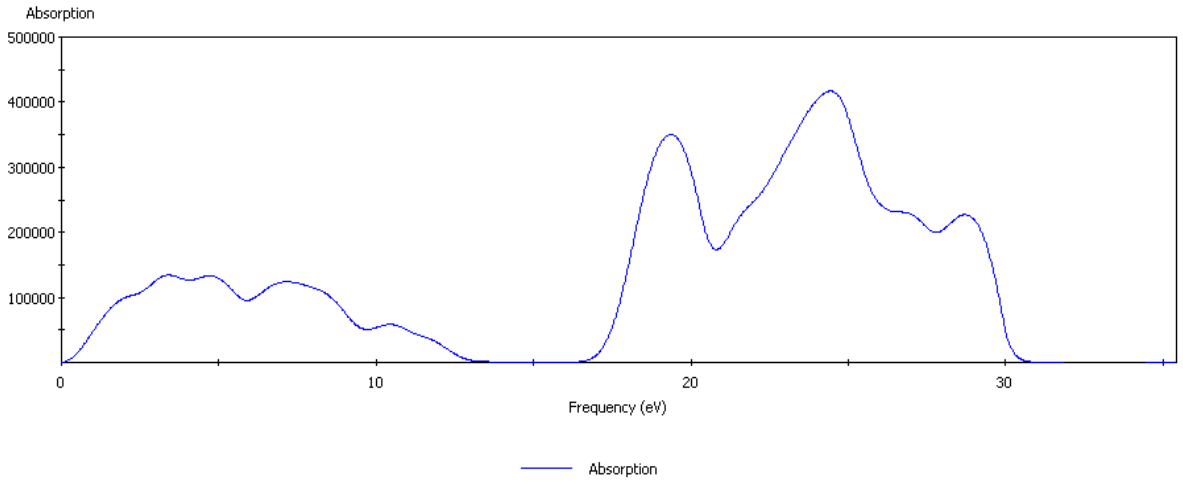


รูป 4.12 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa

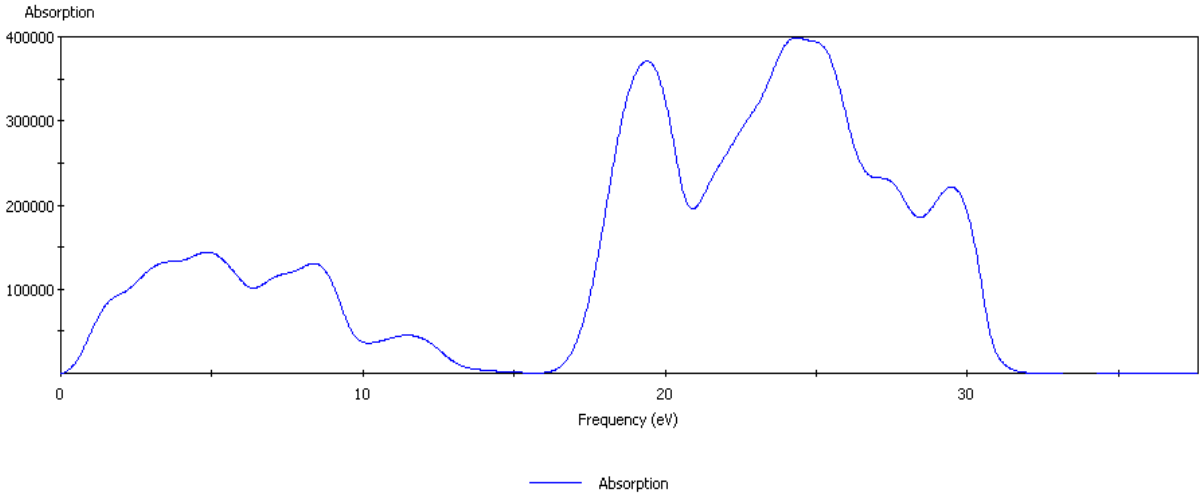
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 23.5 eV



รูป 4.13 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.5 eV

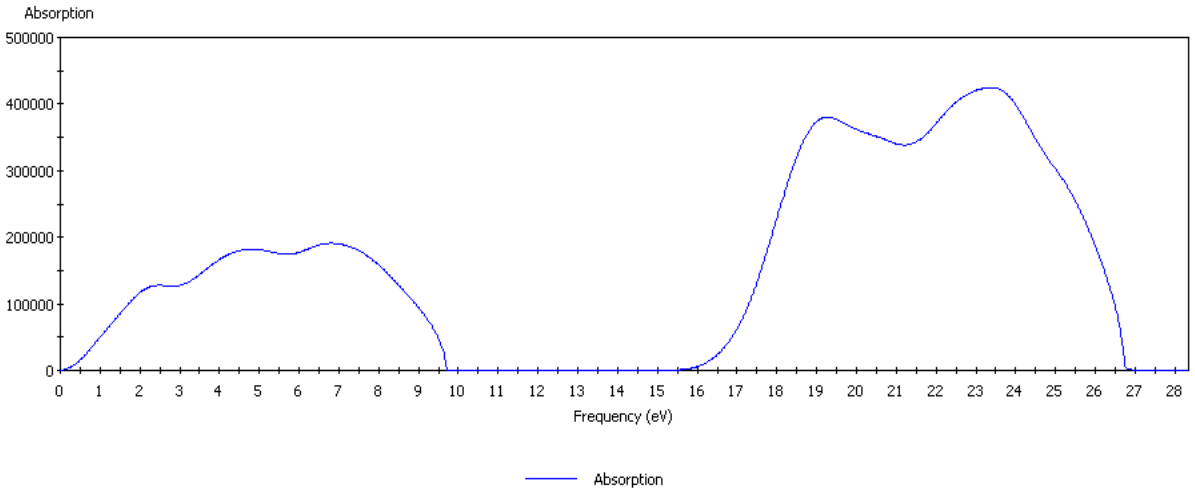


รูป 4.14 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 17.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 30.5 eV



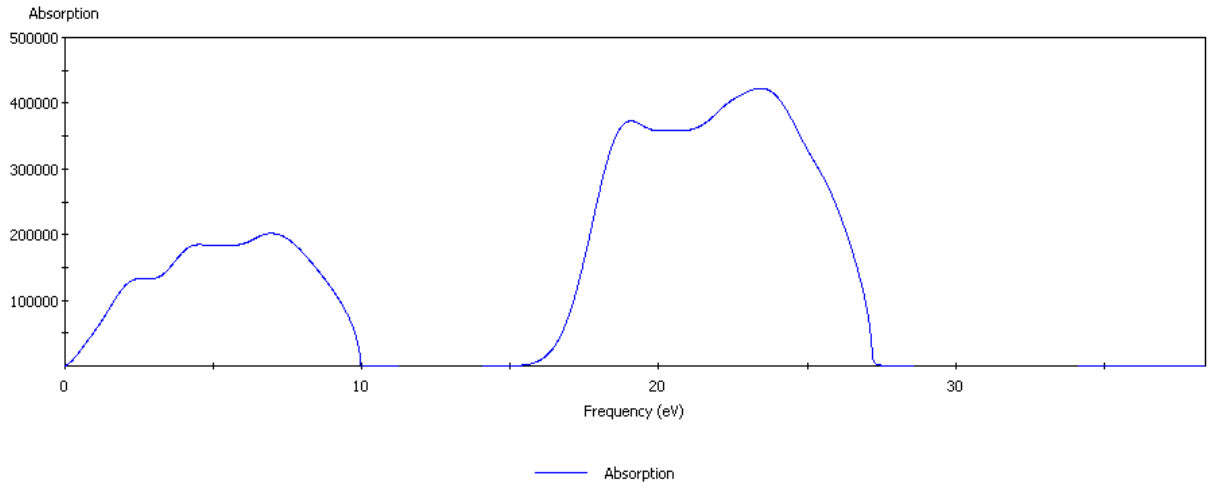
รูป 4.15 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 23.0 GPa

โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 31.5 eV



รูป 4.16 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม ($\beta - tin$) ที่ความดัน 32.0 GPa

โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 26.5 eV

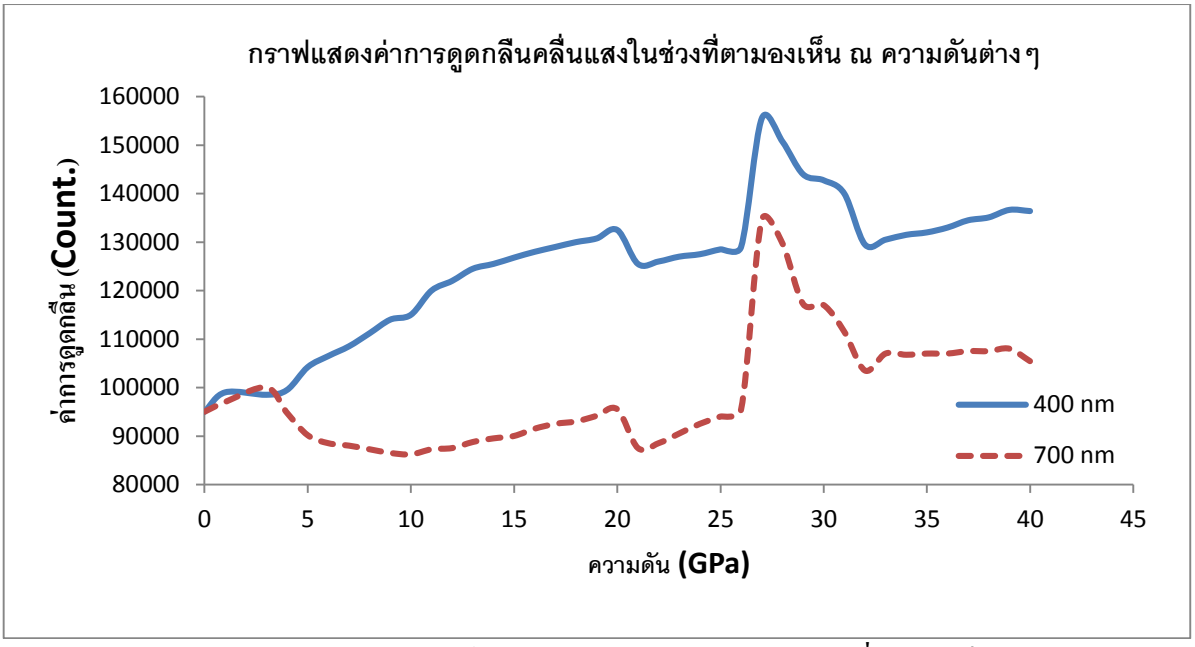


รูป 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม ($\beta - tin$) ที่ความดัน 37.0 GPa
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.0 eV

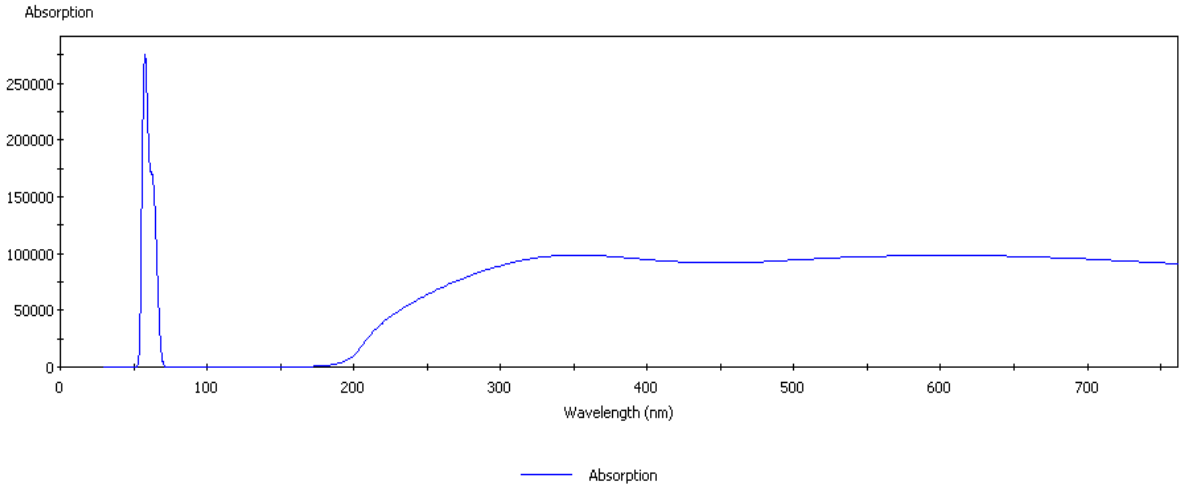
รูป 4.12 ถึง 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์พบว่า ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โลหะสตรอนเทียมดูดกลืนได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC และมีค่าลดลงเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างไปเป็น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

การดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียม

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

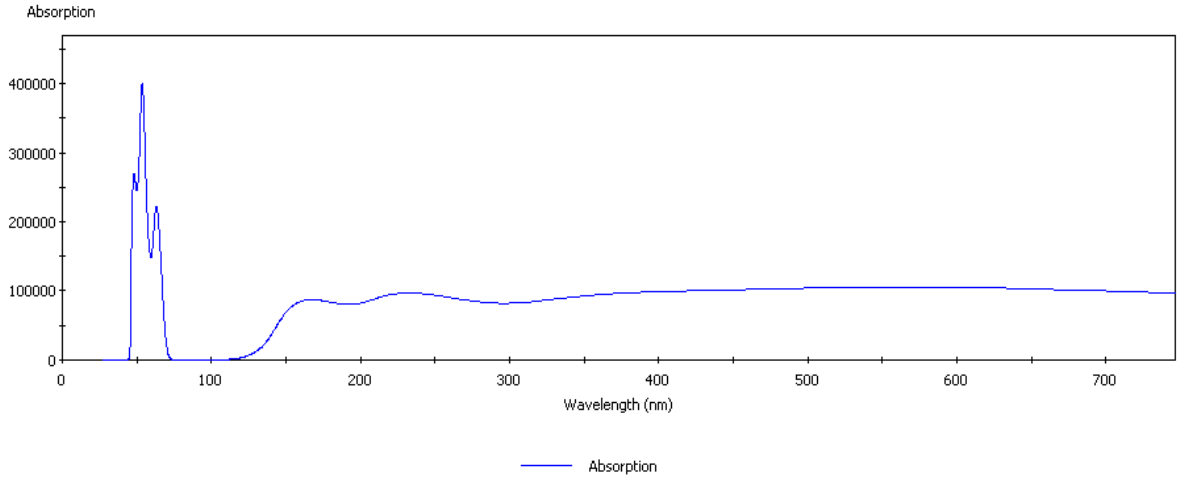


รูป 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ณ ความดันต่างๆ ของโลหะสตรอนเทียม



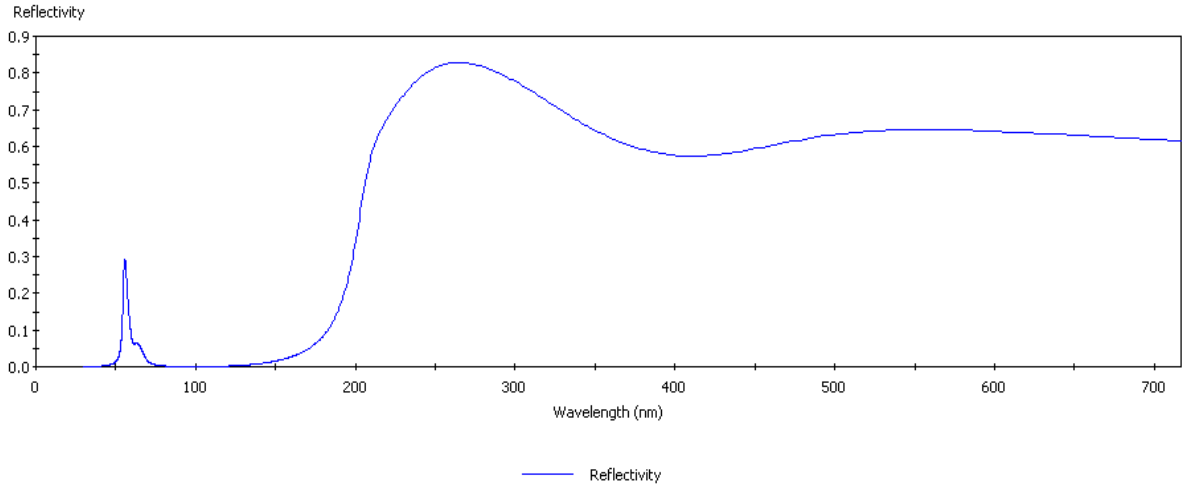
รูป 4.19 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa

โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 57.5 nm

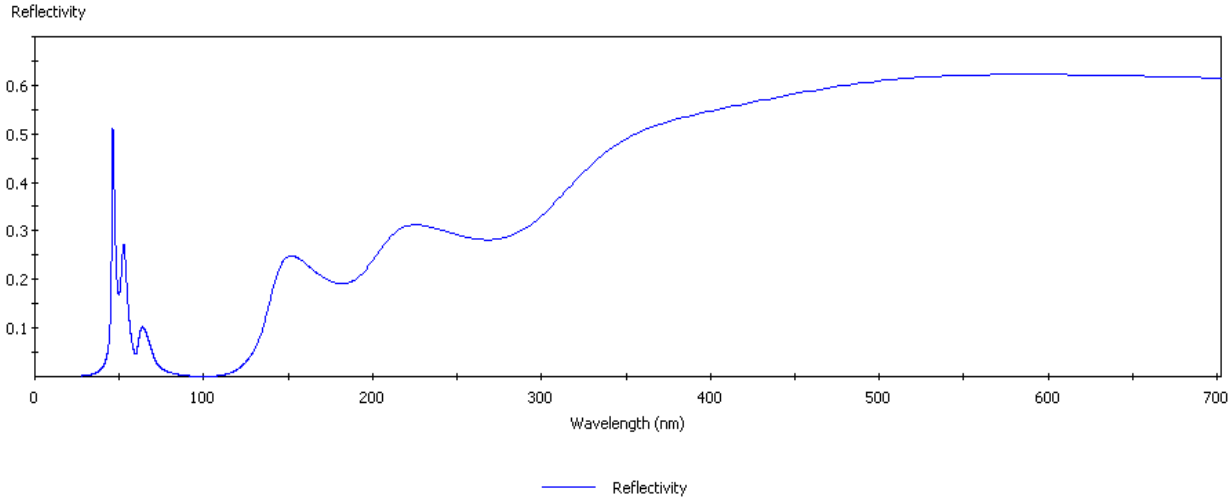


รูป 4.20 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa

โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 53.5 nm



รูป 4.21 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa



รูป 4.22 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa

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

บทที่ 4 สรุปผลการศึกษา

การคำนวณแบบ "*แอ็บ อินนิโช*" สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันสูงได้ โดยจากการคำนวณโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจากโครงสร้าง fcc เปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนวัฏภาคเชิงโครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับศักย์ของ screened exchange-Local density Approximation (sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทาลปีของโครงสร้าง β-tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ศักย์ของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเชียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณศักย์ของ PBE ฟังก์ชันนอลไม่สอดคล้องกับการทดลองเมื่อพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพบว่า โลหะสตรอนเทียมยังคงรักษาสภาพความเป็นโลหะ แม้จะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดันสูง นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนและสภาพสะท้อนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (400-700 nm) โดยพิจารณาในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa พบว่าเราควรจะเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทา ทึบแสง และผิวควรมีลักษณะที่มันวาว ทั้งนี้ในช่วงความดัน 0 ถึง 40 GPa โลหะสตรอนเทียมมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงสุด ที่ความดัน 27 GPa โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 และ 700 nm มีค่าเท่ากับ 155500 และ 134550 หน่วย ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจำนวนอะตอมข้างเคียงพบว่า จำนวนอะตอมข้างเคียงในโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันสูงมีค่าลดลง คือ มีจำนวนอะตอมข้างเคียงเป็น 12, 8 และ 6 สำหรับโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ $\beta - \text{tin}$ ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนทางโคจรของอิเล็กตรอนจาก s-orbital ไปสู่ d-orbital นั่นเอง

เอกสารอ้างอิง

[1] **T. Bovornratanaraks** *et al.*, *Phys. Rev. B,* **73**, 144112 (2006)

[2] D.R. Allan, R.J. Nelmes, M.I. McMahon, S.A. Belmonte and **T. Bovornratanaraks**, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 236 (1998)

[3] M.I. McMahon, **T. Bovornratanaraks**, D.R. Allan, S.A. Belmonte and R.J. Nelmes, *Phys. Rev. B*, **61**, 3135 (2000)

[4] H.W. Shock, *Appl. Surf. Science*, **92**, 606 (1996)

[5] **T. Bovornratanaraks** *et al.*, *J. Phys: Condens Matter*, **22** 355801(2010)

[6] **T. Bovornratanaraks** *et al.*, *J. Phys Conf. Ser.* **215** 012008 (2010)

[7] F.P.A. Fabbiani *et al. Chem Commun*., 3004 (2003)

[8] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65 (1983)

[9] R.J. Hemley, N.W. Ashcroft, *Physics Today* , 26-32, August 1998

[10] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Phys. Rev. B*, **47**, 8337 (1993)

[11] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen and K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1197 (1999)

[12] S.T. Weir, A.C. Mitchell and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1860 (1996)

[13] B. Vasvari, A.O.E. Animalu and V. Heine, *Phys. Rev. Rev.*, **154**, 535 (1967)

[14] H.L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1798 (1982)

[15] H.L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **31**, 1909 (1985)

[16] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen and D.L. Novikov, *Nature*, **408**, 184 (2000)

[17] U. Schwarz, A. Grechnik, K. Syassen, I. Lao and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4085 (1999)

[18] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland and K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2711 (1998)

[19] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon and S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4081 (1999)

[20] F.P.A. Fabbiani *et al. Cryst. Eng. Comm* **6**(82), 504-511 (2004)

[21] Born, M. and Oppenheimer, R. Zur Quantenthorie der Molekeln. *Ann. Phys.* (Leipzig) 84 (1927) : 457.

[22] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. *Mineola*, New York (1996).

[23] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* 136 (1964) : 864.

[24] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140 (4A) (1965) : A1133.

[25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) : 1045.

[26] Perdew, J.P., et al. Atoms, molecules, solids, and serfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B 46* (1991) : 6671.

[27] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many0electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (10) (1981) : 5048.

[28] . J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters 77*, (1996) : 3865.

[29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integration, *Physical Review B* 13 (1976) : 5188.

[30] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review B* 71 (1947) : 809.

[31] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code*, Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) : 2717.

[32] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, and J. Rebizant, Behavior of Actinide Dioxides Under Pressure: UO_2 and ThO_2, *Physical Review B* 70 (2004) : 014113.

[33] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett*.53 (1984) 202.

บทความวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์

Existence of the β-tin structure in Sr: First Evidence from Computational Approach

P. Tsuppayakorn-aek[1,2,3], W. Chaimayo[1], T. Bovornratanaraks[*,1,2,3], U.Pinsook[1,2,3]

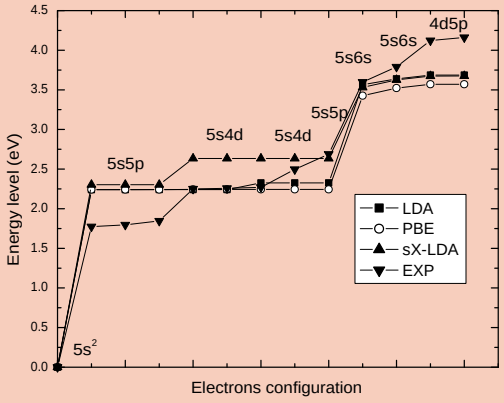
[1] Extreme Conditions Physics Research Laboratory (ECPRL), Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand
[2] ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya Road, 10400, Bangkok, Thailand
[3] Center of Excellence in Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

Received XXXX, revised XXXX, accepted XXXX
Published online XXXX

Key words: Strontium, Phase transitions, Simulation, Density Functional Theory, Molecular Dynamics.

[*] Corresponding author: e-mail : thiti.b@chula.ac.th, Phone: +66-81-8111750, Fax: +662-253-1150

Molecular Dynamics (MD) calculation is one of the most powerful theoretical methods widely used to predict and to confirm structural phase transitions. In this work, the MD method has been used to verify phase transition from body-centred cubic (bcc) to β-tin structure, then, to the *Cmcm* and hexagonal close-packed (hcp) structure, respectively. The transition sequence from previous theoretical works has been confirmed. In this study, Density Functional Theory (DFT), has been used to calculate phonon dispersion to confirm the stability of β-tin and hcp phases. The long time discrepancies in transition sequence between the calculation and the experimental works has been explained by conventional DFT calculation using screened exchange local density approximation (sX-LDA). More importantly, the existence of β-tin structure is finally theoretically predicted and the transition nature of Sr has also been revealed.



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

Copyright line will be provided by the publisher

1 Introduction Strontium (Sr) is an alkaline-earth metal, which its phase transition under extreme pressure was suggested to be caused by *s*-to-*d* orbital electron transfer from lower pressure to higher pressure phases [1–4]. At ambient pressure, strontium possesses a face-centered cubic (fcc) structure [5] and transforms to a body-centered cubic (bcc) structure at 3.5 GPa [6]. At higher pressure, it transforms to Sr-III at 26 GPa [7], to Sr-IV at 41 GPa [7] and to Sr-V at 46 GPa [7]. The phase Sr-V is stable to at least 74 GPa [10].

Copyright line will be provided by the publisher

Energy-dispersive powder x-ray diffraction experiment carried out by M. Winzenick and W. B. Holzapfel [8] firstly revealed the crystal structure of Sr-III to be orthorhombic structure with spacegroup *Imma* at 31.6 GPa. More importantly, the recent study [9] using full Debye-Scherer angle-dispersive powder x-ray diffraction reinvestigate the crystal structure of Sr-III and identified it to be the tetragonal structure with spacegroup $I4_1$*/amd* named as β-tin structure.

On further compression, McMahon $et\ al.$ [10] were the first who observed Sr-IV phase at above 35 GPa using angle-dispersive powder x-ray diffraction, however, its structure was not yet determined [10]. The Sr-IV structure was later determined to be complex monoclinic structure at 37.8 GPa with space group Ia which can be viewed as the distorted structure of Sr-III, (distorted β-tin structure) by Bovornratanaraks *et al*. [11], using angle dispersive x-ray powder diffraction. In addition, Sr-V was first observed at pressure above 49 GPa and its full structure solution was again determined by McMahon *et al*. [10] to be an incommensurate structure having space group of $I4/mcm$ with atomic positions (x, y = x+1/2, z = 0) where x$\sim$0.15.

Sr has not only been investigated experimentally [9–11], but also computationally [12, 14–16]. In early computational work [12], phase transition in Sr was predicted using the linear-muffin-tin-orbital-atomic sphere approximation method with the combination of nonlocal exchange corrections and the Local-Density Approximation (LDA) which showed that the phase transition of fcc to bcc structure agrees with an experimental work [7]. Recently, the calculation of strontium phases in a medium-pressure-ranged order between 24 GPa and 27 GPa was performed by Srepusharawoot *et al*. [15] using *ab initio* molecular dynamics calculation. In this work, bcc structure is found to transform to *R3c* structure at 27 GPa [15]. However, from the same work [15], by using DFT, enthalpy-pressure relation suggests that the bcc should transform to hcp as the hcp has lower energy compared to that of Sr-IV in 20-30 GPa range [15]. The calculation [15] seemed to disagree with the experiment done by Bovornratanaraks *et al*. [11]. Moreover, the calculations [14, 16] also disagreed with the experiment [11]. In addition, another type of calculation called *ab initio* random structure searching (AIRSS) [17] confirmed that *Cmcm* structure is one of Sr phases existing between 25 GPa - 40 GPa and is confirmed to be stable by Kim *et al*. [16]. In addition, the $Cmcm$ structure will distorts to the hcp structure at 40 GPa [16].

From another $ab\,initio$ calculation by Phusittrakool *et al*. [14], Sr-IV was found to be more stable than the β-tin structure at 20 GPa - 40 GPa range in which the β-tin structure has been experimentally observed [9]. From these evidences, all the theoretical studies of Sr [14–16] show that under high pressure and 0 K, the β-tin structure is a probable structure but not at high temperature (i.e. 300 K). This discrepancy between experimental observation and theoretical prediction have long been unsolved.

In this work, the stability of β-tin and the recently proposed hcp structure [15] will be fully investigated by Density Functional Theory (DFT) and Molecular Dynamics (MD). The discrepancy of the existence of β-tin structure between previous theoretical studies [14–16] and experimental reports [7–11] will be discussed. In addition, the cause of the discrepancy will be illustrated.

2 Method The existence of β-tin structure become doubtful as it was found experimentally [9], however, not theoretically [14–16]. Therefore, there was an attempt [15] to investigate the discrepancy using MD calculations which were purposefully performed at room temperature in order to mimic the conditions used in the experiments [9]. The MD study [15] was established to apply pressure to initial bcc structure which is the lower pressure phase of β-tin structure as reported in [9, 11]. The bcc structure finally relaxed to $R3c$ [15] which is once proposed to be the coexisting phase of β-tin structure [15].

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

To find structural phase transitions, stability of phases and, moreover, to compare with the experimental works [9, 11] and the MD calculations described above, DFT calculations were also performed with some known high-pressure phases of Sr, $i.e.$, fcc [5], bcc [7, 8], β-tin [9], and Sr-IV [11] structures.

DFT calculations were configured to use self-consistent field method, the method to find the ground state energy has been used [23]. Moreover, the Generalized-Gradient Approximation (GGA) of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [24] exchange-correlation functional has been employed with ultrasoft psesudopotential [25] which treats $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states as valence states. The cutoff energy were set to 700 eV which is optimized to be able to lead the calculation to converge. For the fcc and *Cmcm* structure, the BZ were chosen by the MP mesh resulting in $12\times12\times12$ k-points for fcc, bcc, β-tin, hcp, *Cmcm* structures and $6\times5\times6$ k-point for Sr-IV.

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

[1] NPT ensemble is the ensemble considering factors, i.e., mole (N), pressure (P),and temperature (T)

Copyright line will be provided by the publisher

were fitted using third order Birch-Murnaghan equation of state [18] . Then the enthalpy was calculated using equation, $H = E+PV$. The intersection point of energy difference curves define phase transition events (see Fig. 2). The existence β-tin and hcp structure were further investigated using phonon dispersion and phonon density of state using energy cutoff of 310 eV, 3×3×5 and 5×5×4 for q-points, and MP 5×5×8 and 9×9×6 for k-point in both β-tin and the hcp structures, respectively. Finite displacement method and super cell scheme using PBE functional at 40 GPa by CASTEP code were employed in these phonon calculations.

From our experience, β-tin and hcp have been the controversial structures among the experiments [9, 11] and the calculation works [15, 16]. They are, therefore, were specially focused. In early calculation work, β-tin and hcp structure used PBE [16] functional. In this work, not only PBE was used in order to reproduce the results [14–16] screened-exchange Local Density Approximation (sX-LDA) [27–29], was also additionally used. Surprisingly, a significant improvement of overall energy was obtained as the overall energy was lowered. Cutoff energy used in this calculation were set to be 660 eV with the norm-conserving pseudo-potential [30] calculation treating $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states as the valence states. The brillouin zone (BZ) were chosen by the MP resulting in 3×3×5 and 5×5×4 k-points for both β-tin and hcp structures.

3 Results and Discussion From MD calculation demonstrated using enthalpy-vs-time step plot shown in Fig. 1, bcc structure exhibits the transformation to *Cmcm* structure at 30 GPa and at 300 K. $Cmcm$ structure was also previously determined to have lower enthalpy compared to that of bcc previously calculated using VASP [16]. From these theoretical evidence, $Cmcm$ was shown to exist instead of β-tin structure which was reported to be present in the experimental work done by Allan $et\,al$ [9]. In more profound details, the $Cmcm$ structure has been later explained by burgers mechanism [13] to exist as an intermediate phase of bcc-to-hcp transformation.

The contradiction between experimental discovery [9] and theoretical prediction [15, 16]. β-tin was set as an initial structure and then calculated at 40 GPa and 300 K to find the relaxed structure using MD method with *NPT* ensemble, similarly to what has been done in Fig. 1. The calculation shows that β-tin structure transforms to hcp structure and its stability undergoes from ∼1.5 ps to 5 ps. The calculation consequently suggested that the β-tin structure is not a positive candidate structure.

For DFT calculation, the enthalpy-vs-pressure curves of fcc, bcc, β-tin, Sr-IV, *Cmcm* and hcp structures were shown in Fig. 2. Crossing points of curves from each structure represent the fcc-to-bcc transformation at 1.4 GPa and to hcp structure at 23.8 GPa. In addition, hcp structure (with space group *P6$_3$/mmc*) was found to have lower enthalpy compared to Sr-IV. The hcp structure was found in this calculation but, surprisingly, not in the experiment [9]. The calculation using GGA presented in this work can be validated as it agrees with the previous computational works [15, 16].

From Fig. 2, *Cmcm* and hcp have proximity of enthalpy. However, hcp structure was found to be more energetically favourable than the *Cmcm* structure calculated using MD method. Although the computational resulst described above supports the existence of hcp structure, the hcp structure has not been found experimentally [9]. The disagreement was, therefore, further investigated using phonon dispersions which can verify the stability of hcp and, of course, β-tin structures at 40 GPa.

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

As Sr is an alkaline earth metal, it has been known to have s-to-d orbital electron transfer [1–4] for its phase transition under high pressure. One great example is the transition between bcc to Sr-III [8] was found to have the d-orbital filled when its volume is decreased [4].

In order to investigate the discrepancy mentioned above, various kinds of functional were tested. The functional LDA [26], PBE [24] and sX-LDA [27–29] were used in the DFT calculation. The valence states electrons of strontium were treated as $5s^2$, $4p^6$ and $3d^2$ states.

Energy levels comparison calculated from each functional and also from an experiment [31] were shown in Fig 4. Energy levels were calculated using spin $5s^2$ valence states. One electron spin in 5s is excited and elevated to 5p and, moreover, by having and increasing of energy, an electron spin was then promoted to 4d [28, 29]. In Fig. 4, the calculation from sX-LDA functional demonstrated to have electron configuration corresponding to experiment [31] regarding to the elevation of energy from $5s5p$ to $5s4d$ where the other functionals have indifferent energy between $5s5p$ to $5s4d$ orbitals. It has been demonstrated that the sX-LDA functional can differentiate the energy from $5s5p$ and $5s4d$ [29]

In brife, sX-LDA functional treats d electron differently compared to other functionals [24, 26], PBE and LDA, see Fig 4. The lack of use sX-LDA functional was later found to account for the absence of high-pressure phase, β-tin which was seen in previous theoretical works [14–16]. The sX-LDA functional is then utilized and compared with PBE (see Fig 5) in hcp structure DFT calculation. By using PBE, hcp is shown to be stable which does not agree with experiments reported in [7–9] and computational works reported in [14]. In the contrary, calculation using sX-LDA agreed with those work [9] as β-tin has lower enthalpy and more stable compared to that of hcp.

Copyright line will be provided by the publisher

As sX-LDA can solved some discrepancies between experimental [9] and theoretical works [14–16]. The sX-LDA was use to revalidated the enthalpy different with bcc, hcp and β-tin as shown in Fig. 6. Consequently, β-tin was finally demonstrated for the first time to be more stable than hcp (see Fig. 6) and agree well with experimental result [9]. All in all, this work concludes that sX-LDA is the functional which solved the long-been-discrepancy of β-tin existence.

Even sX-LDA is elaborated to have competence to solve s-to-d orbital problem. It is, however, catch a little attention as no one has used the functional for structural phase transition prediction but for optical [32], band gap [29], band structure electronic density of state [29]. Therefore, this work trailblazes the use of sX-LDA to find structural transition of solids which was validated by solving long-known computational experimental disagreement. Although sX-LDA is proven to be a qualified candidate for alkaline-earth metal, it should also be worth a try for calculation in other elements of this family.

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

In further investigation, DFT was used. Functional PBE was further used to recalculated and revalidated the results from MD. The DFT results demonstrate that the hcp is more energetically favourable than the *Cmcm* structure is and it has lower enthalpy than both the β-tin structure and Sr-IV. As the β-tin structure should actually be the lowest enegy as found presented in experiments [9, 11], further DFT calculation was established using sX-LDA functional. The results from sX-LDA illustrate the existence of β-tin which, for the first time, agree well with experimental work [9].

Acknowledgements This work has been supported by Asahi Glass Foundation, Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), 90^{th} Year Chulalongkorn Scholarship and Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University. T.B. acknowledge TRF contract number RSA5580014. Computing facilities have been partially provided by National Research Council of Thailand (NRCT), the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), Chulalongkorn University through the Energy Materials Physics Research Group.

References

[1] B. Vasvari, A. O. E. Animalu, and V. Heine, Phys. Rev. 154, 535 (1967)
[2] H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. 49, 1768 (1982)
[3] H. L. Skriver, Phys. Rev. B 31, 1909 (1985).
[4] R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 58, 8152 (1998).
[5] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 72, 207 (1938).
[6] A. Jayaraman, W. Klement, Jr., and G. C. Kennedy, Phys. Rev. 132, 4 (1963)
[7] H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett. 100A, 191 (1984)
[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. Bovornratanaraks, Rev. High Pressure Sci. Tech, Vol. 7, 236-238 (1998)
[10] M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks. D. R. Allan, S. A. Belmonteand, R. J. Nelmes, Phys. Rev. B 61, 3135 (2000)
[11] T. Bovornratanaraks. D. R. Allan, S. A. Belmonteand, M.I. McMahon, and R. J. Nelmes, Phys. Rev. B 73, 144112 (2006)
[12] R. H. Mutlu, Phys. Rev. B 54, 16321 (1996)
[13] W. G. Burgers, Physica (Amsterdam) 1, 561 (1934).
[14] A. Phusittrakool, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Phys. Rev. B77, 1474118 (2008)
[15] P. Srepusharawoot, W. Luo, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Solid State Commun. 152, 1172 (2012)
[16] D. Y. Kim, P. Srepusharawoot, C. J. Pickard, R. J. Needs. T. Bovornratanaraks, R. Ahuja and U. Pinsook. Appl. Phys. Lett. 101, 052604 (2012)
[17] C. J Pickard and R J Needs 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 053201
[18] F.Birch Phys. Rev. 71, 809824 (1947)
[19] H. C. Andersen , J. Chem. Phys., 72, 2384-2393 (1980)
[20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. 8213, 5188 (1976)
[21] M. D. Segell, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2717 (2002)
[22] S. J. Clark, M. D. Segell, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220, 567 (2005)
[23] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)
[24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
[25] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
[26] J. P. Perdew and A. Zunger Phys. Rev. B. 23, 5048-5079 (1981)
[27] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, and J. A. Majewski, and M. Levy Phys. Rev. B. 53, 3764 (1996)
[28] B. Lee, L.Wang, C.D. Spataru, S. G. Louie, Phys. Rev. B. 76, 245114 (2007)
[29] S. J. Clark and J. Robertson, Phys. Rev. B. 82, 085208 (2010)
[30] D. R. Hamann, M. Schlter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43, 1494-1497 (1979).
[31] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 467, Vol. II (1952); reprinted as Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.) 35 (1971).
[32] M. Kim, Y. J. Zhao, and A. J. Freeman and W. Mannstadt, Appl. Phys. Lett. 84, 3579 (2004)

Copyright line will be provided by the publisher

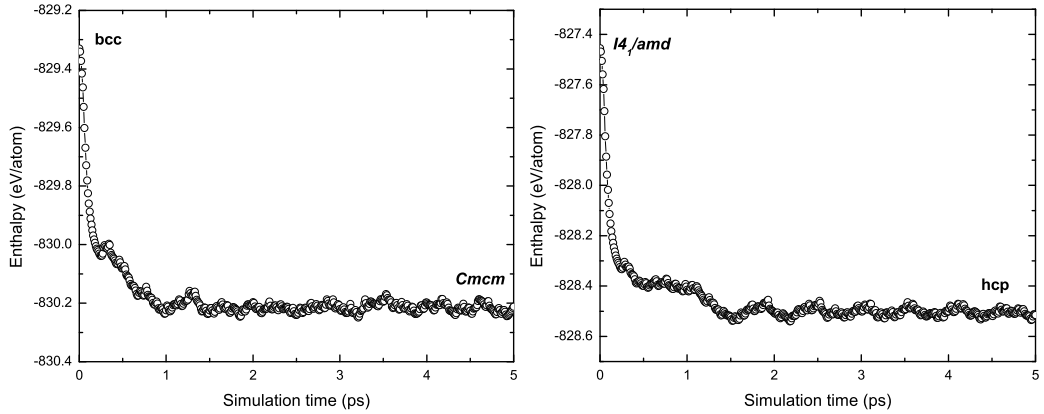


Figure 1 (left) Bcc super cells structure was calculated using MD simulation resulting in the appearance of $Cmcm$ structure at a few picoseconds after the simulation has started. (right) the similar MD calculation was also established with $I4_1$*/amd* super cells as a starting structure. After a few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

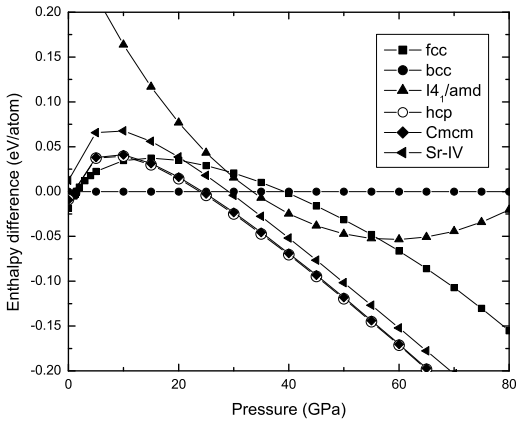


Figure 2 The enthalpy difference of fcc, β-tin, hcp, Sr-IV, and *Cmcm* structure related to the bcc structure at ambient pressure. The crossection point of each line represents the occuring of transition event. The graph suggests that the transition will go from fcc $\rightarrow$ bcc $\rightarrow$ hcp.

Copyright line will be provided by the publisher

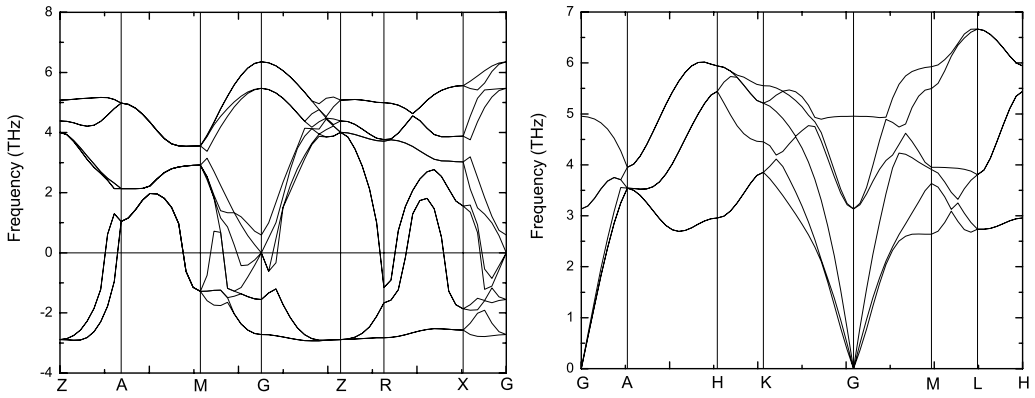


Figure 3 (left) Phonon dispersion and density of phonon state of β-tin at 40 GPa calculated using PBE functional. The negative phonon can be interpret that the structure is unlikely to be stable and (right) those of hcp structure at 40 GPa was also calculated using PBE functional. The positive phonon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

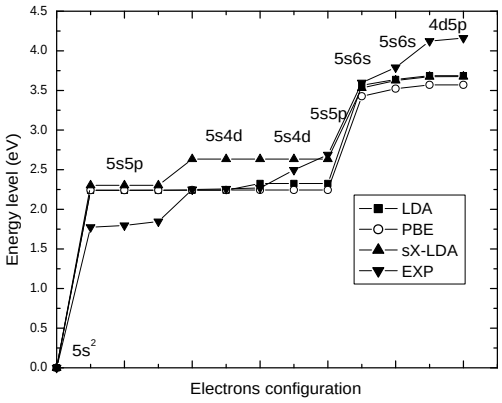


Figure 4 Energy levels in each electron configuration of isolate strontium were calculated from LDA, PBE, and sX-LDA . PBE and LDA functional provide indifferent energy of $5s5p$ and $5s4d$ while the difference is found in experiment [31] and also from the calculation using sX-LDA.

Copyright line will be provided by the publisher

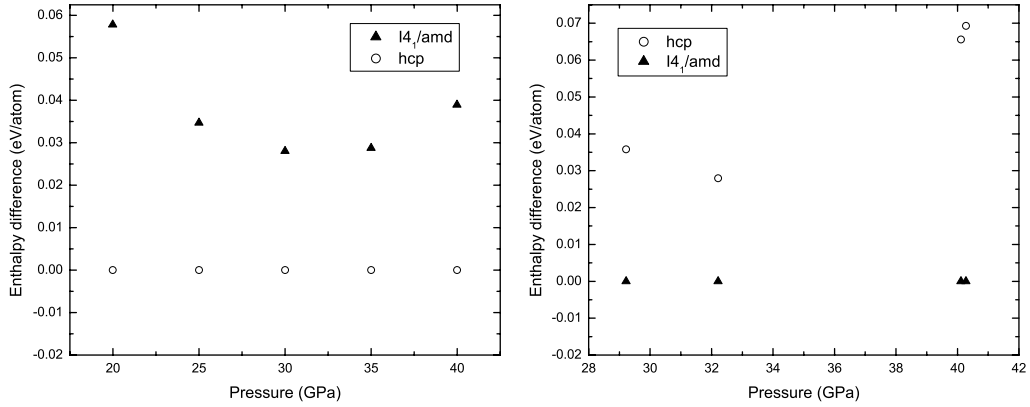


Figure 5 (left) The enthalpy different of β-tin to hcp structure calculated using PBE and (right) the enthalpy different of hcp stucture to β-tin using sX-LDA.

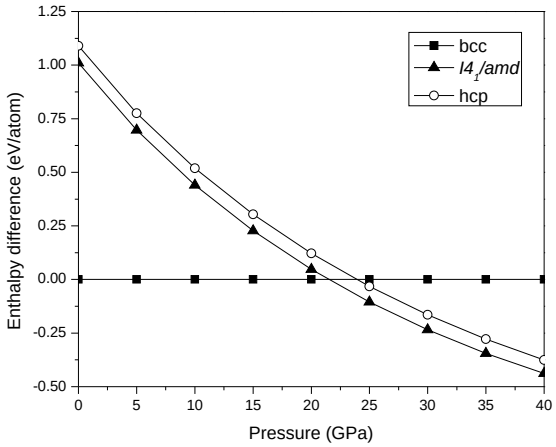


Figure 6 The enthalpy different of $I4/amd$ and hcp from bcc structure calculated using sX-LDA functional are illustrated. The curves suggest the better stability of $I4/amd$ over hcp structure which agrees with the experiment [9]. The graph shows that the transition from the bcc structure to the β-tin structure at pressure 21.4 GPa.

Copyright line will be provided by the publisher

Revealing an unusual transparent phase of superhard iron tetraboride under high pressure

Komsilp Kotmool[a], Thanayut Kaewmaraya[b], Sudip Chakraborty[b], Jonas Anversa[c], Thiti Bovornratanaraks[a,d], Wei Luo[b], Huiyang Gou[e], Paulo Cesar Piquini[c], Tae Won Kang[f], Ho-kwang Mao[e,g,1], and Rajeev Ahuja[b,f,h,1]

[a]Center of Excellence in Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand; [b]Condensed Matter Theory Group, Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, S-75120 Uppsala, Sweden; [c]Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97105-900 Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brazil; [d]Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand; [e]Geophysical Laboratory, Carnegie Institution for Science, Washington, DC 20015; [f]Quantum Functional Semiconductor Research Center, Dongguk University, Chung gu, Seoul 100-715, Korea; [g]Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, People's Republic of China; and [h]Applied Materials Physics, Department of Materials and Engineering, Royal Institute of Technology, S-100 44 Stockholm, Sweden

Contributed by Ho-kwang Mao, October 8, 2014 (sent for review August 30, 2014)

First principles–based electronic structure calculations of superhard iron tetraboride (FeB_4) under high pressure have been undertaken in this study. Starting with a "conventional" superconducting phase of this material under high pressure leads to an unexpected phase transition toward a semiconducting one. This transition occurred at 53.7 GPa, and this pressure acts as a demarcation between two distinct crystal symmetries, metallic orthorhombic and semiconducting tetragonal phases, with *Pnnm* and $I4_1/acd$ space groups, respectively. In this work, the electron–phonon coupling-derived superconducting T_c has been determined up to 60 GPa and along with optical band gap variation with increasing pressure up to 300 GPa. The dynamic stability has been confirmed by phonon dispersion calculations throughout this study.

metal–semiconductor phase transition | superhard material | first principle study | high pressure | superconductivity

The shorter interatomic distances of metal under external pressure consequently increase the valence and conduction band widths, which leads to the enhancement of free electron-like behavior. The development of creating immensely substantial pressure at laboratories enables us to observe the core electrons overlapping under enormous compression and dramatically influences the electronic properties of normally free electron metals such as Li and Na (1–3). The metal-to-insulating phase transformation has been contrived both experimentally and theoretically for both the normal metals while exerting pressure on them. This observation propelled us to investigate the electronic and structural phase transformation of the experimentally synthesized superhard material iron tetraboride (FeB_4) under high pressure (4–8). The intriguing factor of choosing FeB_4 is that the material was proposed as a "conventional" Fe-based superconductor, in contradiction to the discovery of an "unconventional" Fe-based superconductor because of its large electron–phonon coupling. Here we report the exotic phase transition of FeB_4 from metal to semiconductor at 53.7 GPa, even though we started with the metallic orthorhombic phase *Pnnm* of FeB_4, which shows the superconducting temperature T_c up to 60 GPa. The new phase after 53.7 GPa has $I4_1/acd$ space group symmetry with a finite fundamental band gap, which increases along with pressure monotonically. All of the considered structures have been tested to have a thermodynamic stability from phonon dispersion calculations. The reason behind the phenomena could be the overlap of atomic cores at higher pressure ranges, which increases the hybridization of valence electrons and their repulsive interactions with core electrons. The immediate technological outcome of this scenario of metal-to-semiconducting phase transition could be to search for a transparent state of a material that is a metal under ambient conditions. This drastic change of electronic and structural properties can be observed in other materials as well, and hence this can open a field of studying them from a high-pressure perspective.

Results and Discussion

We have started compressing the *Pnnm* structure, which has equilibrium lattice constants $a_0 = 4.52$ Å, $b_0 = 5.27$ Å, and $c_0 = 3.00$ Å. Using the Birch–Murnaghan equation of state, the equilibrium cell volume (V_0), bulk modulus (B_0), and the first derivative (B_0') are fitted to be 35.80 $Å^3$ per formula unit (f.u.), 270.1 GPa, and 3.64, respectively, reproducing well the experimental values (V_0 = 36.38 $Å^3$/f.u., B_0 = 252.5 GPa, and $B_0' = 3.53$) (5). While compressing the initial structure (Fig. 1), we have found that after 53.7 GPa another possible structure has emerged that is more energetically favorable as far as the enthalpy contribution is concerned. The new structure that has been predicted by the evolutionary algorithm (USPEX) (9, 10) has the symmetry $I4_1/acd$ tetragonal phase. The first-order phase transition occurred while transforming from *Pnnm* to $I4_1/acd$ with the relative volume contraction of 4%. The $I4_1/acd$ phase has B_0 = 311.5 GPa and $B_0' = 3.87$ with the lattice constants a = 4.84 Å, c = 9.73 Å, and the atomic positions of Fe (16c) at (0.500, 0.000, 0.000) and of B (32g) at (0.125, 0.130, 0.062) at 53.7 GPa. The other possible structure with the second-lowest enthalpy is the $P4_2/nmc$ phase, which possesses B_0 = 307.0 GPa and $B_0' = 3.95$ with the lattice constants a = 3.46 Å, c = 4.87 Å with the atomic positions of Fe(2a) at (0.00, 0.00, 0.00)

Significance

Solids have been mainly studied at ambient conditions (i.e., at room temperature and zero pressure). However, it was realized early that there is also a fundamental relation between volume and structure and that this dependence could be most fruitfully studied by means of high-pressure experimental techniques. From a theoretical point of view this is an ideal type of experiment, because only the volume is changed, which is a very clean variation of the external conditions. In the present study we show a hard superconducting material, iron tetraboride, transforms into a novel transparent phase under pressure. Further, this phase is the first system in this class, to our knowledge, and opens a new route to search for and design new transparent materials.

Author contributions: R.A. designed research; K.K., T.K., S.C., and J.A. performed research; K.K., T.K., S.C., T.B., W.L., H.G., P.C.P., T.W.K., H.-k.M., and R.A. analyzed data; and K.K., T.K., S.C., and R.A. wrote the paper.

The authors declare no conflict of interest.

[1]To whom correspondence may be addressed. Email: mao@gl.ciw.edu or rajeev.ahuja@physics.uu.se.

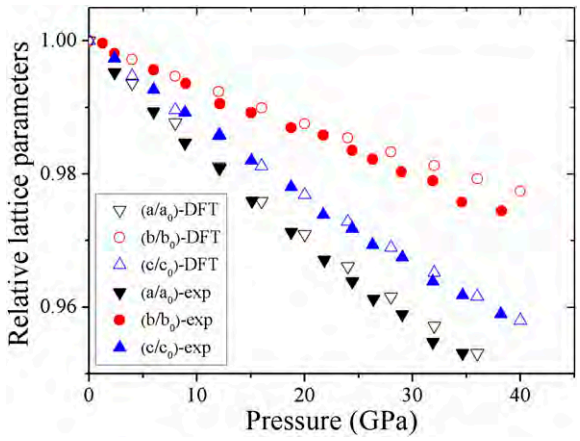


Fig. 1. The comparison of normalized lattice parameters of FeB_4 (*Pnnm* phase) between the present work (open symbols) and the experimental findings (closed symbols).

and of B (8g) at (0.25, 0.00, 0.369) at 58 GPa. The enhanced bulk modulus of $I4_1/acd$ and $P4_2/nmc$ phases indicate that they are harder than the ambient structure. Although a previous study reported the dynamic stability of the (*Pnnm*) phase from 0 to 100 GPa (6), the phonon dispersion of the $I4_1/acd$ phase at 53.7 GPa as shown in Fig. 2 reveals the dynamic stability and it is even maintained up to 300 GPa. The top and side views of the considered atomic structures are depicted in Fig. 3.

It is worth mentioning that the tetragonal with space group $P4_2/nmc$ emerges in parallel with the formation enthalpy higher (around 30 meV/f.u.) than $I4_1/acd$, as indicated in Fig. 4, and the structure also shows dynamic stability at 53.7 GPa up to 300 GPa. This suggests that these two tetragonal phases may be mutually found in experiments within the same pressure range. In addition, the structures having space group $C2/m$, $R3m$, and $P6_3mc$ are the other possible candidate structures, which have been derived from the USPEX, but their enthalpies are relatively higher than the $I4_1/acd$ phase with a minimum value of 300 meV/f.u.

Fig. 5*A* depicts the pressure dependence of electron–phonon coupling constant (λ), the superconducting critical temperature (T_c), and logarithm of phonon momentum (ω_{log}) for the *Pnnm* structure. At ambient pressure, the T_c is calculated to be 2.72 K by using the effective Coulomb repulsion parameter (μ^*) of 0.18. We have additionally performed the tests using different values of μ^* such as 0.10 and 0.14 and we have found the corresponding T_c values to be 9.35 K and 5.50 K, respectively. Hence, the T_c

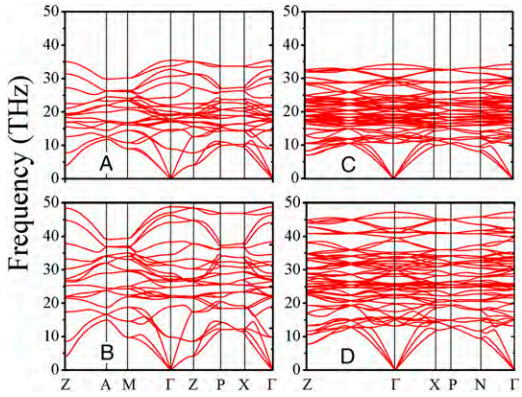


Fig. 2. Phonon dispersions of $I4_1/acd$ (*A* and *B*) and $P4_2/nmc$ (*C* and *D*) at pressure 53.7 and 300 GPa, respectively.

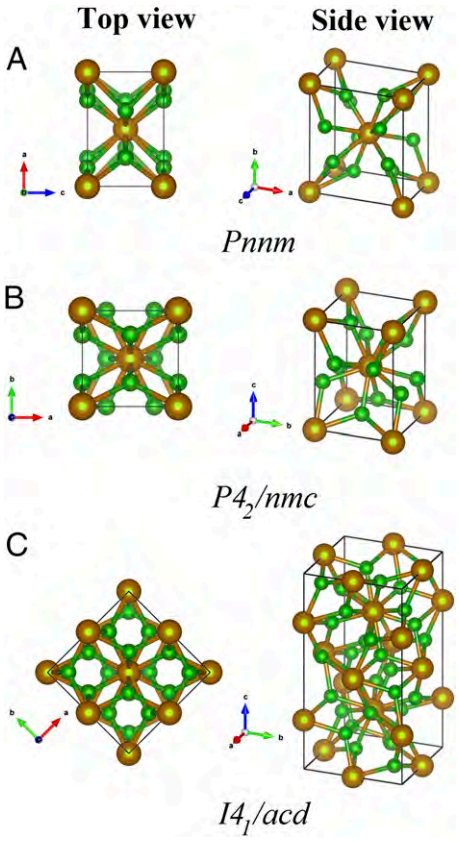


Fig. 3. Top and side view of atomic structures of (*A*) *Pnnm*, (*B*) $P4_2/nmc$, and (*C*) $I4_1/acd$. Fe and B atoms are shown as brown and green balls, respectively.

evaluated by the stronger μ^* of 0.18 quantitatively agrees with the experimental value of 2.9 K (5), because Fe-*d* electrons are strongly localized near the Fermi level (11). Under compression, the λ monotonically gets suppressed, resulting in a drop of T_c at increasing pressure. However, the anomalous recovery of λ and T_c is found at 60 GPa, which is associated with the softening of phonons to yield the strong electron–phonon coupling. Further, the calculated spectral function $\alpha^2F(\omega)$ and integrated $\lambda(\omega)$ at the selected pressure points shown in Fig. 6 reveal that the low-frequency regime (0 to around 350 cm^{-1}), which originates from Fe-B vibration, significantly contributes to λ. Therefore, we conclude that the observed superconductivity of the *Pnnm* phase is mainly attributed to the strong coupling of Fe-B vibration at low frequencies.

We have established the pressure-induced phase transition from *Pnnm* to $I4_1/acd$, and the details regarding their electronic structures are presented in Fig. 7. The *Pnnm* phase exhibits a nonsemiconducting behavior both at 0 and 60 GPa, which is typically characterized by finite states at the Fermi level owing to the hybridization between Fe-3*d* states and B-2*p* states. We find the bands crossing the Fermi level at $\Gamma \rightarrow Z$ and $U \rightarrow R$, which corresponds to the 3D Fermi surface centered at Γ and *R* points (4). These flat bands coming from Fe-*d* and B-*p* states are crucial for the observed superconductivity in FeB_4 as previously described. By contrast, the $I4_1/acd$ at 53.7 GPa does exhibit a semiconducting feature with the indirect band gap of 1.07 eV. The underlying metal-to-semiconductor transition in FeB_4 can be evident from the electron localization function (ELF) (Fig. 7, *Right*) that the $I4_1/acd$ phase possesses the considerable localization of electrons near Fe atoms compared with the *Pnnm* counterpart. Under further compression from 53.7 GPa to 300 GPa

PHYSICS

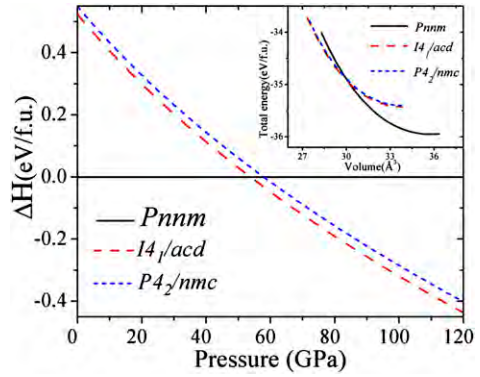


Fig. 4. Relative enthalpies of *Pnnm*, $I4_1/acd$, and $P4_2/nmc$ as a function of pressure referenced to the *Pnnm* phase. (*Inset*) The corresponding energy dependence of volume (E-V).

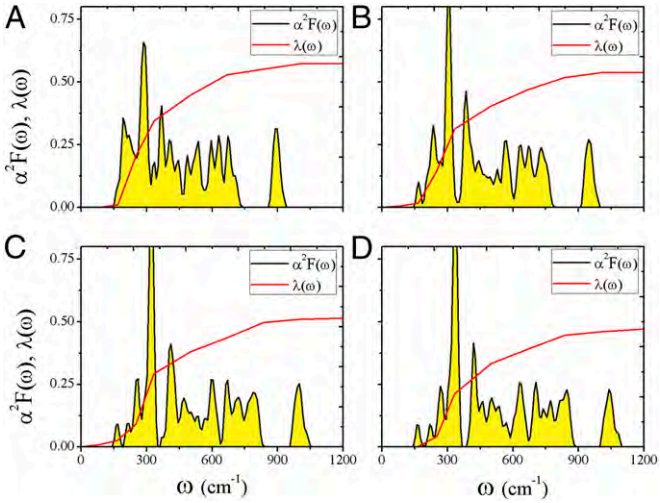


Fig. 6. Calculated spectral function $\alpha^2F(\omega)$ (black line) and integrated $\lambda(\omega)$ of *Pnnm* at selected pressure points (*A*) 0 GPa, (*B*) 16 GPa, (*C*) 32 GPa, and (*D*) 50 GPa.

the gap is observed to be slightly changed by the variation less than 7%, as indicated in Fig. 5*B*. For more reliable band gap and considering the derivative discontinuity of the Kohn–Sham eigenvalue, we are using the screening hybrid functional HSE06 (12). The infinitesimal variation in band gap during the compression can be described by the fact that the $I4_1/acd$ phase is highly incompressible.

The sensitive pressure-induced metal-to-semiconductor transition in FeB_4 may arise from the appreciable variation in bonding features between *Pnnm* and $I4_1/acd$ states. This is clearly seen by the key difference of ELF between *Pnnm* and $I4_1/acd$ shown in Fig. 7, *Right*. In $I4_1/acd$, there is a notable degree of electron localization at the open interstices, but it is minimal near and between ions. This localization is associated with the repulsion between core and valence electrons of neighboring ions at sufficiently high pressure, resulting in enhanced Fe ($3d$)-B($2p$) hybridization owing to an energy decrement of $3d$ bands with respect to $2p$ bands (1, 13). This effect is apparently evidenced by the significant hybridization between Fe ($3d$)-B($2p$) close to the Fermi level shown in Fig. 7*C*.

Conclusions

In this work, a systematic density functional theory-driven first principles study leads us to demonstrate an abrupt phase transition of the superhard material FeB_4 under high pressure from conventional superconductor to semiconductor. We have observed strong electron–phonon coupling below 53.7 GPa with orthorhombic *Pnnm* symmetry and a transition to semiconducting phase having $I4_1/acd$ space group symmetry at that particular pressure. The semiconducting phase is dynamically stable up to 300 GPa, which has been confirmed from phonon dispersion calculations. All of the considered structures have been tested to have thermodynamic stability from phonon dispersion calculations. The profound reason behind this exciting phenomenon could be the overlap of atomic cores at higher pressure range, which increases the hybridization of valence electrons and their repulsive interactions with core electrons. The immediate technological outcome of this scenario of metal-to-semiconductor phase transition could be to search for a transparent state of a material that is a metal under ambient conditions. This drastic change of electronic and structural properties can be observed in other materials as well, and hence this could open a field of studying them from a high-pressure perspective.

Materials and Methods

The behavior under high pressure of the *Pnnm* phase has been investigated considering the mechanical property and the electron–phonon coupling

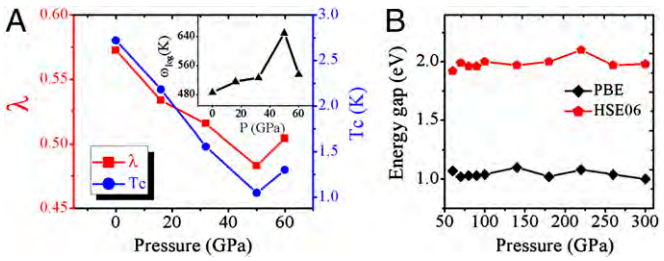


Fig. 5. (*A*) Calculated electron–phonon coupling constants and critical temperatures of the *Pnnm* phase at selected pressures. (*Inset*) The logarithmic phonon momentum (ω_{log}). (*B*) The variation of band gap of the $I4_1/acd$ phase calculated by PBE and HSE06.

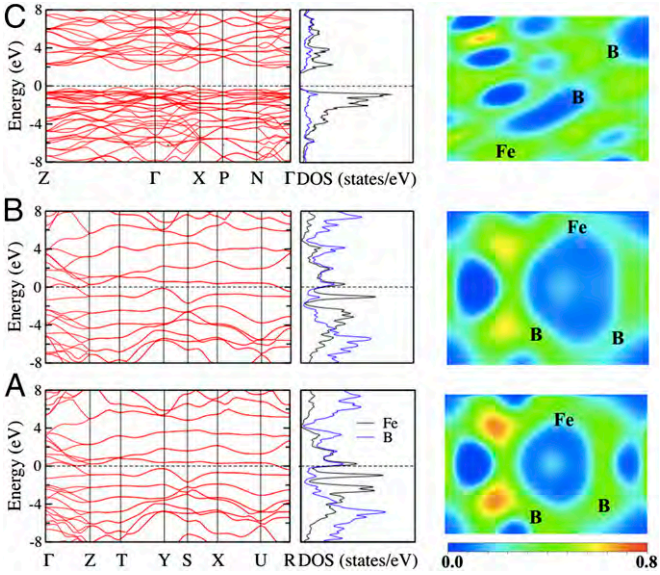


Fig. 7. Electronic band structures, orbitally projected density of states (DOS), and valence electron localization function (ELF) of the *Pnnm* phase at (*A*) 0 GPa and (*B*) 53.7 GPa. (*C*) $I4_1/acd$ phase at 53.7 GPa. The representative lattice planes are (100) and (101) for *Pnnm* and $I4_1/acd$, respectively.

that leads to superconductivity. Moreover, the higher-pressure phase has been predicted using the evolutionary algorithm within the USPEX code (9, 10) with an interface to the projector augmented wave (PAW) method (14) implemented VASP code (15, 16), from 50 GPa to 300 GPa within size cell is up to 8 f.u. (8 of Fe and 32 of B atoms per cell). To obtain reliable and consistent results, the crystal structure of the first two lowest enthalpy phases at each pressure is being accurately optimized. These calculations are performed based on density-functional theory (DFT) formalism. The PAW approach with nonlinear core correction and valence states of Fe ($3p^6 3d^7 4s^1$) and B ($2s^2 2p^1$) have been considered throughout this investigation. The *k*-points mesh and the cutoff energy are $12 \times 8 \times 16$ (for *Pnnm*), $8 \times 8 \times 10$ (for $I4_1/acd$ in primitive cell), $10 \times 10 \times 7$ (for $P4_2/nmc$), and 900 eV, which have been tested to ensure the energy convergence of 1 meV/atom. We have used the Birch–Murnaghan equation of state to fit the energy with respect to the corresponding volume (17). The lowest enthalpy phase is the most stable phase at a specific pressure when considering the profile of enthalpy and pressure for different phases. To confirm the dynamical stability of the most stable phase from the previous structure prediction, we have performed phonon calculations based on the density functional perturbation theory (DPFT) framework as used in Phonopy code (18). To explore the electronic properties of the considered structures, we have performed the band structures and electronic density of states calculations with more accurate *k*-points mesh. We have used PBE (19) type generalized gradient approximation for exchange correlation functional for the electronic structure calculations. For calculating the optical band gap, we have considered the derivative discontinuity of Kohn–Sham energy eigenvalues as formulated in hybrid-type exchange correlation functional HSE06 (20).

Because FeB_4 has been reported as a phonon-mediated superconductor at ambient pressure (4, 5), we have also quantified the electron–phonon couplings of *Pnnm* to elucidate the variation of its superconducting feature with respect to pressure. These calculations are carried out using Quantum Espresso package (21, 22) based on the PAW approach. The cutoff energy is set to be 90 Ryd with the convergence setting of $2 \times 2 \times 4$ *q*-mesh and $6 \times 6 \times 12$ *k*-mesh for the dynamical matrix and $12 \times 12 \times 24$ *k*-mesh for the electron–phonon coupling. The superconducting critical temperature (T_c) has been evaluated by the Allen Dynes formula (23, 24).

ACKNOWLEDGMENTS. The Swedish National Infrastructure for Computing and Uppsala Multidisciplinary Center for Advanced Computational Science are acknowledged for providing computing time. K.K. and T.B. acknowledge assistance from the Thailand Research Fund (TRF) through Royal Golden Jubilee Ph.D. Program Grant PHD/0277/2552 and a 90th Year Chulalongkorn Scholarship. T.B. acknowledges TRF Contract RSA5580014, National Research Council of Thailand, and Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University Grant RES560530180-AM and the Special Task Force for Activating Research, Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, through the Energy Materials Physics Research Group. T.K., S.C., J.A., P.C.P., W.L., and R.A. acknowledge the Royal Thai Government, Carl Tryggers Stiftelse for Vetenskaplig Forskning, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Swedish Research Council, and the Swedish Energy Agency for financial support. This research was supported by the Leading Foreign Research Institute Recruitment Program through the National Research Foundation of Korea funded by Ministry of Education, Science and Technology Grant 2014-039452.

1. Ma Y, et al. (2009) Transparent dense sodium. *Nature* 458(7235):182–185.
2. Neaton JB, Ashcroft NW (1999) Pairing in dense lithium. *Nature* 400:141–144.
3. Ma Y, Oganov AR, Xie Y (2008) High-pressure structures of lithium, potassium, and rubidium predicted by an ab initio evolutionary algorithm. *Phys Rev B* 78: 014102–014105.
4. Kolmogorov AN, et al. (2010) New superconducting and semiconducting Fe-B compounds predicted with an ab initio evolutionary search. *Phys Rev Lett* 105(21):217003.
5. Gou H, et al. (2013) Discovery of a superhard iron tetraboride superconductor. *Phys Rev Lett* 111(15):157002–157005.
6. Zhang X, et al. (2013) First principle study of elastic and thermodynamic properties of FeB_4 under high pressure. *J Appl Phys* 114:183517.
7. Zhang X, et al. (2013) Deformation-induced bonding evolution of iron tetraboride and its electronic origin. *Phys Status Solidi RRL* 7:1022–1025.
8. Ding LP, Kuang XY, Shao P, Huang XF (2014) Structural and relative stabilities, electronic properties, and hardness of iron tetraborides from first prinicples. *Inorg Chem* 53(7):3471–3479.
9. Oganov AR, Glass CW (2006) Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications. *J Chem Phys* 124(24):244704.
10. Glass CW, Oganov AR, Hansen N (2006) USPEX evolutionary crystal structure prediction. *Comput Phys Commun* 175:713–720.
11. Watson RE, Fernando GW, Weinert M, Wang YJ, Davenport JW (1991) Local-density approximation: Cohesion in the transition metals and s—>d promotion in the transition-metal atoms. *Phys Rev B Condens Matter* 43(2):1455–1462.
12. Marsman M, Paier J, Stroppa A, Kresse G (2008) Hybrid functionals applied to extended systems. *J Phys Condens Matter* 20(6):064201.
13. Neaton JB, Ashcroft NW (2001) On the constitution of sodium at higher densities. *Phys Rev Lett* 86(13):2830–2833.
14. Blöchl PE (1994) Projector augmented-wave method. *Phys Rev B Condens Matter* 50(24):17953–17979.
15. Kresse G, Furthmüller J (1996) Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B Condens Matter* 54(16):11169–11186.
16. Kresse G, Furthmuller J (1996) Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput Mater Sci* 6:15–50.
17. Birch F (1947) Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys Rev* 71:809–824.
18. Togo A, Oba F, Tanaka I (1996) First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and $CaCl_2$-type SiO_2 at high pressures. *Phys Rev B* 78:134106.
19. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M (1996) Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett* 77(18):3865–3868.
20. Heyd J, Scuseria GE, Ernzehof M (2003) Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J Chem Phys* 118:8207.
21. Giannozzi P, et al. (2009) QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 21(39): 395502.
22. Methfessel M, Paxton AT (1989) High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys Rev B Condens Matter* 40(6):3616–3621.
23. Bullet DW (1977) Relation between electronic structure and T_c in binary and ternary molybdenum chalcogenides. *Phys Rev Lett* 39:664–666.
24. Allen PB, Dynes RC (1975) Transition temperature of strong-coupled superconductors reanalyzed. *Phys Rev B* 12:905–922.

Solid State Communications 202 (2015) 19–23

Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssc

Ab initio study of electronic density of state and photoabsorption of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ under pressure

Prayoonsak Pluengphon [a,*], Thiti Bovornratanaraks [b,c], Sornthep Vannarat [d], Udomsilp Pinsook [b,c]

[a] Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University, Samutprakarn 10540, Thailand
[b] Extreme Conditions Physics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand
[c] ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand
[d] Large-Scale Simulation Research Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Received 1 July 2014
Received in revised form
8 October 2014
Accepted 14 October 2014
Communicated by L. Brey
Available online 11 November 2014

ABSTRACT

Ab initio calculation based on density functional theory was performed for studying high-pressure effects on the electronic properties and photoabsorption of $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Mn atom was substituted into the varied GaAs super cells, which observed the Mn concentrations at 3.70%, 8.33% and 12.50%. In zinc blende phase of $Ga_{1-x}Mn_xAs$, we found that the effects of Mn on GaAs in the pressure range 0–10 GPa are the reducing of band gap, generating of impurity peak and increasing of photoabsorption coefficient. The impurity peaks in $Ga_{1-x}Mn_xAs$ decrease under pressure increasing because the carriers were excited to conduction band by the effect of bond lengths reducing. The tendency of absorption coefficient of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ in range of light-wavelength depends on size of impurity peak.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The III–V binary compounds are widely used in the manufacture of semiconductor devices, especially Gallium Arsenide (GaAs) which used in the light-emitting diodes, field-effect transistors and photovoltaic cells [1]. GaAs is often performed as a substrate material for studying the effects of doping atoms that were grown on the thin film growth [2,3]. In previous studies of the high-pressure structures of GaAs, it is well known that the stable phase of GaAs at ambient pressure (0 GPa) is zinc blende (ZB) space group [4]. When pressure increasing, the GaAs–ZB structure transforms to an orthorhombic structure in space group *Cmcm* at 12–17 GPa [5–8]. The electronic properties of GaAs changed from semiconductor to semimetal [7] in the 1st phase transition (ZB→*Cmcm*), which is unsuitable condition for the application devices. At ambient pressure, the theoretical and experimental investigations have been performed for clarifying the structural, electronic, and magnetic properties of Mn-doped III–V semiconductors. The Mn effects on GaAs called diluted magnetic semiconductor are of great interest in previous studies. By using the molecular beam epitaxy (MBE) [9,10], it was found that the Mn impurities increase the Curie temperature, lattice constant and impurity band. The Mn impurities exhibit the carrier-induced ferromagnetism that can be controlled by changing the carrier density. Mn atoms preferably substitute on cation sites of GaAs which called (Ga,Mn)As [11,12]. Dietl et al. [13,14] have reported that the hole states of (Ga,Mn)As are extended in valence band, and mainly located within the inter-impurities region. By studying angle resolved photoemission spectroscopy, Okabayashi et al. [15] reported the presence of impurity band states above the extended valence band edge in $Ga_{0.965}Mn_{0.035}As$. The anticipated magnetic and electrical properties of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ depended on trends in the binding energy of the Mn acceptor level and the strength of the p–d exchange [16]. Mn-derived impurity band that found in ab initio and dynamical mean-field theory approaches contained a strong exchange coupling spin states of Mn and GaAs [17–19]. Alberi et al. [20] suggested that the Mn-derived impurity band arises as the anticrossing interaction between the extended states of GaAs valence band and the strongly localized Mn states. For concentrations 3–12% of Mn, it was shown that the hole states are extended beyond the second As neighbours of the impurity [21,22]. By using tight-binding models, Turek et al. [23] found that Mn increases the number of holes for low concentrations ($x < 0.02$). For the higher concentrations of x, it exhibit qualitative changes including strong localization of eigenstates with energies close to the band edge. Milowska et al. [24] used the pSIC and the MLWF approaches for analyzing the Fermi level, gap regions of the (Ga,Mn)As density of states, hole localization and its chemical character. They presented that the hole states of 1% and 3% Mn replaced on Ga site have sp^3 character. Moreover, for dopings below 1%, the spin-unpolarized s-type impurity states segregate from the conduction band to the energy gap.

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

http://dx.doi.org/10.1016/j.ssc.2014.10.016
0038-1098/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

In the literature review, we can see that Mn effects on GaAs–ZB at ambient pressure are widely studied much more. However, the high-pressure effects on (Ga,Mn)As are still incomplete. In this work, we focus to study on the electronic density of state (EDOS) and photoabsorption of GaAs under pressure at 0, 5 and 10 GPa. The magnitudes of EDOS peaks under pressure depend on the changing of lattice parameters and chemical bonds in (Ga,Mn)As. Mn substitution on Ga site generates electronic states in d orbitals. The impurity peaks occurred due to the available states of d orbitals from the impurity of Mn. Absorption coefficient depends on impurity peaks of EDOS.

2. Calculation details

In this work, ab initio calculations were performed by using density functional theory (DFT) implemented with CASTEP code [25,26]. The ground states properties such as density of electrons, effective potentials and total energies were evaluated by solving Kohn–Sham equations with the self-consistent field method. The ultrasoft pseudo-potentials were used for the scheme of pseudo-potentials. The pseudo-atomic calculations were performed at Ga $3d^{10}4s^24p^1$ and As $4s^24p^3$. For generating the $Ga_{1-x}Mn_xAs$ structures, the Mn atom was substituted on a Ga site in GaAs super cells. $Ga_{1-x}Mn_xAs$ structures were varied at $x=0.037$, 0.083 and 0.125 which obtained from substitution of Mn atom on a Ga site in the GaAs super cells sizes $2\times2\times2$, $2\times2\times3$ and $3\times3\times3$, respectively. For example, super cell size $2\times2\times2$ of GaAs in ZB was substituted by a Mn atom at a Ga site which called $Ga_{0.963}Mn_{0.037}As$ as shown in Fig. 1. It obtained from 8 cells of the GaAs primitive cell in ZB. Mn atom replaced on a Ga site at center of supercell.

The optimum cutoff energies for getting the total energy convergences of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ in super cells $2\times2\times2$, $2\times2\times3$ and $3\times3\times3$ were found at 350 eV for the calculations of geometry optimizations, single point energies, electronic and optical properties. Forces on the optimized atomic positions were calculated by using the Hellmann–Feynman theorem [27]. We have observed phase transition from ZB to *Cmcm* [8] and found that phase transition from semiconductor (ZB) to nonsemiconductor (*Cmcm*) phase from our calculation occurred at 12 GPa, therefore; we selected to calculate the properties of (Ga,Mn)As at the pressure 0, 5 and 10 GPa. After we optimized the doped super cells, the EDOS and absorption coefficient of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ were calculated by using the generalized-gradient approximation functional of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA–PBE) [28,29]. The condition in each direction of *k*-point sampling of Monkhorst–Pack grid size [30] is $1/k \le 0.05$ for calculations the properties of super cells. After we obtained the stable structures from the geometry optimizations, photoabsorption coefficient can be calculated from the imaginary part of complex refractive index which relate with the complex dielectric function ($\varepsilon=\varepsilon_1+i\varepsilon_2$). The real ($\varepsilon_1$) and imaginary parts ($\varepsilon_2$) of dielectric function evaluated from the matrix elements of the position operator that are required to describe the electronic transitions [31]. Photoabsorption coefficient is calculated by using Eq. (1) [32,33]

$$I(\omega)=2\omega\left(\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega)+\varepsilon_2^2(\omega)}-\varepsilon_1(\omega)}{2}\right)^{1/2} \quad (1)$$

Photoabsorption coefficient indicates the fraction of energy lost by the wave when it passes through the material. For optical band gap discussion, it is well known that GGA–PBE functional gave the wrong band gap in semiconductor. The photoabsorption coefficient calculated from the GGA–PBE functional was compared with the screened exchange local-density approximation (sX-LDA) functional [34,35].

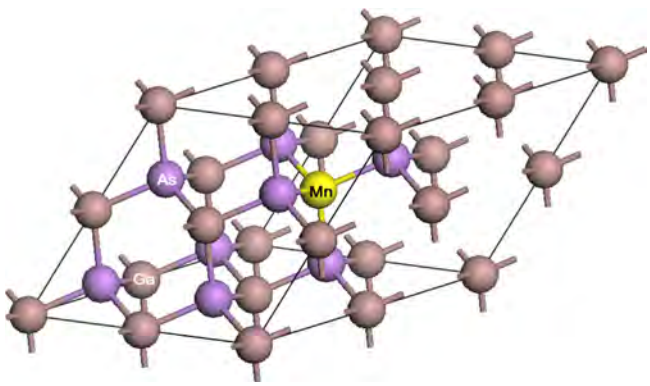


Fig. 1. Super cell size $2\times2\times2$ of GaAs in ZB was substituted by a Mn atom at a Ga site.

3. Results and discussion

In our calculation, we first compared the EDOSs of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ($x=0$, 0.037, 0.083 and 0.125) at ambient pressure (0 GPa) as shown in Fig. 2(a). Fermi levels of all $Ga_{1-x}Mn_xAs$ compounds were set at 0 eV, and the EDOSs in the varied sizes of super cells were divided per a formula unit of GaAs for comparing the electronic states. It was found that the Mn impurity reduces band gap of GaAs, and generates the peaks of EDOSs at near valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM), which is not found in undoped GaAs. The peaks at VBM and CBM in (Ga,Mn)As are the impurity bands in agreement with the previous studies [13–24]. In Fig. 2(a) and (b), the edge of VBM in all conditions was set at 0 eV so that size of impurity peak and band gap can be compared under pressure increasing. However, we found that the band gap of GaAs reduces due to Mn doping because the impurity peak in VBM (hole states) and in CBM (electron states) are extended into the band gap as shown in Fig. 2(c). This result supported that the impurity states segregate from the conduction band to the energy gap [24] and the hole states extend into gap [13,14,21,22,24]. Magnitudes of impurity peaks at VBM and CBM increase in strength with the Mn concentrations, which supported the result of the multiband tight-binding method [23]. These results confirm that the GGA–PBE calculation is in good agreement with previous studies at ambient pressure. When pressure increases in range of ZB phase up to 10 GPa, the variations of EDOSs are shown in Fig. 2(b). The impurity peaks of 3.70% (Ga,Mn)As are reduced under high pressure. However, the impurity peaks at a pressure 10 GPa still increase when the concentration of Mn increases. For high-pressure effects discussion, we analyze that the increasing of pressure reduces the magnitude of EDOS peaks due to the reducing of lattice parameters and chemical bonds in (Ga,Mn)As. Lattice parameters and chemical bonds of (Ga,Mn)As are reduced under high pressure as shown in Table 1 because the thermodynamics system got the external forces. When lattice parameters or sizes of primitive cells were reduced by pressure increasing, the densities of electronic states are spread out along axis of energy which same as the pressure effect of Na into Cu(In,Ga)Se_2 [36]. The flat of EDOSs due to the reducing of chemical bonds indicate the increasing of occupied states in conduction band but it reduces the EDOS at VBM. In Fig. 2(c), the example EDOSs of GaAs and (Ga,Mn)As are compared for explaining the occurred impurity peaks. By studying the 12.50% of Mn on Ga site with GGA–PBE functional, we found that the Mn impurity creates the electronic states in d orbitals near Fermi level. States of s orbitals increase at VBM. States of s and p orbitals extend in VBM when compared with the undoped condition. Band gap reduce in (Ga,Mn)As due to the

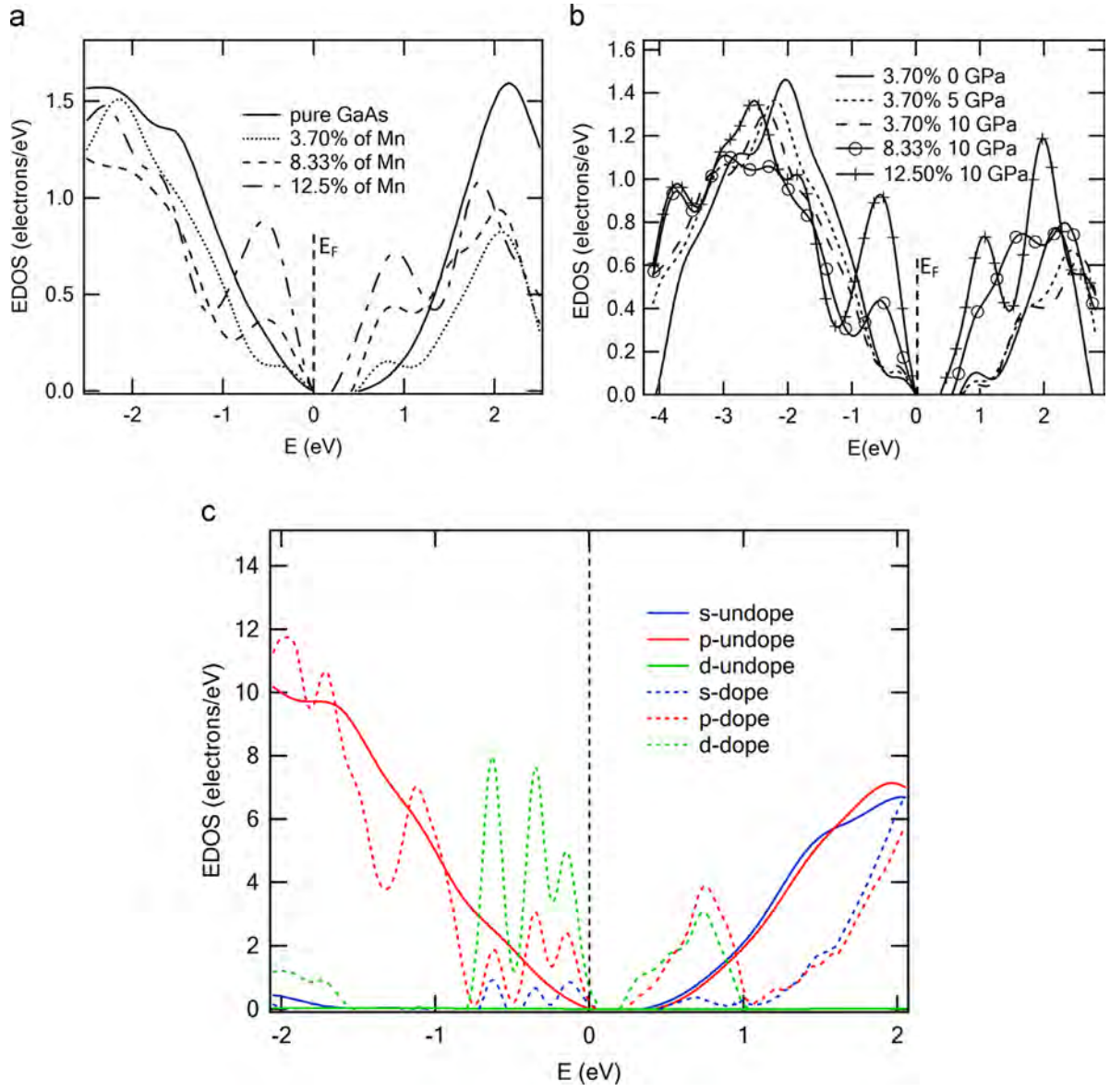


Fig. 2. (a) Comparisons the impurity peaks in EDOSs of (Ga,Mn)As at 0 GPa, which the Mn concentrations are 3.70%, 8.33% and 12.5%. (b) The impurity peaks of (Ga,Mn)As reduce under high pressure but it still increases in strength with the concentration at 10 GPa. (c) The partial density of states in s, p and d orbitals of GaAs and (Ga,Mn)As.

Table 1
The absorption coefficients at wavelength 450 nm and 650 nm (shown in the parenthesis) of (Ga,Mn)As under pressure at 0, 5 and 10 GPa and average bond lengths of Ga–As and Mn–As under pressure.

P (GPa)	Absorption coefficient ($\times 10^5$ cm^{-1}) at wavelength 450 and 650 nm				Average of Ga–As bond lengths (Å)	Average of Mn–As bond lengths (Å)		
	GaAs	3.70%Mn	8.33%Mn	12.50%Mn		3.70% Mn	8.33% Mn	12.50% Mn
0	7.43(3.94)	9.53(4.85)	10.30(6.16)	10.00(7.07)	2.490	2.357	2.349	2.339
5	6.46(2.76)	8.31(3.81)	9.47(5.19)	10.00(7.08)	2.421	2.307	2.301	2.298
10	5.67(1.90)	7.39(3.07)	8.71(4.46)	9.54(5.52)	2.383	2.260	2.259	2.258

peaks of d orbitals and p orbitals in CBM. We also compared the Mulliken atomic populations of (Ga,Mn)As and GaAs. Atomic population of Mn in (Ga,Mn)As is $s=0.52$, $p=0.54$ and $d=6.02$, while atomic population of Ga in doped GaAs translates from p to s orbitals when compared with undoped GaAs. The impurity peaks in (Ga,Mn)As from GGA–PBE functional occurred due to the transition states from p to s in Ga, the extended states in the band gap from VBM and CBM, and the generated d states from Mn atom. States of p orbitals in VBM both GaAs and (Ga,Mn)As dominate from As atoms which related with previous works [21,22]. While low concentration of Mn (1%) studied with the pSIC and the MLWF approaches [24], it was suggested that the hole density function resides mainly at the Mn–As complex, and it has mainly sp^3-character centred on the As-neighbors of Mn. When pressure increases up to the transition pressure of zinc blende to orthorhombic structures, we found that the energy gap of (Ga,Mn)As and GaAs are vanished and the properties of (Ga,Mn)As changed to nonsemiconductor.

For optical properties, it is well known that the optical band gap calculated from GGA–PBE functional gives the underestimated

solution because it used only local effective potential in term of correlation functional. Therefore, the photoabsorption implemented with sX-LDA functional that included the non-local potential was compared with the GGA–PBE result as shown in Fig. 3. Although, the sX-LDA functional improved the lowest photon energy for photoabsorption see in Fig. 3. But we found that the GGA–PBE and sX-LDA functionals gave the equivalent tendency of photoabsorption when compared with the experiment [37], but sX-LDA gave the better band gap or the lowest photon energy near the experiment [37]. However, the sX-LDA functional was performed by using norm-conserving potential. It requires the very large time for simulation especially in doping system when compare with GGA–PBE. GGA–PBE gives a good tendency and economizes the calculation time for photoabsorption calculation. From this research, we can conclude that the impurity of Mn gives the positive properties of GaAs such as increasing electronic states and photoabsorption coefficients. On the other hand, high pressure effect gives the negative properties for application devices from GaAs. For the absorption coefficients of $Ga_{1-x}Mn_xAs$ under pressure, it was found that the Mn impurity increases the photoabsorption of GaAs at a given pressure as shown in Fig. 4, especially as the region of visible light wavelength (400–700 nm). When we compare absorption coefficients between 0 and 10 GPa of 8.33% and 12.5% Mn, we can see that absorption coefficients reduce when pressure increasing. The absorption coefficients at wavelength 450 and 650 nm were compared as shown in Table 1. For the results of photoabsorption, we discuss that tendency of absorption coefficient relate with size of impurity peaks in EDOS. When the carrier concentrations (electrons and holes) at CBM and VBM are increased due to size of the Mn impurity, absorption coefficient which depends on probability of transition states of nearly free electrons from valence band to conduction band increases with sizes of impurity peaks. Under high pressure, the impurity peaks reduced due to the reducing of bond lengths in primitive cell; as a result, probability of transition states and photoabsorption are reduced by high-pressure effect. The average bond lengths of Ga–As and Mn–As presented in Table 1. When pressure increasing the bond lengths of Ga–As in a system are reduced due to pressure in all dimension. We found that when we substituted Mn on Ga site, the average of bond lengths of Mn–As is smaller than Ga–As. When Mn concentration increasing (at a constant of pressure), we found that bond lengths of Mn–As are reduced while size of impurity peak and photoabsorption coefficient are increased. We concluded that the impurity peak and photoabsorption coefficient depend on the relative bond length between Mn–As (impurity) and Ga–As (host).

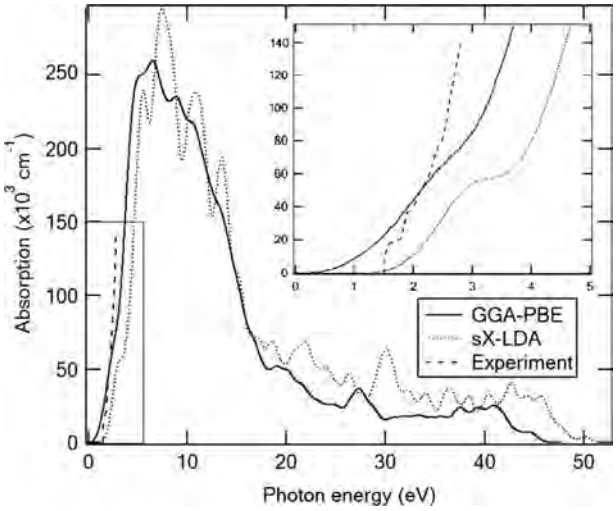


Fig. 3. Comparisons the absorption coefficients of GaAs at 0 GPa from the GGA–PBE, sX-LDA calculations and the experiment result [37] with photon energy 0.6–2.75 eV at 21 K.

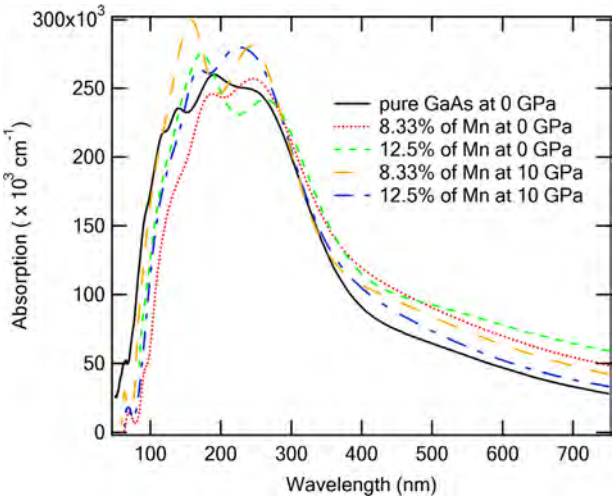


Fig. 4. Comparisons of photoabsorption coefficients in (Ga,Mn)As at 0 and 10 GPa.

4. Conclusions

In ZB phase of GaAs, the effects of Mn atom on Ga site of GaAs at the concentrations 3.70, 8.33 and 12.50% were investigated by using GGA–PBE functional. It was found that the Mn impurity reduces band gap of GaAs. The substitution of Mn on Ga site generates the impurity peaks at VBM and CBM. Mn substitution on Ga site generates electronic states in d orbitals. The impurity peaks in (Ga,Mn)As from GGA–PBE functional occurred due to the transition states from p to s in Ga and the generated d states from Mn atom. When lattice parameters and bond lengths in (Ga,Mn)As were reduced under pressure increasing, the electronic states of electrons are spread out in the axis of energy. As a result, the impurity peaks were reduced by high pressure effect. However, sizes of impurity peaks still increase in strength with Mn concentration at a given high pressure. For absorption coefficient in wavelength of visible light, the tendency of photo absorption depends on magnitude of impurity peaks.

Acknowledgments

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

References

[1] F.L. Wu, S.L. Ou, R.H. Horng, Y.C. Kao, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 122 (2014) 233.
[2] S. Kundu, T. Shripathi, P. Banerji, Solid State Commun. 151 (2011) 1881.
[3] M.M. Habchi, N. Tounsi, M. Bedoui, I. Zaied, A. Rebey, B. El Jani, Physica E 56 (2014) 74.
[4] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R.J. Needs, Rev. Mod. Phys. 75 (2003) 863.
[5] S.C. Yu, I.L. Spain, E.F. Skelton, Solid State Commun. 25 (1978) 49.
[6] S.T. Weir, Y.K. Vohra, C.A. Vanderborg, A.L. Ruoff, Phys. Rev. B: Condens. Matter 39 (1989) 1280.
[7] M. Durandurdu, D.A. Drabold, Phys. Rev. B: Condens. Matter 66 (2002) 045209.
[8] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, U. Pinsook, Solid State Commun. 195 (2014) 26.
[9] L.X. Zhao, C.R. Staddon, K.Y. Wang, K.W. Edmonds, R.P. Campion, B.L. Gallagher, C.T. Foxon, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 071902.
[10] Y. Fukuma, H. Asada, M. Arifuku, T. Koyanagy, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1013.

[11] S.J. Potashnik, K.C. Ku, S.H. Chun, J.J. Berry, N. Samarth, P. Schiffer, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 1495.
[12] K.M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B: Condens. Matter 65 (2002) 201303R.
[13] T. Dietl, et al., Science 287 (2000) 1019.
[14] T. Dietl, et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter 63 (2001) 195205.
[15] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, M. Tanaka, Phys. Rev. B: Condens. Matter 64 (2001) 125304.
[16] A.H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, Nat. Mater. 4 (2005) 195.
[17] Y. Zhang, S. Das Sarma, Phys. Rev. B: Condens. Matter 72 (2005) 125303.
[18] E.H. Hwang, S. Das Sarma, Phys. Rev. B: Condens. Matter 72 (2005) 035210.
[19] S. Sanvito, P. Ordejon, N.A. Hill, Phys. Rev. B: Condens. Matter 63 (2001) 165206.
[20] K. Alberi, K.M. Yu, P.R. Stone, O.D. Dubon, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, X. Liu, J.K. Furdyna, Phys. Rev. B: Condens. Matter 78 (2008) 159904.
[21] J. Park, et al., Physica B 281 (2000) 703.
[22] L.M. Sandratskii, et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter 69 (2004) 195203.
[23] M. Turek, J. Siewert, J. Fabian, Phys. Rev. B: Condens. Matter 78 (2008) 085211.
[24] K. Milowska, et al., Chem. Phys. 430 (2014) 7.
[25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
[26] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, J. Phys. Condens. Matter 14 (2002) 2717.
[27] R.P. Feynman, Phys. Rev 56 (4) (1939) 340.
[28] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B: Condens. Matter 46 (1992) 6671.
[29] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
[30] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B: Condens. Matter 13 (1976) 5188.
[31] A.J. Read, R.J. Needs, Phys. Rev. B: Condens. Matter 44 (1991) 13071.
[32] J. Choy, J. Phys. Chem. Solids 52 (2001) 545.
[33] Z.B. Li, X. Wang, K.L. Yao, Solid State Commun. 150 (2010) 1514.
[34] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J.A. Majewski, M. Levy, Phys. Rev. B: Condens. Matter 53 (1996) 3764.
[35] S. Chawla, A.G. Voth, J. Chem. Phys. 108 (1998) 4697.
[36] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, U. Pinsook, J. Phys. Condens. Matter 24 (2012) 095802.
[37] M.D. Sturgk, Phys. Rev 127 (1962) 768.