

การเปลี่ยนโครงสร้างของซิลเวอร์แกลเลียมไดเทลลูไรด์และซิลเวอร์อินเดียมไดเทลลูไรด์ภายใต้ความดันสูง

นายคมศิลป์ โทตมุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2551
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF AgGaTe_2 AND AgInTe_2 UNDER HIGH PRESSURE

Mr. Komsilp Kotmool

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Physics

Department of Physics

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2008

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเปลี่ยนโครงสร้างของซิลเวอร์แกลเดียมไดเทลลูไรด์และซิลเวอร์
อินเดียมไดเทลลูไรด์ภายใต้ความดันสูง

โดย

นาย คมศิลป์ โคตมูล

สาขาวิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หาญหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปัจฉา ฉัตรภรณ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(อาจารย์ ดร. มัลลิกา ชี้อวัฒนะ)

..... กรรมการ

(อาจารย์ ดร. สมฤทธิ์ วงศ์มณีโรจน์)

คมศิลป์ โคตมุล : การเปลี่ยนโครงสร้างของซิลเวอร์แกเลียมไดเทลลูไรด์และซิลเวอร์อินเดียมไดเทลลูไรด์ภายใต้ความดันสูง. (STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF AgGaTe₂ AND AgInTe₂ UNDER HIGH PRESSURE) อ.ที่ปริภาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ.ดร.ธิติ บวรรัตนารักษ์, 55 หน้า.

การเปลี่ยนโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำซิลเวอร์แกเลียมไดเทลลูไรด์ (AgGaTe₂) และซิลเวอร์อินเดียมไดเทลลูไรด์ (AgInTe₂) ภายใต้ความดันสูงถึง 10 GPa และ 26 GPa ตามลำดับ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมโดยทำการทดลองโดย The Daresbury Synchrotron Radiation Source , สหราชอาณาจักร ด้วยความยาวคลื่น 0.46540 และ 0.44397 Å ได้ใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์แบบเมอร์ริลล์-แบสเสทท์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันด้วยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม และใช้อิมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งในสาร AgInTe₂ ได้ทำการคำนวณด้วยทฤษฎีเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่น เพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง

ผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงของทั้งสาร AgGaTe₂ และ AgInTe₂ เป็นโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวของไอออนบวกเป็นแบบส้อม และความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซที่วัดได้ในกระบวนการลดความดันมีความแตกต่างจากค่าที่วัดได้ในกระบวนการเพิ่มความดัน สำหรับสาร AgGaTe₂ พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งเปลี่ยนจากโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างแบบเพทระโกนัลที่มีหมู่สมมาตร $P\bar{4}$ ที่ความดันประมาณ 4.02 GPa ซึ่งมีโครงสร้างร่วมที่ความดันสูงที่มียอดเกิดขึ้นค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างร่วมดังกล่าวได้อย่างชัดเจน และสำหรับสาร AgInTe₂ พบว่าที่ความดันบรรยากาศ มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างอุปเสถียร ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งและครั้งที่สองเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 3 - 4 GPa และ 21.70 GPa ตามลำดับ โดยการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ทั้งนี้พบว่าทั้งผลการทดลองและผลการคำนวณด้วย DFT โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ สำหรับการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง พบว่าไม่มีการเปลี่ยนหมู่สมมาตร แต่มีการเลื่อนของระนาบ (002) ในทิศทาง [010]

ภาควิชา : ฟิสิกส์.....

ลายมือชื่อผู้นิสิต :

สาขาวิชา : ฟิสิกส์.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปริภาวิทยานิพนธ์หลัก :

ปีการศึกษา.: 2551.....

4972238923 : MAJOR PHYSICS

KEY WORD : X-RAY DIFFRACTION / CHALCOPYRITE / HIGH PRESSURE / AgGaTe_2 / AgInTe_2

KOMSILP KOTMOOL : STRUCTURAL PHASE TRANSITIONS OF AgGaTe_2

AND AgInTe_2 UNDER HIGH PRESSURE. THESIS PRINCIPAL ADVISOR :

ASST. PROF. THITI BOVORNARATANARAKS, Ph.D., 55 pp.

Structural phase transformation of AgGaTe_2 and AgInTe_2 were studied under high pressure up to 10 GPa and 26 GPa, respectively. The experiments were carried out using angle dispersive X-ray diffraction with synchrotron radiation source by The Daresbury Synchrotron Radiation Source, UK with wavelengths of 0.46540 \AA and 0.44397 \AA . MB diamond anvil cell was used in this high pressure apparatus with pressure transmitting medium. Ruby fluorescence techniques were used for pressure determination. Two dimensional diffraction patterns were recorded on an image plate. In addition, the DFT calculations have been performed to investigate a first structural phase transition in AgInTe_2 in order to compare with our experimental data.

The high pressure phase of AgGaTe_2 and AgInTe_2 were confirmed to be cation disordered structures. Transition pressure and lattice constant obtained from the increasing pressure and the reverse processes are difference. For AgGaTe_2 , the first structural phase transition occurs around 4.03 GPa which exhibits a chalcopyrite to $P\bar{4}$ structural transition. The coexisting phases were identified by a few accompanying peaks. For AgInTe_2 , the metastable structure, zinc blend, appears at the ambient pressure with the chalcopyrite phase. The first phase transition occurs around 3 - 4 GPa, from ambient phases to *Cmcm* phase. The second phase transition in AgInTe_2 occurs around 21.70 GPa in which the space group remain the same, but the (002) plane was translationally moved in [010] direction.

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

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

Academic Year : 2008.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้คงไม่สามารถเกิดขึ้นได้ ถ้าไม่มีการสนับสนุนและความช่วยเหลือจากทุกท่าน ทุกภาคส่วน ดังนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธิติ บวรรัตนารักษ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับแนวคิดของหัวข้อวิทยานิพนธ์ คำแนะนำที่เป็นประโยชน์อย่างที่ทำค่าเปรียบมิได้ ความเอาใจใส่เอื้ออาทร และทุกสิ่งทุกอย่างที่ท่านได้เปิดโลกทัศน์และโอกาสให้ผู้จัดทำวิทยานิพนธ์ได้พบเห็น

ขอขอบพระคุณโรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์ (องค์การมหาชน) ที่สนับสนุนทุนการศึกษา สภาวิจัยแห่งชาติ (สทวิชยาการด้านพลวัตทางวิชาการ) ที่สนับสนุนทุนในวิทยานิพนธ์นี้

ขอขอบพระคุณกรรมการคุมสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์ยิ่ง อาจารย์ประจำหลักสูตรวิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่าน ที่ประสิทธิประสาทวิชาการ แนวคิด ที่ส่งผลกับการพัฒนาตนเอง และการทำวิทยานิพนธ์นี้เป็นอย่างยิ่ง

ที่ขาดมิได้ขอกราบขอบพระคุณพ่ออินทร์และแม่มุขที่ล่วงลับไปแล้ว สำหรับทุกสิ่งทุกอย่างของชีวิตจนสุดที่จะบรรยาย พี่สาวและพี่ชาย ที่ให้โอกาสทุกสิ่งทุกอย่างเช่นกัน คุณบุญลดา สุวรรณหารกับกำลังใจที่ดีที่สุด

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
5.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
5.2 วัตถุประสงค์การทำวิจัย.....	2
5.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
5.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
5.5 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์.....	2
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 และ AgInTe_2	4
2.2 คุณสมบัติศาสตร์ของโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันสูง.....	5
2.3 เทคนิคการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึก.....	7
2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม.....	7
2.3.2 อิมเมจเพลต.....	8
2.3.3 ขั้นตอนการหาโครงสร้างผลึกของสาร.....	11
2.3.4 วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด.....	12
2.4 ทฤษฎีเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่น (DFT).....	15
3. เทคนิคการทดลองและการคำนวณ.....	20
3.1 เทคนิคการศึกษาโครงสร้างที่ความดันสูง.....	20
3.1.1 ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ (DAC).....	20
3.1.2 การวัดความดัน.....	23
3.2 หลักการและขั้นตอนการคำนวณด้วย DFT.....	24

บทที่	หน้า
4. ผลการวิเคราะห์และผลการคำนวณ.....	26
4.1 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe ₂	26
4.1.1 โครงสร้างของสาร AgInTe ₂ ที่ความดันบรรยากาศ.....	26
4.1.1.1 ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดกระจายมุม.....	26
4.1.1.2 ผลการคำนวณด้วย DFT.....	28
4.1.2 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสาร AgInTe ₂	30
4.1.2.1 ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ชนิดกระจายมุม.....	30
4.1.2.2 ผลการคำนวณด้วย DFT.....	34
4.1.3 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองของสาร AgInTe ₂	39
4.1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน.....	41
4.2 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe ₂	43
4.2.1 โครงสร้างของสาร AgGaTe ₂ ที่ความดันบรรยากาศ	43
4.2.2 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสาร AgGaTe ₂	43
4.2.3 การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน.....	48
5. สรุปและอภิปรายผลการทดลอง.....	49
5.1 สารกึ่งตัวนำ AgInTe ₂	49
5.2 สารกึ่งตัวนำ AgGaTe ₂	51
รายการอ้างอิง.....	53
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	55

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
4.1 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์.....	28
4.2 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์.....	34
4.3 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบคล้าย NaCl.....	35
4.4 เปรียบเทียบการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งจากผลการคำนวณด้วย DFT และผลการทดลอง.....	38
5.1 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT.....	50

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 ความสัมพันธ์ของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์และโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์.....	4
2.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร.....	6
2.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผงผลึกที่มีการจัดเรียงแบบสุ่ม.....	8
2.4 การบันทึกข้อมูลลงบนอิมเมจเพลตสองมิติ.....	9
2.5 การประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเพลต ด้วยโปรแกรม EDIPUS.....	10
2.6 ผลเชิงกราฟฟิคจากการคำนวณด้วยโปรแกรม GSAS.....	14
2.7 ขั้นตอนการแก้สมการของโคห์น-ชามด้วยเทคนิคการวนซ้ำและพิจารณาคำตอบด้วยวิธีสนามท้องถิ่นในตัว.....	18
2.8 ฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม.....	19
3.1 การจัดเรียงอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมที่ The Daresbury Synchrotron Radiation Source.....	20
3.2 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์.....	21
3.3 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอริริลล์-แบสเสทท์.....	22
3.4 โพรไฟล์ของยอดความยาวคลื่น R_1 และ R_2 ที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิม.....	23
3.5 แผนภาพเทคนิคการวัดความดันโดยใช้เลเซอร์กระตุ้นผลึกทับทิม.....	24
4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริกซ์ของสารกึ่งตัวนำ $AgInTe_2$ ที่ความดันบรรยากาศ.....	26
4.2 กราฟการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ของสารกึ่งตัวนำ $AgInTe_2$ ที่ความดันบรรยากาศ.....	27
4.3 กราฟผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานในสารกึ่งตัวนำ $AgInTe_2$	29
4.4 โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร $AgInTe_2$ ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศถึงความดัน 6.25 GPa.....	30
4.5 โพรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ด้วยโครงสร้างแบบคล้าย NaCl และโครงสร้างแบบ $Cmcm$	32
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร $AgInTe_2$	33
4.7 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างแบบเทตระโกนัล ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P4/mmm$	35

ภาพประกอบ

4.8 โครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีมิติ เป็น 2x2x2 และมีตำแหน่งอะตอมเหมือนกับ
โครงสร้างแบบคล้าย NaCl.....37

4.9 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้าง
แบบซูเปอร์เซลล์ของ *Cmcm*.....37

4.10 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการ
เพิ่มความดันจากความดัน 18.65 GPa ถึงความดัน 25.97 GPa.....39

4.11 โพรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของวิทเวลด์ ของสาร
 AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโครงสร้างแบบ *Cmcm* และโครงสร้างแบบ CsCl
ของทั้งสเดน.....40

4.12 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองของสาร AgInTe_2 โดยมีการเลือนระนาบ (002) ไป
ในทิศทาง [010] โดยหมู่สมมาตรยังคงเป็น *Cmcm*.....41

4.13 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการลดความดัน
จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ.....41

4.14 การปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของวิทเวลด์ ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2
ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์.....43

4.15 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2
ด้วยรังสีเอกซ์ความยาวคลื่น 0.46540 Å และความยาวคลื่น 0.44397 Å44

4.16 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2
ที่ความดัน 5.09 GPa.....45

4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร AgGaTe_247

4.18 โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของ AgGaTe_2 ในกระบวนการการ
ลดความดันจากความดัน 9.34 GPa ถึงความดันบรรยากาศ.....48

5.1 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดัน
และในกระบวนการลดความดัน.....51

5.2 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดัน
และในกระบวนการลดความดัน.....52

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

โครงสร้างของวัสดุในธรรมชาติมีลักษณะแตกต่างกัน เนื่องจากสภาวะแวดล้อม อุณหภูมิ และความดันเป็นตัวแปรหลักทางอุณหพลศาสตร์ที่กำหนดโครงสร้างของวัสดุ ทั้งนี้พบว่า ความดันเป็นตัวแปรที่สามารถทำให้วัสดุมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่หลากหลายกว่าอุณหภูมิ ดังนั้น ความดันจึงเป็นตัวแปรที่นักวิจัยให้ความสนใจศึกษากันอย่างแพร่หลาย โครงสร้างที่แตกต่างกันของวัสดุส่งผลให้วัสดุมีสมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกัน ดังนั้นการศึกษาวัดคุณสมบัติความดัน นอกจากจะเป็นการศึกษาปรากฏการณ์ธรรมชาติแล้ว ยังเป็นแนวทางในการออกแบบวัสดุใหม่ที่มีสมบัติเหมาะสำหรับการใช้งานตามต้องการได้ [1] ทั้งนี้ความดันเป็นตัวแปรทางอุณหพลศาสตร์ ที่ไม่รบกวนระบบของสารและสะดวกในการศึกษาวิจัยการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร โดยใช้อุปกรณ์เพิ่มความดันไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ (diamond anvil cell, DAC)

สารกึ่งตัวนำชนิดสารประกอบสาม (ternary compound) มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ (chalcopyrite) ที่ความดันบรรยากาศมีหมู่สมมาตรเป็น $I\bar{4}2d$ ซึ่งโดยส่วนใหญ่ความยาวในแกน c มีค่าประมาณสองเท่าของความยาวแกน a ทั้งนี้วัสดุดังกล่าวมีสมบัติทางแสงที่เหมาะสมกับการใช้ประยุกต์ในอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronic devices) [2,3] การศึกษาสารกึ่งตัวนำซาลโคไพไรท์ภายใต้ความดันสูง พบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงมีแนวโน้มเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบคล้าย NaCl (cubic, NaCl-like structure) หรือโครงสร้างแบบรอมบอฮีดรอล (rhombohedral, α -NaFeO₂) [4]

สารกึ่งตัวนำซิลเวอร์เทลลูไรด์ (AgGaTe₂) และซิลเวอร์อินเดียมเทลลูไรด์ (AgInTe₂) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ที่ความดันบรรยากาศ มีช่องว่างพลังงานเท่ากับ 1.36 eV และ 1.04 eV ตามลำดับ [5] จึงทำให้สารทั้งสองมีศักยภาพในการพัฒนาเป็นอุปกรณ์ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ การศึกษา AgGaTe₂ ภายใต้ความดันสูง จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 30 GPa พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบเทตระโกนัล (tetragonal) ที่มีหมู่สมมาตร $P\bar{4}$ ที่ความดัน 3.1 GPa และเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโครงสร้างผลึกแบบคล้าย NaCl ที่ความดัน 8.6 GPa ทั้งนี้ยังมีโครงสร้างร่วมบางโครงสร้างที่ยังไม่สามารถบ่งบอกโครงสร้างได้แน่ชัด [6] สำหรับสาร AgInTe₂ พบว่าที่ความดัน 2.5 GPa และอุณหภูมิ 250 °C เปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบคล้าย NaCl [7]

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

วิทยานิพนธ์นี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 และ AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูง ทั้งในกระบวนการเพิ่มความดันและกระบวนการลดความดัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างของสารภายใต้ความดันสูงในวิทยานิพนธ์นี้ มีขอบเขตการศึกษา ดังนี้

1.3.1 ศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วยข้อมูลจากการทดลองที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมโดยศึกษาในกระบวนการเพิ่มความดันและในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศ รวมทั้งทำการคำนวณด้วยทฤษฎีเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่น (Density Functional Theory, DFT) ในการเปลี่ยนโครงสร้างภายใต้ความดันสูง

1.3.2 ศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ด้วยข้อมูลจากการทดลองที่ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมโดยศึกษาในกระบวนการเพิ่มความดันและในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ฐานข้อมูลตัวแปรสถานะที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนโครงสร้างในสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 และ AgInTe_2 ดังนี้

1.4.1 โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของสารที่ความดันบรรยากาศ

1.4.2 โครงสร้างผลึก ค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมของสารที่ความดันสูง

1.4.3 ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร (Bulk modulus) ของโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศและที่ความดันสูง

1.4.4 ความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง และการลดลงของปริมาตรในการเปลี่ยนโครงสร้าง

1.5 โครงสร้างของวิทยานิพนธ์

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ประกอบด้วย 5 บทหลัก ดังนี้ บทที่ 1 กล่าวถึงที่มาและความสำคัญ วัตถุประสงค์ ขอบเขต และประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้ บทที่ 2 กล่าวถึง

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 และ AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม โดยนำข้อมูลจากการทดลองของ The Daresbury Synchrotron Radiation Source สหราชอาณาจักร มาวิเคราะห์ และทำการคำนวณด้วย DFT บทที่ 3 กล่าวถึงเทคนิคการทดลองและการคำนวณ บทที่ 4 กล่าวถึงผลการวิเคราะห์และผลการคำนวณ และบทที่ 5 กล่าวถึงสรุปและอภิปรายผลการวิจัย

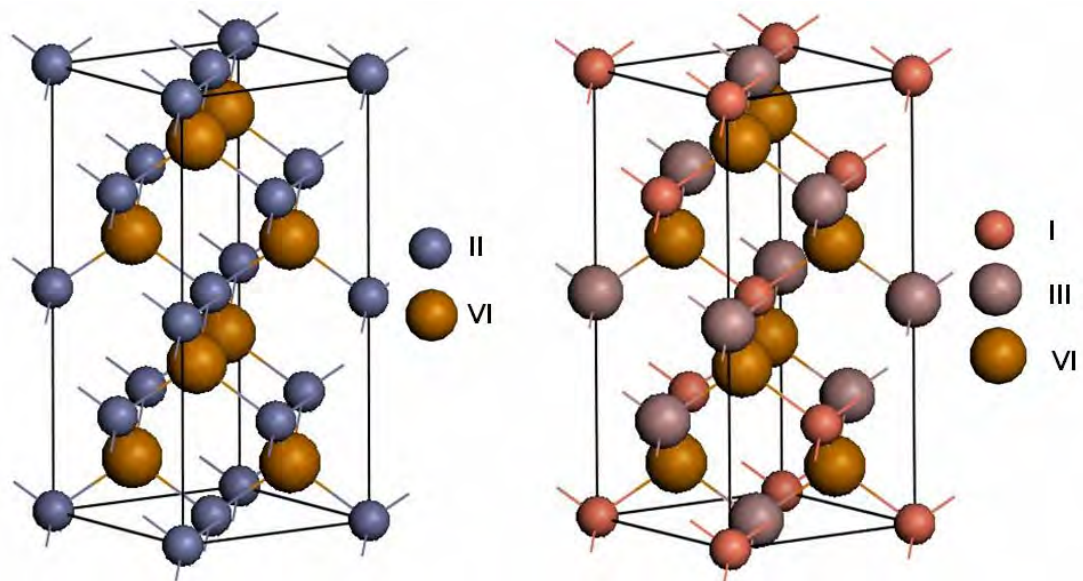
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 และ AgInTe_2

สารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 และ AgInTe_2 เป็นสารที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ มีหมู่สมมาตรเป็น $I\bar{4}2d$ สารที่มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ ได้แก่ สารประกอบสาม (ternary compound) ที่ประกอบด้วยธาตุหมู่ I-III-VI₂ และ II-IV-V₂ สำหรับสารต้นแบบ (prototype) ของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ คือ CuFeS_2 ซึ่งเป็นแร่ที่มีอยู่ตามธรรมชาติ

สำหรับโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 และ AgInTe_2 อยู่ในกลุ่มของ I-III-VI₂ ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวสอดคล้องกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ในกลุ่ม II-VI จำนวน 2 เซลล์ โดยแทนที่ตำแหน่งอะตอมของธาตุหมู่ II ด้วยธาตุหมู่ I และธาตุหมู่ III ในอัตราส่วน 1 : 1 การเปรียบเทียบโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์และโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ ดังแสดงในภาพด้านล่าง



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ (ซ้าย) และโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ (ขวา) ซึ่งสามารถพิจารณาได้ว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ เกิดจากการแทนตำแหน่งของธาตุหมู่ II ในโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์จำนวน 2 เซลล์ ด้วยอะตอมของธาตุหมู่ I และ III ในสัดส่วน 1:1 ตามตำแหน่งดังภาพ

เนื่องจากความแรงของพันธะระหว่าง I-VI และ III-VI มีความแตกต่างกันจึงทำให้เกิดการบิดเบี้ยว (distortion) ขึ้นในโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ ซึ่งมี 2 ลักษณะ คือ การบิดรูปใน

เทตระโกนัล (tetragonal distortion, η) โดยที่ $\eta = c/a$ และการกระจัดของไอออนลบ (anion displacement, u) โดยแสดงดังนี้

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{I-VI}^2 - R_{III-VI}^2}{a^2} \quad (2.1)$$

เมื่อ R_{I-VI} คือ ความยาวของพันธะระหว่างธาตุหมู่ I และธาตุหมู่ VI

R_{III-VI} คือ ความยาวของพันธะระหว่างธาตุหมู่ III และธาตุหมู่ VI

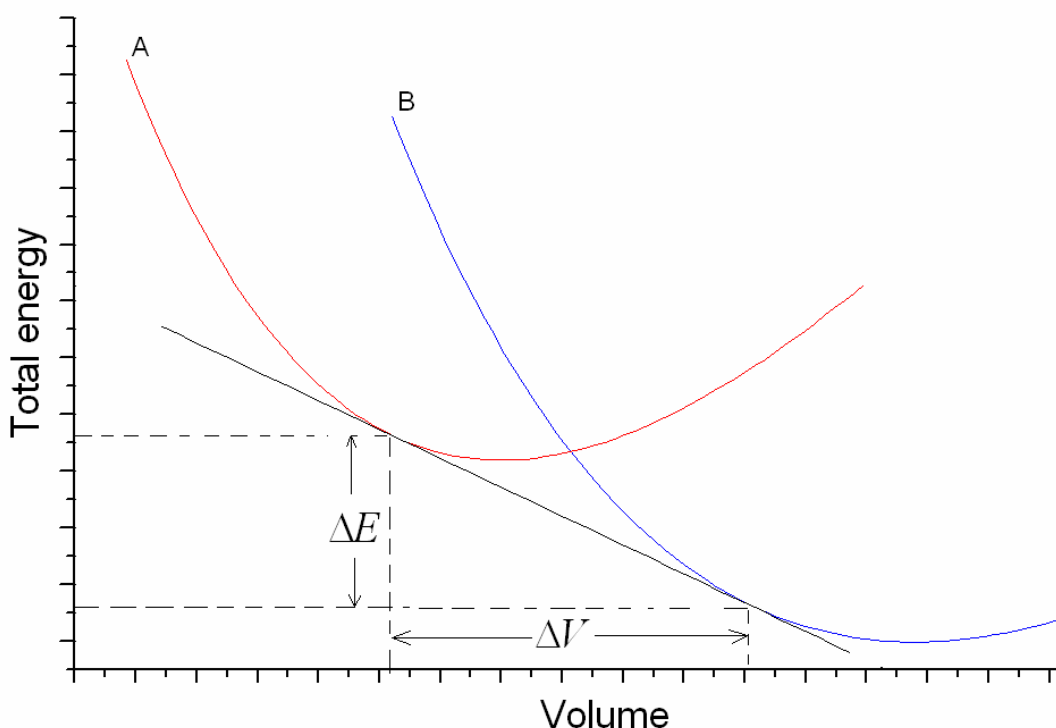
จากสมการที่ 2.1 พบว่าเมื่อ $R_{I-VI} = R_{III-VI}$ จะทำให้ค่า $u = 0.25$ ซึ่งรูปทรงทางเรขาคณิตดังกล่าว จะส่งผลให้ $\eta = 2$ ด้วย ดังนั้นปริมาณทั้งสองจึงเป็นตัวบ่งบอกถึงตำแหน่งอะตอมหรือเป็นพารามิเตอร์ภายในของโครงสร้างได้ ทั้งนี้ในงานวิจัยที่ผ่านมา จากการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศของสาร AgGaTe_2 มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.275 \text{ \AA}$ และ $c = 11.906 \text{ \AA}$ มีพารามิเตอร์ภายในเป็น $u = 0.260$ และ $\eta = 1.897$ [6] และสำหรับสาร AgInTe_2 มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.406 \text{ \AA}$ และ $c = 12.560 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.25$ และ $\eta = 1.96$ [7]

2.2 อุณหพลศาสตร์ของโครงสร้างผลึกภายใต้ความดันสูง

การศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสารภายใต้ความดันสูง ตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่สามารถบ่งบอกถึงการเปลี่ยนโครงสร้างก็คือ พลังงานเสรีกิบบส์ (Gibbs free energy, G) ซึ่งแสดงดังนี้ [8]

$$G = E - TS + PV \quad (2.2)$$

จากสมการที่ 2.2 พบว่าพลังงานเสรีกิบบส์ ขึ้นอยู่กับพลังงานรวม (E) ผลคูณของเอนโทรปีกับอุณหภูมิ และผลคูณของความดันกับปริมาตร ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างลำดับที่หนึ่ง (first order phase transition) สำหรับกระบวนการอุณหภูมิกคงที่ (isothermal process) จะเกิดขึ้นได้ต้องมีเงื่อนไข คือ $\Delta G = 0$ และ $(\partial G / \partial P)_T = V$ โดยที่ปริมาตรจะต้องมีค่าไม่ต่อเนื่องกันระหว่างสองโครงสร้างที่พิจารณา ทั้งนี้เมื่อเราพิจารณาที่ $T \rightarrow 0 \text{ K}$ พบว่าพลังงานเสรีกิบบส์จะมีค่าเท่ากับเอนทัลปี (H) [9] ซึ่งจะส่งผลให้เราสามารถพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ดังแสดงในภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ซึ่งเส้นตรงที่สัมผัสกราฟของ
โครงสร้าง A และ โครงสร้าง B สามารถบ่งบอกความดันที่เกิดการเปลี่ยนจาก
โครงสร้าง A ไปเป็นโครงสร้าง B ในเบื้องต้น

ในกระบวนการอุณหภูมิกคงที่ พบว่า $-(\partial E / \partial V)_T = P$ ซึ่งสัมพันธ์กับความชัน
ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมกับปริมาตรนั่นเอง ในกรณีที่มีการเปลี่ยนโครงสร้าง
อย่างเด่นชัดดังแสดงในภาพที่ 2.2 พบว่า $-\Delta E / \Delta V = P_A = P_B$ สรุปได้ว่าความดันดังกล่าวเป็น
ความดันที่เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้น ทั้งนี้จุดสัมผัสในกราฟของโครงสร้าง A และกราฟของ
โครงสร้าง B มีค่าเอนทัลปีเท่ากัน

ด้วยเหตุนี้เองพลังงานรวมจึงเป็นปริมาณที่มีความสำคัญในการบ่งบอกสถานะ
ของระบบและมีความเชื่อมโยงกับตัวแปรสถานะอื่นด้วย ในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างภายใต้
ความดันสูงโดยอุณหภูมิกคงที่นั้น สมการสถานะที่นิยมใช้เพื่อปรับข้อมูลที่ได้จากการคำนวณและ
การทดลอง คือ สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน (Birch-Murnaghan equation of state)
[10] ซึ่งแสดงดังสมการ

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (2.3)$$

ดังนั้น จาก $-(\partial E / \partial V)_T = P$ จะทำให้ได้สมการสถานะซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร แสดงดังนี้

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (2.4)$$

โดยที่ B_0 คือ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร ที่ความดันเป็นศูนย์

B'_0 คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับปริมาตร ที่ความดันเป็นศูนย์

V_0 คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

อาจกล่าวได้ว่า สมการที่ 2.3 และ 2.4 เป็นสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สาม แต่ในงานวิจัยนี้ เนื่องจากต้องการเปรียบเทียบค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์ ระหว่างผลการทดลองกับผลการคำนวณ จึงพิจารณาเลือกใช้สมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สอง ในการปรับกับข้อมูล ซึ่งมีค่า $B'_0 = 4$ เพื่อเป็นการจำกัดตัวแปร ทั้งนี้พบว่าผลของการปรับด้วยสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สอง ไม่มีความแตกต่างไปจากการปรับด้วยสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สามมากนัก

2.3 เทคนิคการทดลองเพื่อหาโครงสร้างผลึก

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม โดยเทคนิคภายใต้ความดันสูงได้ใช้โดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ในการเพิ่มความดัน และเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม (Ruby fluorescence) เพื่อวัดความดัน ซึ่งจะกล่าวในบทที่ 3 ต่อไป ทั้งนี้อุปกรณ์บันทึกข้อมูลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ใช้เป็นอิมเมจเพลตสองมิติที่สามารถปรับระยะห่างจากโดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ได้ จึงทำให้ข้อมูลที่ได้อาจสามารถหาโครงสร้างได้อย่างน่าเชื่อถือ ทั้งนี้สำหรับการปรับตัวแปรโครงสร้างโดยละเอียดได้ใช้วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด (Rietveld refinement method) เข้ามาช่วย โดยที่รายละเอียดทฤษฎีและเทคนิคต่าง ๆ ที่ใช้ในการหาโครงสร้างผลึกจะกล่าวถึงโดยแยกเป็นหัวข้อ ดังต่อไปนี้

2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

วิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมเป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมใช้ในการหาโครงสร้างของวัสดุ โดยใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (monochromatic X-ray) สำหรับเงื่อนไขการเลี้ยวเบนเป็นไปตามกฎของแบร็กก์ (Braggs' law) [11] ดังแสดงในสมการ

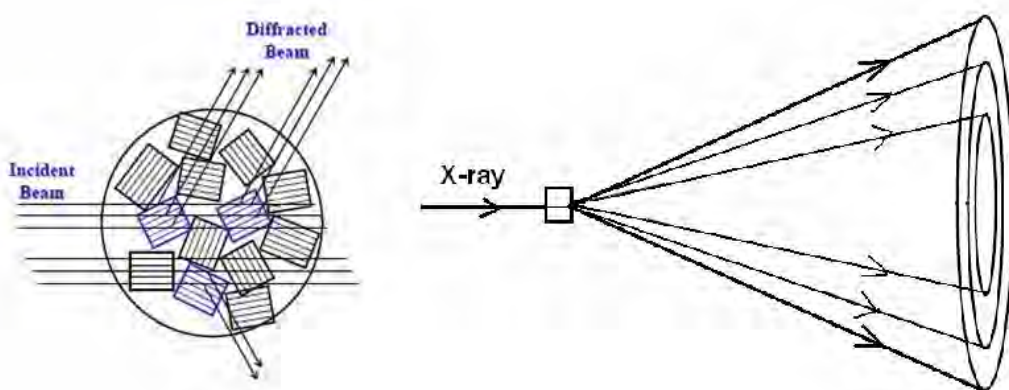
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.5)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-space)

θ คือ มุมของแบร็กก์ (Bragg angles)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ทั้งนี้ในงานวิจัยการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสารภายใต้ความดันสูง จำเป็นที่จะต้องมียุทธวิธีเพิ่มความดัน คือ ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ไม่เหมาะกับการเคลื่อนที่ในระหว่างการศึกษาดังแสดงรายละเอียดในบทที่ 3 ดังนั้นการศึกษาลักษณะนี้จึงนิยมใช้ตัวอย่างที่เป็นตัวอย่างผงผลึก (powder crystalline sample) เมื่อบรรจุในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ จะมีการจัดเรียงของผลึกแบบสุ่ม ทำให้ทุกระนาบของอะตอมมีโอกาสที่จะวางตัวในทิศทางที่ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนขึ้นได้ ดังแสดงในภาพที่ 2.3



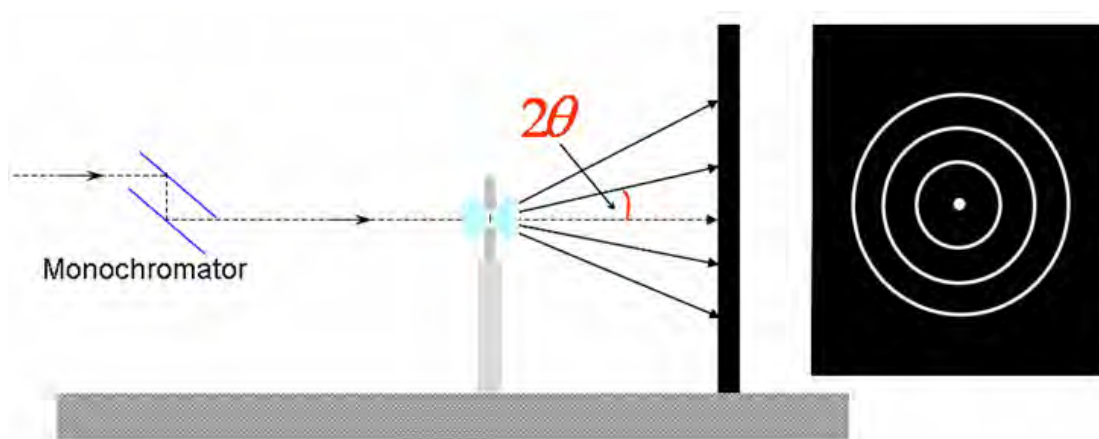
ภาพที่ 2.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผงผลึกที่มีการจัดเรียงแบบสุ่ม ระนาบที่จัดวางในลักษณะที่สอดคล้องกับกฎของแบร็กก์จะเกิดการเลี้ยวเบนขึ้น (ซ้าย) ลักษณะของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่เป็นผงผลึกมีลักษณะเป็นวงกลมในระนาบที่ตั้งฉากกับทิศทางของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบกับตัวอย่างผงผลึก (ขวา)

2.3.2 อิมเมจเพลต

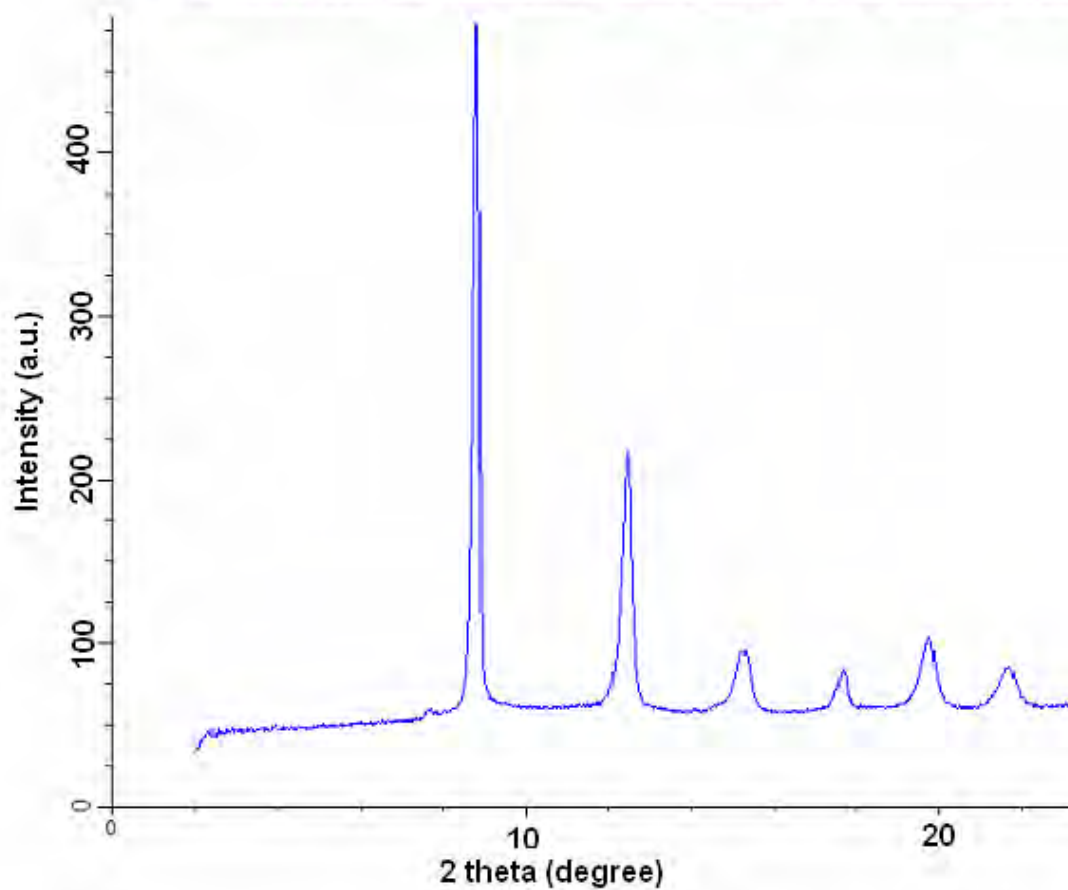
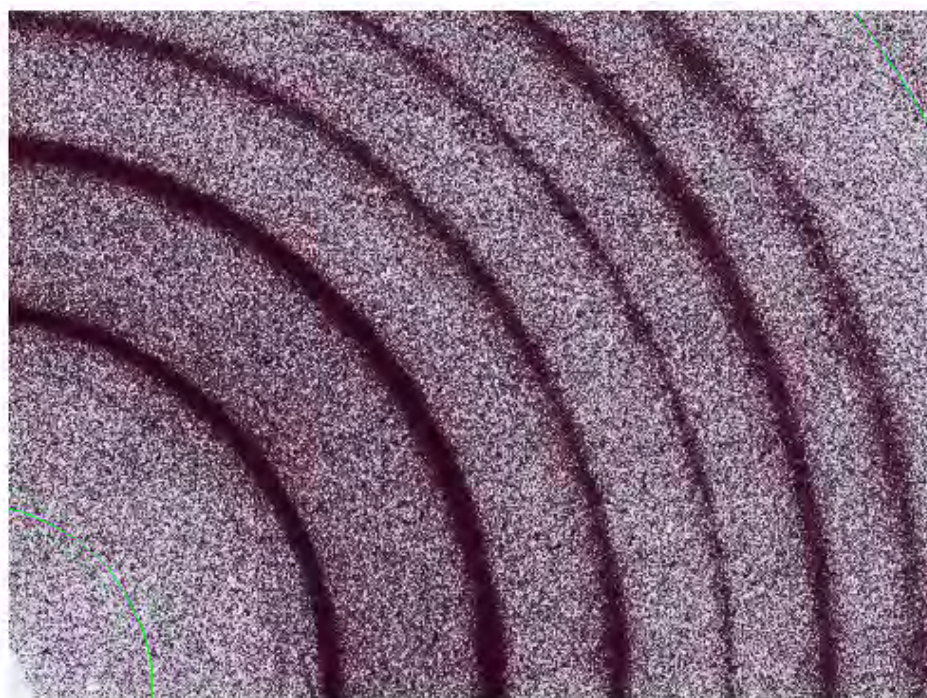
อิมเมจเพลต (Image Plate) เป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจากการบันทึกข้อมูลมีลักษณะเป็นสองมิติ ทำให้คุณภาพของข้อมูลที่ได้สามารถนำมาวิเคราะห์โครงสร้างได้อย่างมีประสิทธิภาพ ส่งผลให้มีการใช้งานอย่างแพร่หลายในเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

อิมเมจเพลตประกอบด้วยสารเรืองแสงกลุ่ม BaFX:Eu^{+2} ($X=\text{Cl, Br}$) เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบอิมเมจเพลต พลังงานของโฟตอนจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในสารเรืองแสงข้ามจากแถบ

เวเลนซ์ (valence band) ขึ้นมาสู่แถบต้องห้าม (forbidden band) โดยอิเล็กตรอนจะถูกกักไว้ใน คัลเลอร์เซนเตอร์ (color center) ซึ่งเป็นผลมาจากตำหนิแลตทิซ (lattice defect) และจะถูก ประมวลผลโดยเครื่องสแกน ที่มีเลเซอร์เป็นตัวกระตุ้นให้อิเล็กตรอนจากแถบต้องห้ามหลุดกลับไป อยู่แถบเวเลนซ์ ปรากฏการณ์ดังกล่าวอิเล็กตรอนจะปลดปล่อยพลังงานแสงที่มีความยาวคลื่น ประมาณ 400 nm ออกมา ความเข้มแสงในแต่ละตำแหน่งจะเป็นสัดส่วนกับความเข้มของรังสี เอกซ์ที่กระตุ้นในช่วงแรก [12] โดยลักษณะภาพที่ได้จากการใช้อิมเมจเพลตกับเทคนิคการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมดังแสดงในภาพที่ 2.4 และการประมวลผลข้อมูลจาก อิมเมจเพลตให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของความเข้มและมุมของแบร์ริกก็ได้แสดงในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.4 การบันทึกข้อมูลลงบนอิมเมจเพลตสองมิติ ที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ซึ่งแถบของการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะเป็น วงกลม เนื่องจากการเรียงตัวแบบสุ่มของผงผลึก



ภาพที่ 2.5 การประมวลผลข้อมูลจากอิมเมจเฟลตโดยโปรแกรม EDIPUS จะได้ผลออกมาในรูปแบบ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มและมุมของแบร์ริก

2.3.3 ขั้นตอนการหาโครงสร้างผลึกของสาร

จากหัวข้อที่ 2.3.1 และหัวข้อ 2.3.2 ที่ผ่านมา ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม และการใช้อิมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์บันทึกแถบการเลี้ยวเบน พบว่า ข้อมูลที่ได้จากเทคนิคดังกล่าว คือ ความเข้มของรังสีเอกซ์และมุมของแบร์ริก์ จากข้อมูลดังกล่าวสามารถนำมาระบุความเป็นไปได้ของโครงสร้างว่าเป็นโครงสร้างแบบใด

สำหรับมุมของแบร์ริก์เมื่อพิจารณาจากกฎของแบร์ริก์แล้ว สามารถหาค่าระยะห่างระหว่างระนาบที่เกิดการเลี้ยวเบนได้ตามดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) จากรูปทรงทางเรขาคณิตของระบบแลตทิซของบราวเว (Bravais lattice) เช่น ในโครงสร้างแบบที่สามารถเขียนในระบบพิกัดฉาก ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบกับค่าคงที่แลตทิซเป็นดังนี้ [13]

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.6)$$

สำหรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ $a = b = c$ ทำให้สมการที่ 2.6 เป็นดังนี้

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (2.7)$$

สำหรับโครงสร้างแบบอื่นก็จะมีความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบกับค่าคงที่แลตทิซเป็นไปตามรูปทรงทางเรขาคณิตของโครงสร้างนั้น ๆ ทั้งนี้ในทางปฏิบัติแล้ว การใช้โปรแกรมเพื่อระบุโครงสร้างทำให้การระบุโครงสร้างมีความสะดวกและง่ายขึ้น ในงานวิจัยนี้เองได้ใช้โปรแกรม DICVOL04 ในการระบุโครงสร้างในเบื้องต้น [14] ซึ่งโปรแกรมดังกล่าวพัฒนาโดยโบลูทีฟและเลาเออร์ (A. Boluatif and D. Louer) จากมหาวิทยาลัยแห่งเรเนนส์ (University of Rennes) ประเทศฝรั่งเศส

สำหรับความเข้มของรังสีเอกซ์จากการทดลองนั้น เป็นข้อมูลที่สามารบ่งบอกชนิดและตำแหน่งของอะตอม โดยจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (I_{hkl}) กับแฟคเตอร์โครงสร้าง (Structure factor, F_{hkl}) ซึ่งมีความสัมพันธ์กันเป็น $I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$ โดยที่แฟคเตอร์โครงสร้างเขียนได้ในรูป

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.8)$$

เมื่อ f_j คือ แฟคเตอร์การกระเจิงของอะตอม j (atomic scattering factor) ซึ่งขึ้นอยู่กับเลขอะตอม

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

การที่จะรู้ว่าโครงสร้างที่สมบูรณของสารเป็นอย่างไรนั้น จำเป็นต้องรู้ตำแหน่งที่แน่นอนของอะตอม ซึ่งปริมาณที่บ่งบอกตำแหน่งของอะตอมได้ก็คือ ความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density, $\rho(x, y, z)$) ทั้งนี้สามารถหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนได้ดังสมการ

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h_{\min}}^{h_{\max}} \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} \sum_{l_{\min}}^{l_{\max}} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \alpha_{hkl}] \quad (2.9)$$

เมื่อ α_{hkl} คือ มุมเฟสของระนาบ (hkl)

จากสมการที่ 2.9 พบว่าปริมาณที่ไม่ทราบค่าก็คือ มุมเฟส แต่อย่างไรก็ตาม ในทางปฏิบัติสามารถแก้ค่าหามุมเฟสได้ด้วยการสุ่มทางสถิติ โดยการอ้างอิงกับผลการทดลองเป็นหลัก

2.3.4 วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด

จากหัวข้อที่ 2.3.3 แม้ว่าจะได้สมการความหนาแน่นอิเล็กตรอนแล้วก็ตาม เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลที่ได้จากการคำนวณอาจมีผลที่แตกต่างกัน เนื่องจากสารตัวอย่าง อุปกรณ์การทดลอง และสิ่งแวดล้อมอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องในขณะทำการทดลอง ซึ่งปริมาณต่าง ๆ เหล่านี้จะถูกรวมอยู่ในแฟคเตอร์ค่าตรวจแก้ (correction factor) ดังนั้นต้องทำการปรับค่าปริมาณดังกล่าวรวมทั้งตำแหน่งอะตอมเพื่อให้ได้ผลที่สอดคล้องกับผลการทดลอง วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด เป็นวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างที่นิยมอีกวิธีหนึ่ง ซึ่งพัฒนาขึ้นโดยริทเวลด(H.M.Rietveld) ในปี ค.ศ. 1969 [15] โดยหลักการของวิธีการนี้ ก็คือการจำลองโครงสร้างที่เป็นไปได้ ซึ่งหาได้จากผลการทดลองและการวิเคราะห์ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น โดยนำโครงสร้างที่จำลองขึ้นมาทำการปรับพารามิเตอร์ต่าง ๆ และเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่เป็นความสัมพันธ์ของความเข้มกับมุมของแบร์ริก ด้วยวิธีกำลังสองน้อยสุด (least-square method) โดยพิจารณาความน่าเชื่อถือจากค่า χ^2 ดังนี้

$$\chi^2 = \sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (2.10)$$

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

จากสมการที่ 2.10 พบว่าโครงสร้างที่จำลองขึ้นจะมีความสอดคล้องกับผลการทดลองเท่าใดนั้นสามารถพิจารณาได้จากค่า χ^2 ซึ่งยิ่งปริมาณดังกล่าวมีค่าน้อย ก็สามารถกล่าว

ได้ว่าโครงสร้างที่จำลองขึ้นจะมีความสอดคล้องกับผลการทดลองมากเท่านั้น โดยที่การปรับตัวแปรโครงสร้างดังกล่าวเป็นการปรับให้ความเข้มจากการคำนวณเข้าใกล้ค่าความเข้มจากการทดลองแบบลำดับต่อลำดับ ซึ่งความเข้มที่ได้จากการคำนวณมีความสัมพันธ์กับแฟคเตอร์ต่าง ๆ ดังนี้

$$Y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + Y_{bi} \quad (2.11)$$

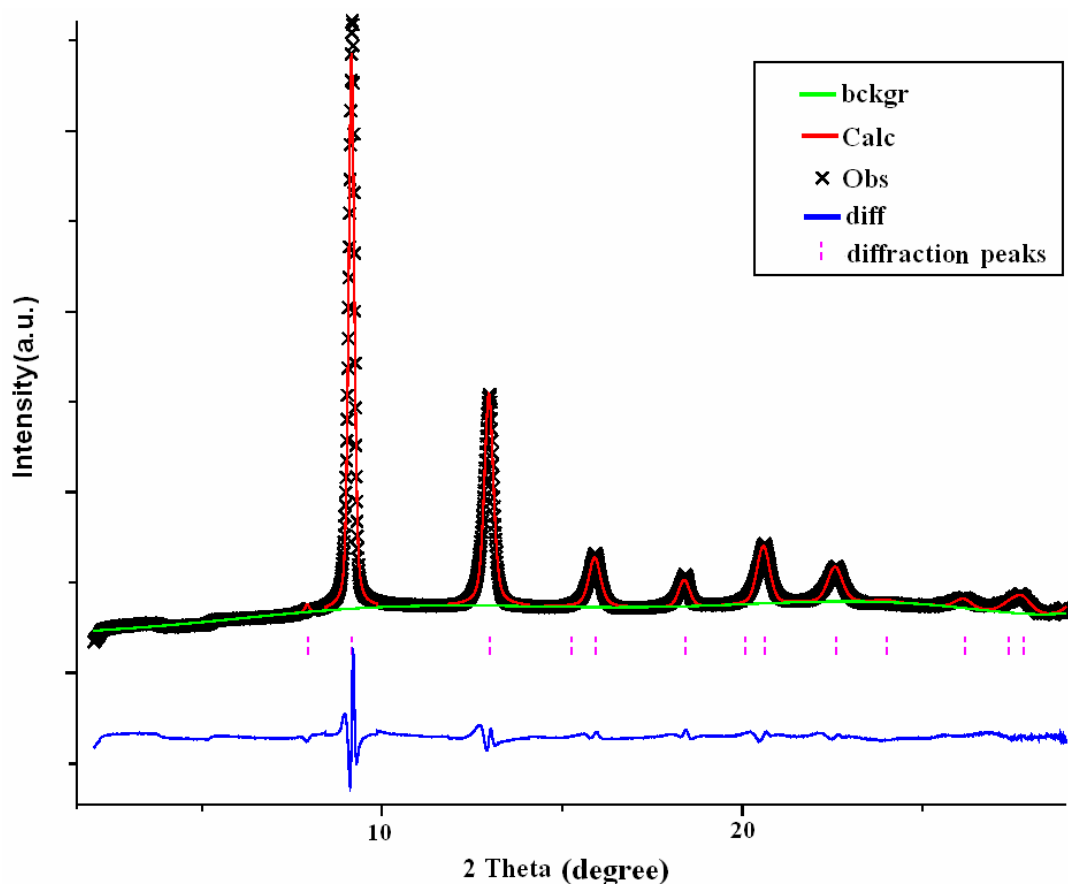
โดยที่	s	คือ แฟคเตอร์สเกล
	K	คือ ดัชนีมิลเลอร์ ที่ (hkl) ใด ๆ
	φ	คือ ฟังก์ชันของโพรไฟล์การสะท้อนที่ระนาบ K ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ $2\theta_i - 2\theta_K$
	F_K	คือ แฟคเตอร์โครงสร้าง
	L_K	คือ แฟคเตอร์ของโลเร็นตซ์ (Lorentz function)
	P_K	คือ ฟังก์ชันความโน้มเอียงในการจัดเรียง (preferred orientation function)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

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

$$R_p = \frac{\sum_i^n |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_i^n Y_{oi}} \times 100\% \quad (2.12)$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i^n w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i^n w_i Y_{oi}} \right]^{\frac{1}{2}} \times 100\% \quad (2.13)$$

เนื่องจากลำดับของความเข้มที่แบ่งตามมุมของแบร์ริกที่ใช้พิจารณา มีจำนวนค่อนข้างมาก ซึ่งในทางปฏิบัติได้แบ่งออกเป็นขั้นละ 0.02° ดังนั้น วิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดจึงเหมาะต่อการคำนวณด้วยโปรแกรมช่วยคำนวณ ในงานวิจัยนี้เองได้ใช้โปรแกรม GSAS (Generalized Structure Analysis System) [16] ซึ่งได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยลาร์สันและวอน ดรีลี (Larson and Von Dreele) จากห้องปฏิบัติการลอส อลามอส (Los Alamos Laboratory) ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งเป็นโปรแกรมที่สามารถประมวลผลการปรับตัวแปรโครงสร้างออกมาทั้งเชิงกราฟิกและเชิงปริมาณ จึงทำให้สะดวกต่อผู้ใช้โปรแกรม การประมวลผลในเชิงกราฟิกในโปรแกรม GSAS สามารถเป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับพิจารณาการปรับตัวแปรโครงสร้าง ซึ่งแถบของความแตกต่างจากการทดลองและการคำนวณ เป็นข้อมูลที่ช่วยให้ผู้ใช้สามารถปรับตัวแปรโครงสร้างได้ง่ายขึ้น ซึ่งถ้าแถบดังกล่าวมีลักษณะเรียบ สามารถบ่งบอกได้ว่าโครงสร้างที่คำนวณมีความสอดคล้องกับผลจากการทดลอง ดังแสดงในภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 ผลเชิงกราฟิกจากการคำนวณด้วยโปรแกรม GSAS

2.4 ทฤษฎีเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่น (DFT)

การศึกษาโครงสร้างของสารภายใต้ความดันสูงในงานวิจัยนี้ ได้ทำการ ศึกษาจากการคำนวณด้วย DFT ซึ่งเป็นการคำนวณเชิงจำลองอีกแบบหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาระบบหลายอนุภาค (many-body system) โดยมีพื้นฐานมาจากทฤษฎีควอนตัม (Quantum theory) ทั้งนี้จะได้กล่าวถึงที่มาและความสำคัญ ทฤษฎีและเทคนิคการคำนวณด้วย DFT พอสังเขป [17-19]

ในการศึกษาเชิงโครงสร้างของระบบหลายอนุภาค พลังงานรวมของระบบถือว่าเป็นปริมาณที่สำคัญที่จะบ่งบอกถึงเสถียรภาพของโครงสร้างได้ นอกจากนี้พลังงานรวมของระบบยังมีความสัมพันธ์กับตัวแปรสถานะอื่น ๆ ที่สามารถอธิบายถึงสภาวะของโครงสร้าง ซึ่งได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อ 2.2 ทั้งนี้จากความรู้ในปัจจุบันการคำนวณหาพลังงานรวมของระบบในระดับอะตอมจำเป็นต้องแก้สมการของชเรอดิงเงอร์ (Schrödinger equation) ดังนี้

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.14)$$

จากสมการที่ 2.14 เมื่อพิจารณาในระบบหลายอนุภาค N ตัว ใด ๆ จะสามารถมีระดับขั้นความเสรี (degree of freedom) เป็น $3N$ ค่า จึงส่งผลให้ฟังก์ชันคลื่น (wavefunction) และแฮมิลโทเนียน (Hamiltonian) มีความซับซ้อนมาก ซึ่งสามารถเขียนแฮมิลโทเนียนของระบบหลายอนุภาคได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_I \nabla_I^2 + \sum_{I,J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \end{aligned} \quad (2.15)$$

โดยที่ m และ M คือ มวลของอิเล็กตรอนและมวลของนิวเคลียสตามลำดับ

r และ R คือ ตำแหน่งของอิเล็กตรอนและตำแหน่งของนิวไคลด์ (nuclide) ตามลำดับ

ในสมการที่ 2.15 แสดงแฮมิลโทเนียน โดยแต่ละเทอม คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างนิวไคลด์กับอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวไคลด์ และพลังงานศักย์ระหว่างนิวไคลด์ตามลำดับ ซึ่งพบว่ามีความซับซ้อนอย่างมาก ทั้งนี้บอร์นและออปเพินไฮเมอร์ (Born and Oppenheimer) [20] ได้เสนอแนวคิดเพื่อประมาณค่าสมการดังกล่าวว่า นิวไคลด์เคลื่อนที่ได้ช้ามากเมื่อเทียบกับการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ดังนั้น

สามารถตัดเทอมที่ 4 และเทอมที่ 5 ในสมการที่ 2.15 ได้ เรียกการประมาณค่าดังกล่าวว่าการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ซึ่งแสดงดังสมการ

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.16)$$

อย่างไรก็ตาม ถึงแม้จะมีการประมาณค่าในสมการที่ 2.16 แล้วก็ตาม ฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาคยังคงมีความซับซ้อนอยู่ ทำให้ไม่สามารถแก้สมการชเรอดิงเงอร์ได้ ในปี ค.ศ.1920 โทมัสและเฟร์มี (Thomas and Fermi) [21,22] ได้เสนอแนวคิดในการแก้ปัญหาโดยการพิจารณาความหนาแน่นอิเล็กตรอน (electron density, $\rho(\vec{r})$) แทนการพิจารณาฟังก์ชันคลื่น ซึ่งความหนาแน่นอิเล็กตรอนมีความสัมพันธ์กับฟังก์ชันคลื่น ดังนี้

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.17)$$

ในปี ค.ศ.1964 โฮเฮนเบิร์กและโคห์น (Hohenberg and Kohn) [23] ได้พิสูจน์ว่าพลังงานรวมที่สถานะพื้น (ground state) ของระบบหลายอนุภาคสามารถเขียนในรูปเชิงฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนเท่านั้น ดังแสดงในสมการ

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext} \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.18)$$

เทอมแรก คือ ฟังก์ชันนัลเอกภพ (Universal functional) ซึ่งเป็นเทอมที่บ่งบอกถึงพลังงานของอิเล็กตรอน และเทอมที่สอง เป็นพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส

ในปี ค.ศ.1965 โคห์นและชาม (Kohn and Sham) [24] ได้เสนอแนวคิดเกี่ยวกับการแก้ปัญหาของฟังก์ชันนัล $F[\rho(r)]$ โดยการพิจารณาว่า เป็นผลรวมของพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอนที่ไม่มีอันตรกิริยาต่อกัน (non-interacting kinetic energy of electrons) และเทอมของพลังงานที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน (interacting energy of electrons) โดยสามารถเขียนฟังก์ชันนัลดังกล่าวได้ดังนี้

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.19)$$

เทอมที่สอง คือ พลังงานศักย์ไฟฟ้าสถิตย์ระหว่างอิเล็กตรอน (electrostatics potential energy of electrons) ส่วนเทอมที่สามเป็นพลังงานที่เกิดจากผลของการแลกเปลี่ยน-

สหสัมพันธ์ (exchange-correlation energy) ที่เกิดขึ้นกับระบบอิเล็กตรอน ดังนั้น สามารถเขียนสมการเชิงฟังก์ชันใหม่ เรียกว่า สมการของโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) โดยแสดงดังนี้

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}d^3\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int v_{ext}\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (2.20)$$

แม้ว่าพลังงานที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ จะไม่สามารถหาค่าได้แบบแม่นยำก็ตาม แต่สามารถจะทำการประมาณค่าได้ ดังในงานวิจัยนี้ ได้เลือกใช้ฟังก์ชันการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ แบบการประมาณค่าเกรเดียนต์โดยนัยทั่วไป (GGA-Generalized Gradient Approximation) ซึ่งแสดงการประมาณค่าของพลังงานที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r}f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (2.21)$$

เมื่อ $f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$ เป็นฟังก์ชันของพารามิเตอร์เชิงวิเคราะห์ ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความหนาแน่นอิเล็กตรอนและเกรเดียนต์ของความหนาแน่นอิเล็กตรอน

ทั้งนี้สามารถเขียนสมการของโคห์น-ชาม ในรูปสมการชเรอดิงเงอร์ของอิเล็กตรอนตัวที่ i ใด ๆ ได้ดังนี้

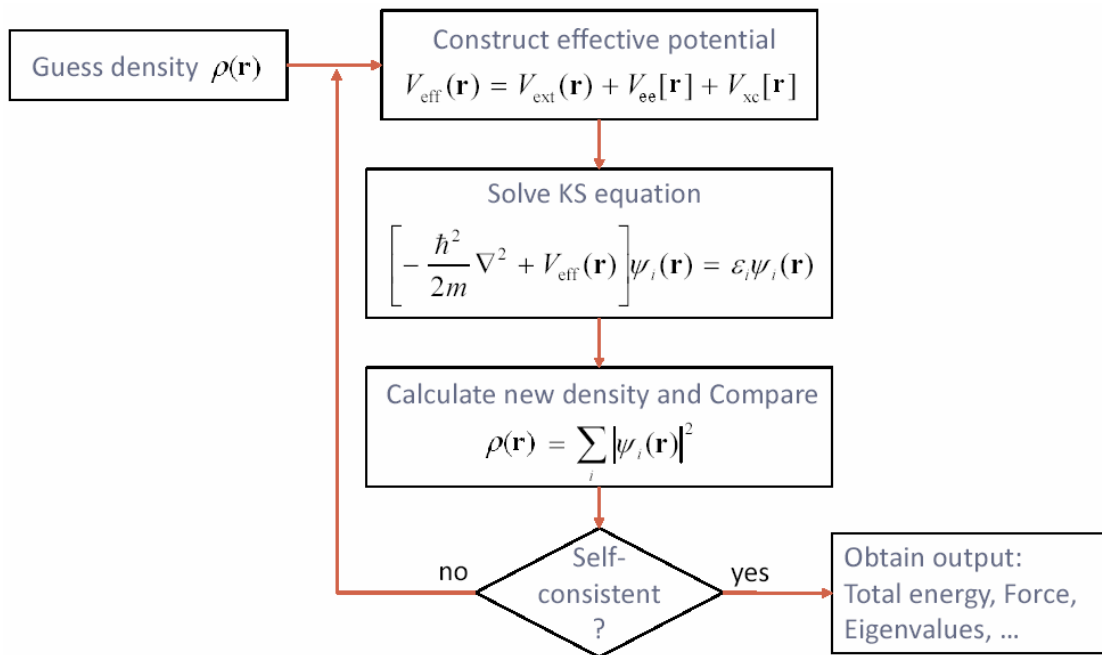
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (2.22)$$

โดยที่ ศักย์ยังผล (effective potential, V_{eff}) สามารถแสดงได้เป็น

$$V_{eff}[\vec{r}] = V_{ext}(\vec{r}) + V_{ee}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.23)$$

โดยที่ เทอมแรกแทนศักย์ที่มาจากนิวเคลียส เทอมที่สองแทนศักย์ที่เกิดจากอิเล็กตรอน และเทอมที่สามแทนศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

จากทฤษฎีที่กล่าวมาข้างต้น พบว่า ศักย์ยังผลมีความสัมพันธ์กับทั้งความหนาแน่นอิเล็กตรอนและฟังก์ชันคลื่น ทั้งนี้การแก้สมการของโคห์น-ชามเหมาะสำหรับกับเทคนิคการวนซ้ำ (iterative technique) เพื่อหาคำตอบด้วยวิธีสนามตัวเองในตัวเอง (self-consistent field) ดังขั้นตอนที่แสดงในภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 ขั้นตอนการแก้สมการของโคห์น-ชามด้วยเทคนิคการวนซ้ำและพิจารณาคำตอบด้วยวิธีสนามตัวเองในตัว

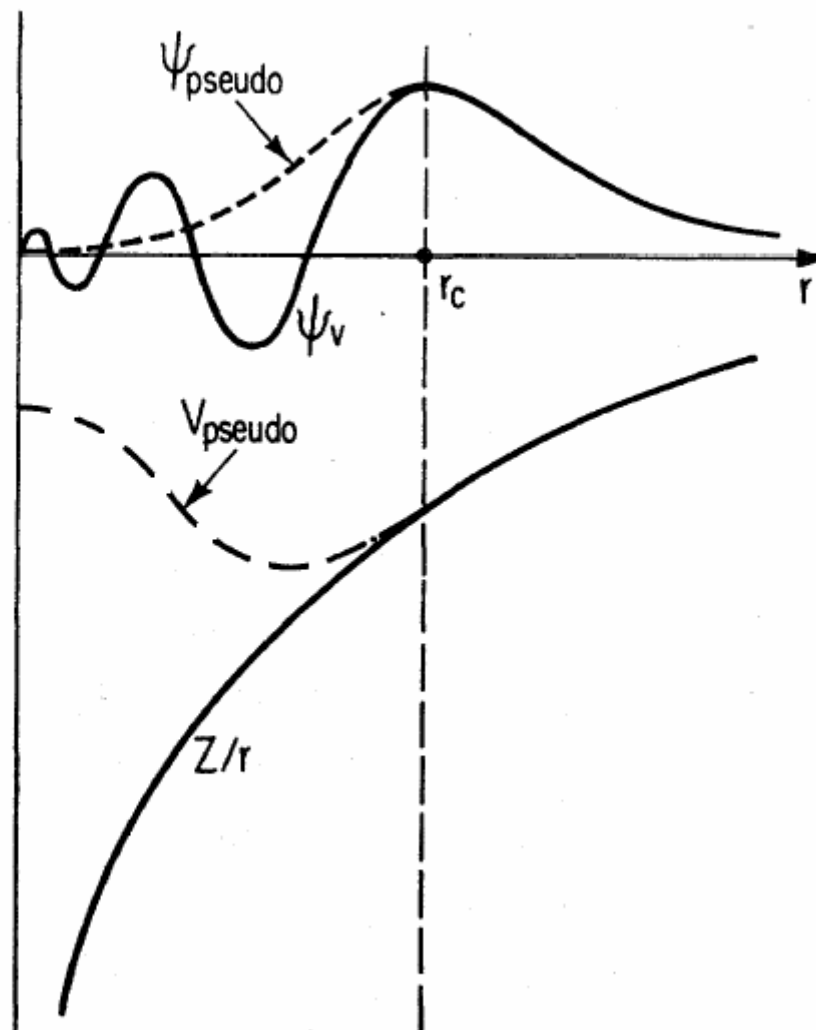
สำหรับโครงสร้างผลึกที่มีลักษณะแบบซ้ำเป็นคาบ (periodic structure) ฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสม คือ คลื่นระนาบ (plane wave) ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) แสดงดังสมการ

$$\begin{aligned}
 \psi_j(\vec{r}) &= f_j(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\
 &= \left\{ \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}} \exp[i\vec{G} \cdot \vec{r}] \right\} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r}] \\
 &= \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}+\vec{k}} \exp[i(\vec{G} + \vec{k}) \cdot \vec{r}]
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

เมื่อ \vec{k} คือ เวกเตอร์คลื่น (wave vector)

\vec{G} คือ เวกเตอร์ของแลตทิซส่วนกลับ (reciprocal lattice vector)

นอกจากนี้พบว่า การคำนวณเพื่อแก้สมการของโคห์น-ชาม นั้น อันตรกิริยาในบริเวณของอิเล็กตรอนที่อยู่ใกล้กับนิวเคลียสหรืออิเล็กตรอนแกน (core electron) ต้องอธิบายด้วยฟังก์ชันคลื่นที่มีความถี่สูง เป็นผลให้จำเป็นต้องใช้ฟังก์ชันคลื่นจำนวนมาก ซึ่งต้องใช้ทรัพยากรและเวลาในการคำนวณมากขึ้นด้วย ทั้งนี้ ในปี ค.ศ. 1982 ไคลน์แมนและบายแลนเดอร์ (Kleinman and Bylander) [25] ได้เสนอแนวคิดของศักย์เทียม (pseudopotential) เพื่อแก้ปัญหาดังกล่าว โดยการแทนฟังก์ชันคลื่นจริงด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียม (pseudo-wavefunction) และแทนศักย์จริงด้วยศักย์เทียมซึ่งลักษณะทางกายภาพจากแนวคิดของศักย์เทียมแสดงในภาพที่ 2.8



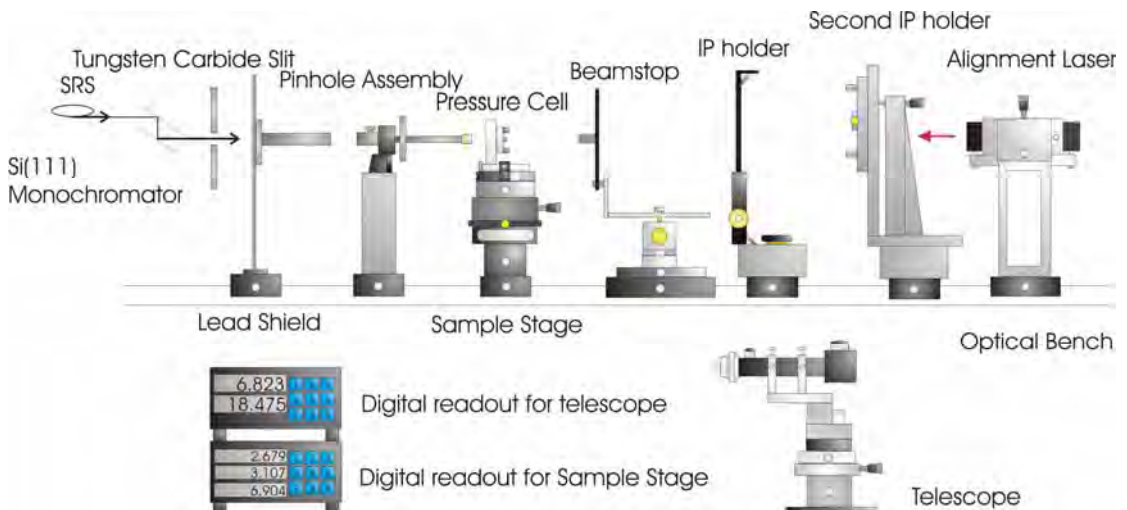
ภาพที่ 2.8 ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนและศักย์ที่เกิดจากนิวไคลด์กับอิเล็กตรอนจริง (เส้นทึบ) จะถูกประมาณค่าด้วยฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม(เส้นประ) ที่ระยะ $r < r_c$ ซึ่งเป็นระยะที่พิจารณาว่าอิเล็กตรอนที่ระยะดังกล่าวทำหน้าที่เป็นอิเล็กตรอนแกน

บทที่ 3

เทคนิคการทดลองและการคำนวณ

3.1 เทคนิคการศึกษาโครงสร้างที่ความดันสูง

สำหรับการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในงานวิจัยนี้ ได้ส่งสารตัวอย่างไปทำการทดลองที่ The Daresbury Synchrotron Radiation Source (SRS) สหราชอาณาจักร ด้วยความยาวคลื่น 0.46540 \AA และ 0.44397 \AA ได้ใช้โดมอนด์ แอนวิล เซลล์แบบเมอร์ริลล์-เบสเสทท์ (Merrill-Bassett, MB) เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันได้ใช้เทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม และใช้อิมเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งมีแผนภาพการจัดเรียงอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 3.1



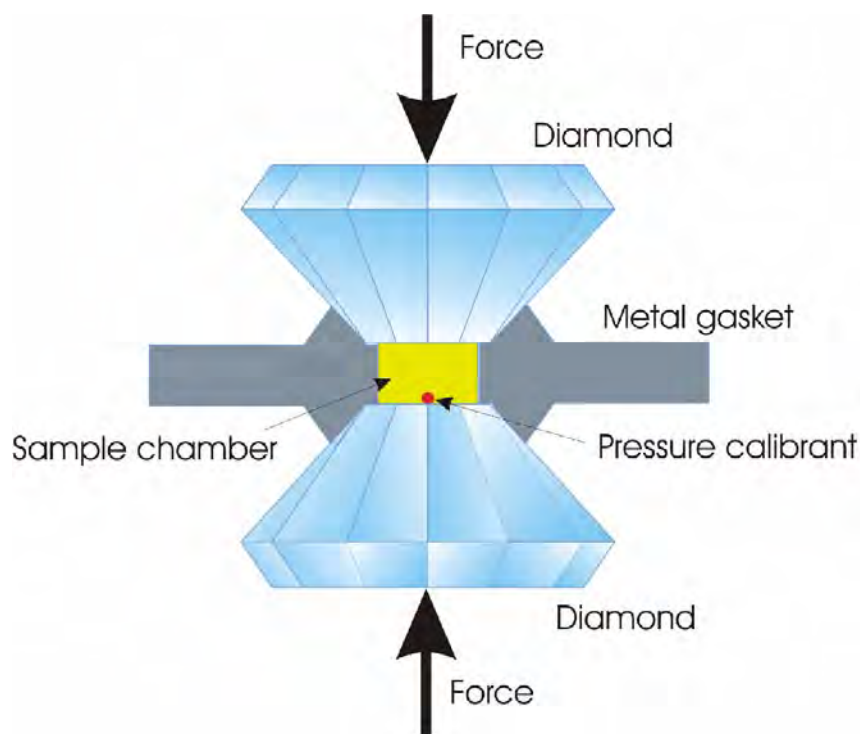
ภาพที่ 3.1 การจัดเรียงอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลองการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมที่ The Daresbury Synchrotron Radiation Source [26]

สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม และหลักการทำงานของอิมเมจเพลต ได้กล่าวถึงแล้วในบทที่ 2 ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงเทคนิคการเพิ่มความดันและหลักการวัดความดันเท่านั้น

3.1.1 โดมอนด์ แอนวิล เซลล์ (DAC)

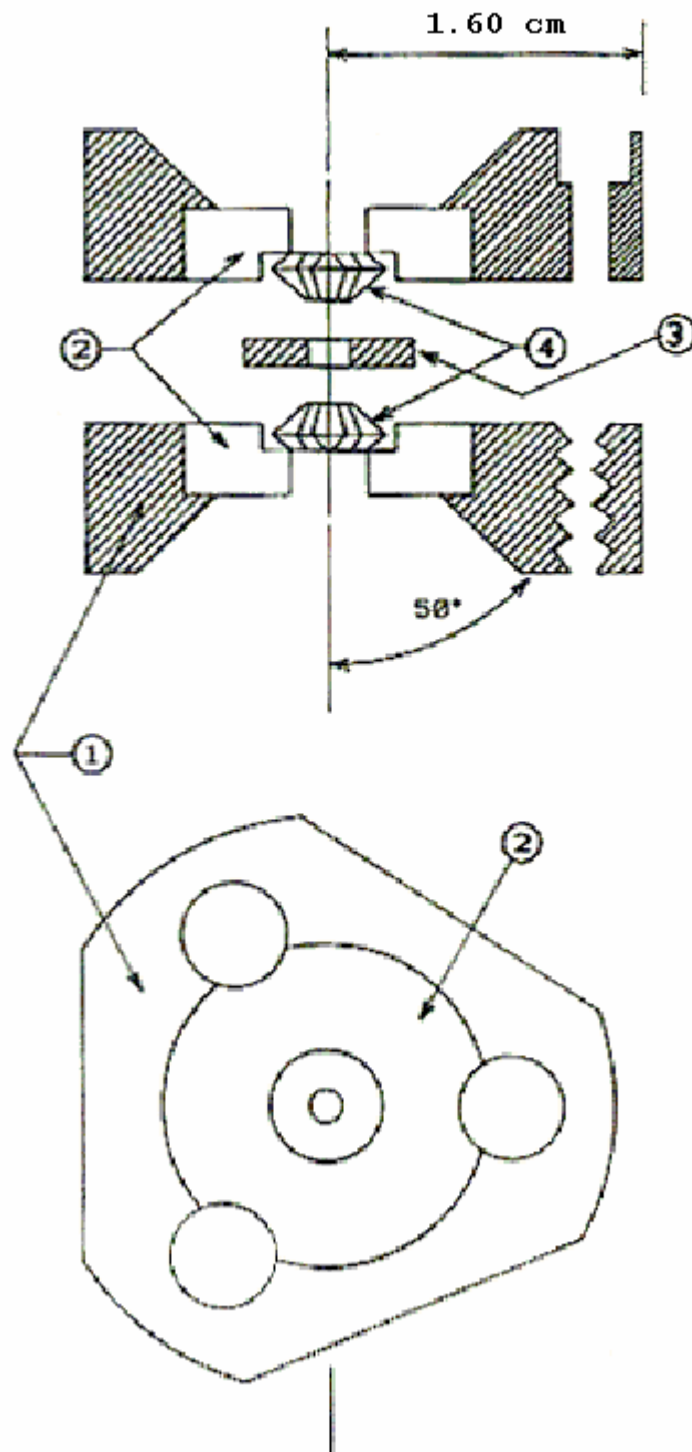
โดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน ที่ใช้กับการทดลองที่ความดันสูงอย่างแพร่หลาย ถูกนำมาใช้ครั้งแรกในปี ค.ศ. 1959 ส่วนประกอบหลักของ โดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ประกอบด้วยเพชรที่มีหน้าตัดเท่ากัน 2 เม็ด ปะเก็นโลหะ (metal gasket) โดยขั้นตอนการ

เตรียมการทดลอง เริ่มจากการบรรจุตัวอย่างผงผลึก ผลึกของทับทิม และสารส่งผ่านความดัน (pressure transmitting medium) ซึ่งใช้เป็นสารผสมระหว่างเมทานอลและเอทานอลในอัตราส่วน 4 : 1 ในห้องสารตัวอย่าง (sample chamber) สำหรับการเพิ่มความดันทำได้โดยส่งแรงกดผ่านหน้าตัดภายนอกของเพชรทั้งสองข้าง ดังแสดงในภาพที่ 3.2



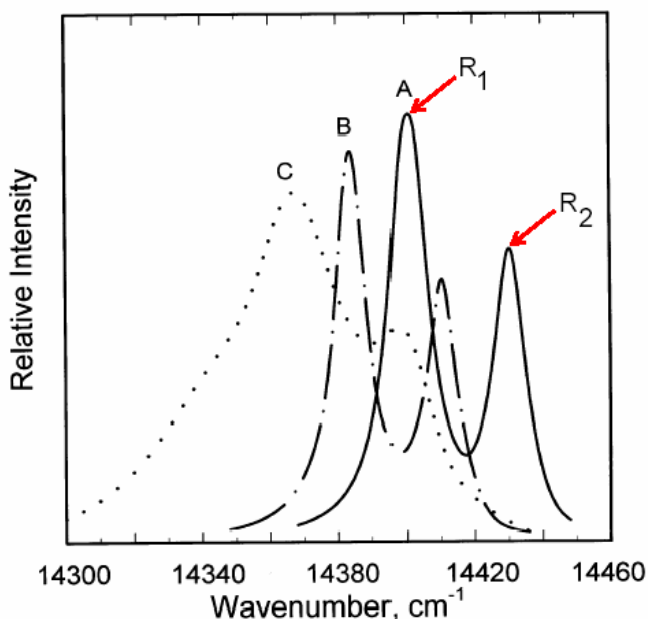
ภาพที่ 3.2 แผนภาพแสดงส่วนประกอบหลักของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ [27]

สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้ ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอร์ริลล์-เบสเสทท์ ซึ่งได้แสดงส่วนประกอบในภาพที่ 3.3 [28]



ภาพที่ 3.3 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ แบบเมอร์ริลล์-เบสเสทท์ ซึ่งประกอบด้วย (1) ตัวโครงของไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ ซึ่งทำจากสแตนเลส (2) จานเบอริลเลียม (3) ปะเก็นโลหะซึ่งทำจากโลหะทั้งสแตน และ (4) ผลึกของเพชร

3.1.2 การวัดความดัน



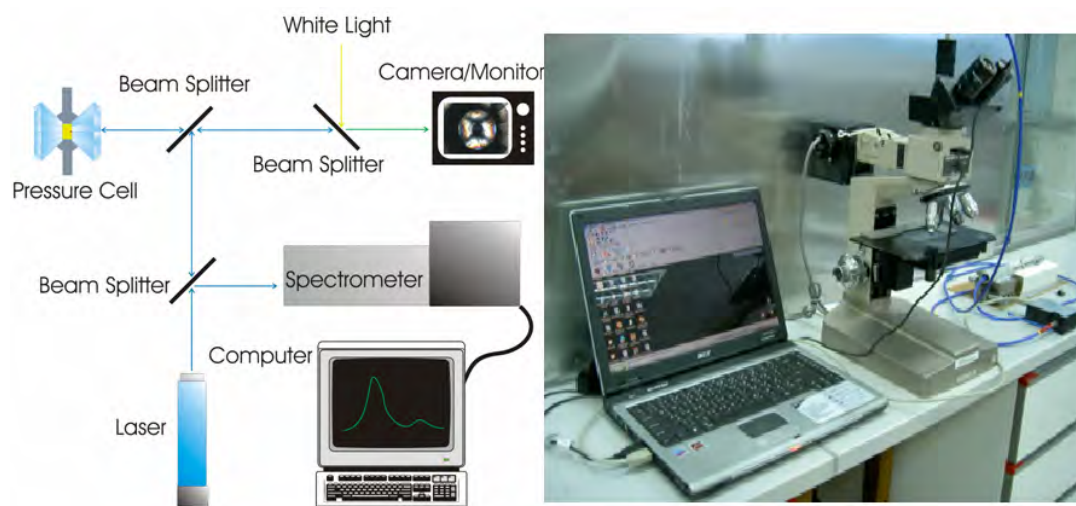
ภาพที่ 3.4 โพรไฟล์ของพีคความยาวคลื่น R_1 และ R_2 ที่ความดันต่าง ๆ ดังนี้ โพรไฟล์ A : ที่ความดันบรรยากาศ โพรไฟล์ B : ที่ความดัน 22.3 kbar และโพรไฟล์ C : ที่ความดัน 40.0 kbar

การวัดความดันในงานวิจัยนี้ ได้ใช้เทคนิคการวัดค่าการเลื่อนความยาวคลื่นที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ในผลึกของทับทิมเมื่อมีการถูกกระตุ้นด้วยเลเซอร์ He-Cd ซึ่งความยาวคลื่นที่เกิดจากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ จะมีความสัมพันธ์กับความดัน โดยที่เมื่อความดันมากขึ้นจะทำให้ความยาวคลื่นมากขึ้น หรือเลขคลื่นน้อยลงนั่นเอง ดังได้แสดงในภาพที่ 3.4 ทั้งนี้พบว่าความยาวคลื่น R_1 จะมีความแม่นยำในการวัดความดันมากกว่าความยาวคลื่น R_2 เนื่องจากลักษณะพีคที่เด่นชัดและความเข้มที่มากกว่า ในการทดลองในงานวิจัยนี้ใช้ผลึกของทับทิมที่มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 5 – 10 μm บรรจุไว้กับผงผลึกตัวอย่างที่ต้องการศึกษา สำหรับการวัดค่าความดันทำโดยการวัดค่าความยาวคลื่นที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ แล้วเปรียบเทียบกับค่าความยาวคลื่นที่เกิดจากการฟลูออเรสเซนซ์ของทับทิมที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งเท่ากับ 6,942 \AA โดยความดันสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการสถานะ ดังนี้

$$P(\text{kbar}) = \frac{19040}{B} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{694.2 \text{ nm}} + 1 \right)^B - 1 \right] \quad (3.1)$$

เมื่อ $\Delta\lambda$ คือผลต่างของความยาวคลื่นฟลูออเรสเซนซ์ของทับทิมที่เปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นฟลูออเรสเซนซ์ที่ความดันบรรยากาศ โดยที่ B มีค่าเป็น 5.000 เมื่อการเพิ่ม

ความดันเป็นแบบไม่อุทกสถิตศาสตร์ (non-hydrostatics) และมีค่าเป็น 7.665 เมื่อการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิตศาสตร์ (hydrostatic) ซึ่งค่า B ดังกล่าวขึ้นอยู่กับสารส่งผ่านความดัน ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ ได้ใช้สารผสมระหว่างเมทานอลกับเอทานอลในอัตราส่วน 4:1 ซึ่งพบว่าการเพิ่มความดันเป็นแบบอุทกสถิตศาสตร์ [29] สำหรับแผนภาพการวัดความดันในงานวิจัยนี้ ดังแสดงในภาพที่ 3.5



ภาพที่ 3.5 แผนภาพเทคนิคการวัดความดันโดยใช้เลเซอร์กระตุ้นผลึกทับทิมที่อยู่ในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ และแสงจากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ จะถูกส่งกลับมาประมวลผลด้วยสเปกโตรมิเตอร์ (ซ้าย) [26] การจัดเรียงอุปกรณ์จริงที่ใช้สำหรับการวัดความดัน (ขวา)

3.2 หลักการและขั้นตอนการคำนวณด้วย DFT

ในงานวิจัยนี้นอกจากการศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมภายใต้ความดันสูงแล้ว ในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ยังได้ศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT ซึ่งได้อธิบายทฤษฎีไว้แล้วในบทที่ 2 โดยการศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 นี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง ในการคำนวณได้ใช้โปรแกรม CASTEP โดยใช้ฟังก์ชัน GGA-PBE และศักย์เทียมแบบอุลตราซอฟท์ (ultrasoft pseudopotential) สำหรับเงื่อนไขของการศึกษากการกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จากผลการวิจัยที่ผ่านมาและงานวิจัยนี้เอง ที่พบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้มีโครงสร้างแบบมีการจัดเรียงของไอออนบวกแบบสุ่ม (cation disordered structure) โดยโครงสร้างดังกล่าวเหมาะสำหรับการคำนวณที่ต้องจำลองโครงสร้างเป็นซูเปอร์เซลล์ (supercell) ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องใช้ทรัพยากรและเวลาในการคำนวณค่อนข้างมาก เป็นเหตุผลทำ

ให้ผู้วิจัยพยายามหาวิธีการคำนวณโดยพิจารณาถึงเรื่องทรัพยากรและเวลาเป็นหลัก ซึ่งได้ทำการคำนวณด้วย 2 วิธี ซึ่งมีความแตกต่างของโครงสร้างที่ความดันสูง ได้แก่

1. การคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออพทิไมเซชัน (Geometry Optimization calculation) โดยโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณเป็นโครงสร้างขนาดหนึ่งหน่วยเซลล์ ในโครงสร้างที่ความดันสูงทำการสุ่มอะตอมของ Ag และ In ในอัตราส่วน 1 : 1 ซึ่งค่อนข้างมีข้อจำกัดในการสุ่มอะตอม ทั้งนี้ในการคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออพทิไมเซชัน ยอมให้มีการปรับตัวแปรโครงสร้างทั้งตำแหน่งอะตอมและค่าคงที่แลตทิซ ตามเงื่อนไขของความดันที่กำหนด เพื่อหารูปแบบโครงสร้างที่เสถียรที่สุด

2. การคำนวณด้วยวิธีพลังงานจุดเดียว (Single Point Energy calculation) ซึ่งวิธีดังกล่าวจะไม่มีมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่จำลองขึ้นในเบื้องต้น แต่จะทำการคำนวณหาพลังงานเท่านั้น ในงานวิจัยนี้ได้ใช้โครงสร้างซูเปอร์เซลล์ (supercell structure) ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เหมาะสมต่อการศึกษาระบบที่ไม่เป็นระเบียบ (disorder system) ดังนั้นในสาร AgInTe_2 ซึ่งพบว่ามีโครงสร้างที่ความดันสูงเป็นโครงสร้างที่มีตำแหน่งของไอออนบวกแบบสุ่มนั้น โครงสร้างแบบซูเปอร์เซลล์จึงสามารถสุ่มตำแหน่งอะตอมของ Ag และ In ได้แบบอัตโนมัติด้วยอัตราส่วน 1 : 1

ทั้งนี้ ผลที่ใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนโครงสร้างทั้งสองวิธี คือ ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตร ซึ่งจะทำการปรับกับสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สอง เพื่อทำการวิเคราะห์ และหาตัวแปรสถานะที่บ่งบอกถึงสมบัติการเปลี่ยนโครงสร้างและนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองต่อไป

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์และผลการคำนวณ

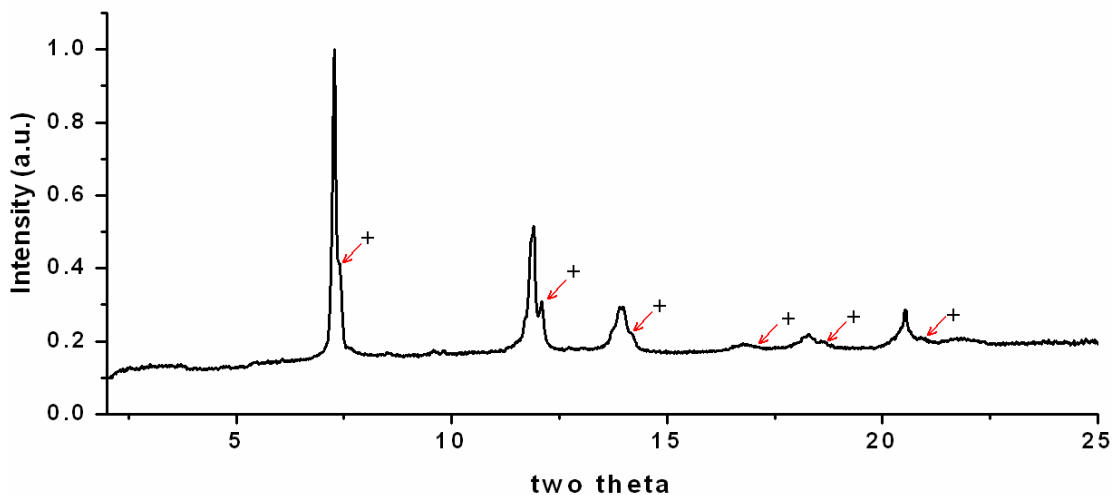
ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม และการคำนวณด้วย DFT

สารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 26 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศอีกครั้ง ทั้งนี้ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง และสำหรับสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดัน 10 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ผลการทดลองและผลการคำนวณ ของสารทั้งสองได้แสดง โดยจะแยกกล่าวเป็นหัวข้อ ดังต่อไปนี้

4.1 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2

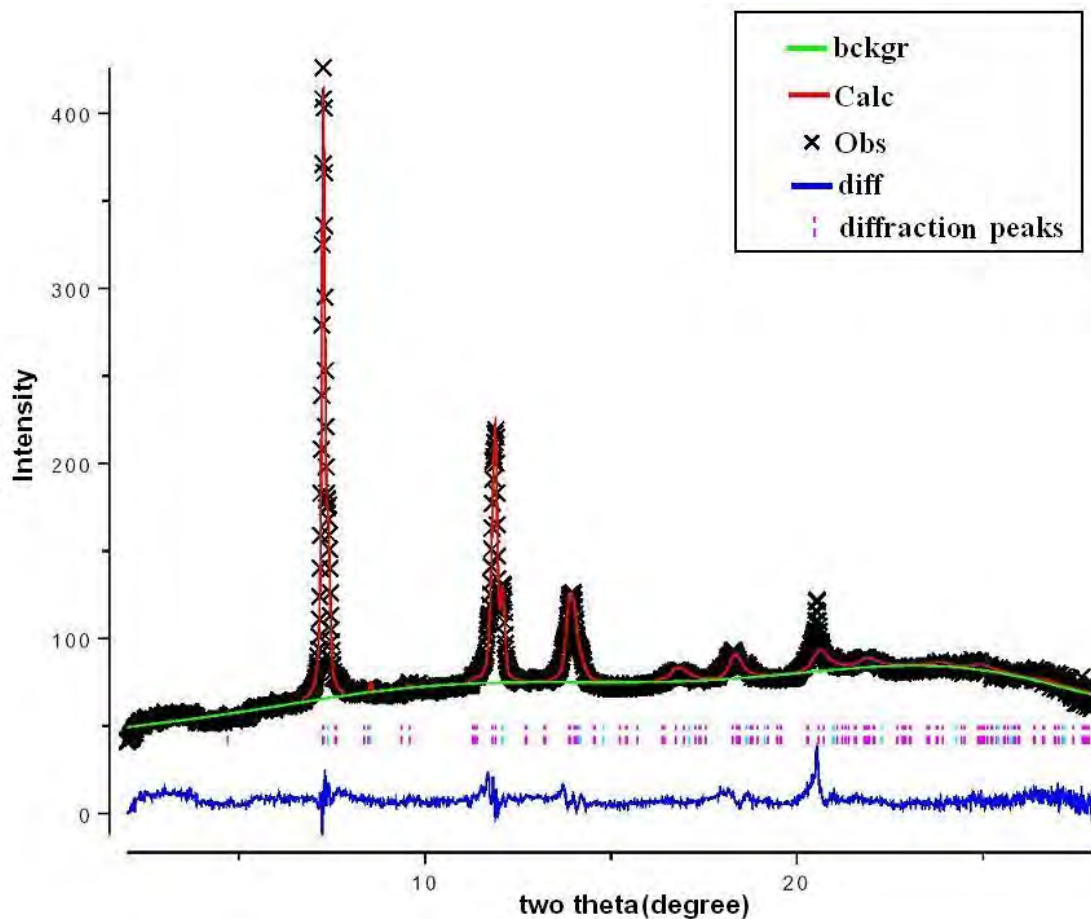
4.1.1 โครงสร้างของสาร AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศ

4.1.1.1 ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม



ภาพที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริกซ์ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งยอดที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) เป็นยอดของโครงสร้างร่วมที่ปรากฏขึ้น นอกจากยอดที่ระบุว่าเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ หมู่สมมาตร $I\bar{4}2d$ โดยที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.406 \text{ \AA}$ และ $c = 12.560 \text{ \AA}$ พารามิเตอร์ภายใน $u = 0.25$ และ $\eta = 1.96$ ทั้งนี้จากภาพที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริก์ จากการทดลองด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น 0.44397 \AA พบว่าโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 เป็นแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายในเป็น $u = 0.24$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้โครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่กล่าวในเบื้องต้น ยังไม่สามารถระบุตามไฟล์ดังกล่าวภาพที่ 4.1 ได้ครบถ้วนทุกยอด ซึ่งยอดดังกล่าวระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ทั้งนี้ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ พบว่าโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ สามารถปรับได้ดี โดยมีค่า $R_{wp} = 3.85 \%$ และค่า $R_p = 2.87 \%$ ดังแสดงในภาพ



ภาพที่ 4.2 กราฟการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์

ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ดังกล่าว ได้ทำการระบุเป็นโครงสร้างที่มีไอออนบวกเรียงตัวแบบสลับ โดยตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งเป็นโครงสร้างร่วม แสดงดังตารางที่ 4.1

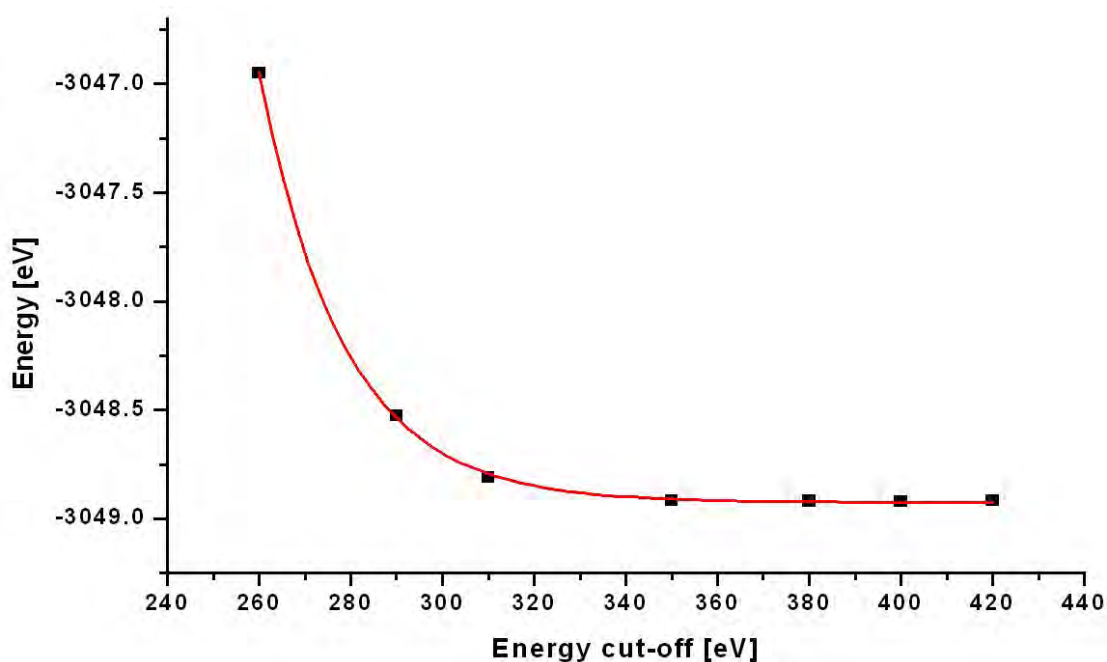
ตารางที่ 4.1 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์

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

ถึงแม้โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะมีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น แต่ก็ไม่ได้ทำให้ส่งผลกับการศึกษาโครงสร้างของ AgInTe_2 ที่ความดันสูงแต่อย่างใด ซึ่งจะแสดงให้เห็นในหัวข้อ 4.1.2 ต่อไป ทั้งนี้โครงสร้างร่วมดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยของแรนจ์และคณะ (K.J Range, *et al*) [30] ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งเขาพบว่าเกิดโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างอุปเสถียร (metastable structure) ขึ้นในกระบวนการลดความดันและลดอุณหภูมิสู่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

4.1.1.2 ผลการคำนวณด้วย DFT

ในการคำนวณโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ด้วย DFT ได้ทำการคำนวณหาพลังงานคัทออฟ (Energy cut-off) ซึ่งเป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงจำนวนของฟังก์ชันคลื่นหรือทรัพยากรที่ใช้ในการคำนวณ โดยใช้เทคนิคการลู่เข้าของพลังงาน (Energy convergence technique) ซึ่งพิจารณาสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.615 \text{ \AA}$ ที่ได้จากการทดลองโดยใช้ฟังก์ชัน GGA-PBE และศักย์เทียมแบบอูลตราซอฟท์ ดังแสดงในภาพที่ 4.3



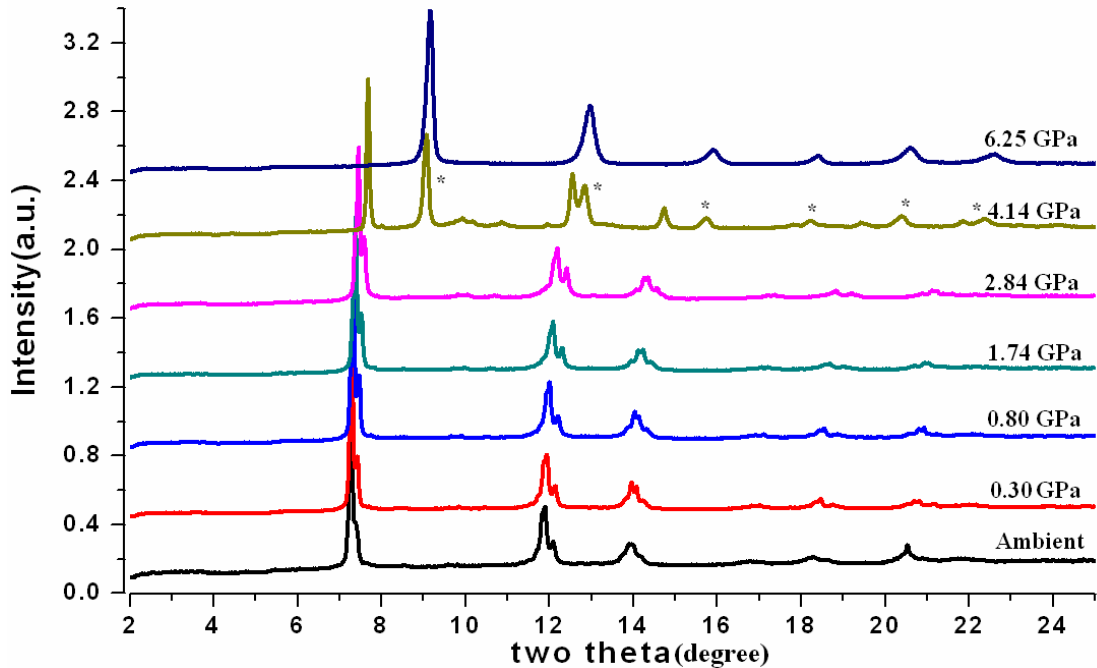
ภาพที่ 4.3 กราฟผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานในสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานคัทออฟกับพลังงานรวม

จากภาพที่ 4.3 พบว่า ที่พลังงานคัทออฟที่เท่ากับ 350 eV พลังงานรวมเริ่มลู่เข้าหาค่า -3048.91 eV/molecule ดังนั้นจึงสามารถมั่นใจได้ว่าการเลือกใช้ค่าพลังงานคัทออฟที่เท่ากับ 400 eV จะทำให้ได้ผลการคำนวณที่น่าเชื่อถือ

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ และตำแหน่งอะตอมที่ความดันบรรยากาศ ใช้การคำนวณแบบจีโอเมทรีออปทิโมเซชัน ซึ่งในการคำนวณนี้ยอมให้มีการเปลี่ยนแปลงได้ทั้งค่าตำแหน่งอะตอมและค่าคงที่แลตทิซ โดยเริ่มจากโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396$ Å และ $c = 12.615$ Å มีค่าพารามิเตอร์ภายใน $u = 0.24$ และ $\eta = 1.97$ ซึ่งผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่ได้จะมีค่าคงที่แลตทิซยืดออกเป็น $a = 6.497$ Å และ $c = 12.821$ Å แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงของค่าพารามิเตอร์ภายในซึ่งบ่งบอกตำแหน่งของอะตอม

4.1.2 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสาร AgInTe_2

4.1.2.1 ผลการทดลองจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม

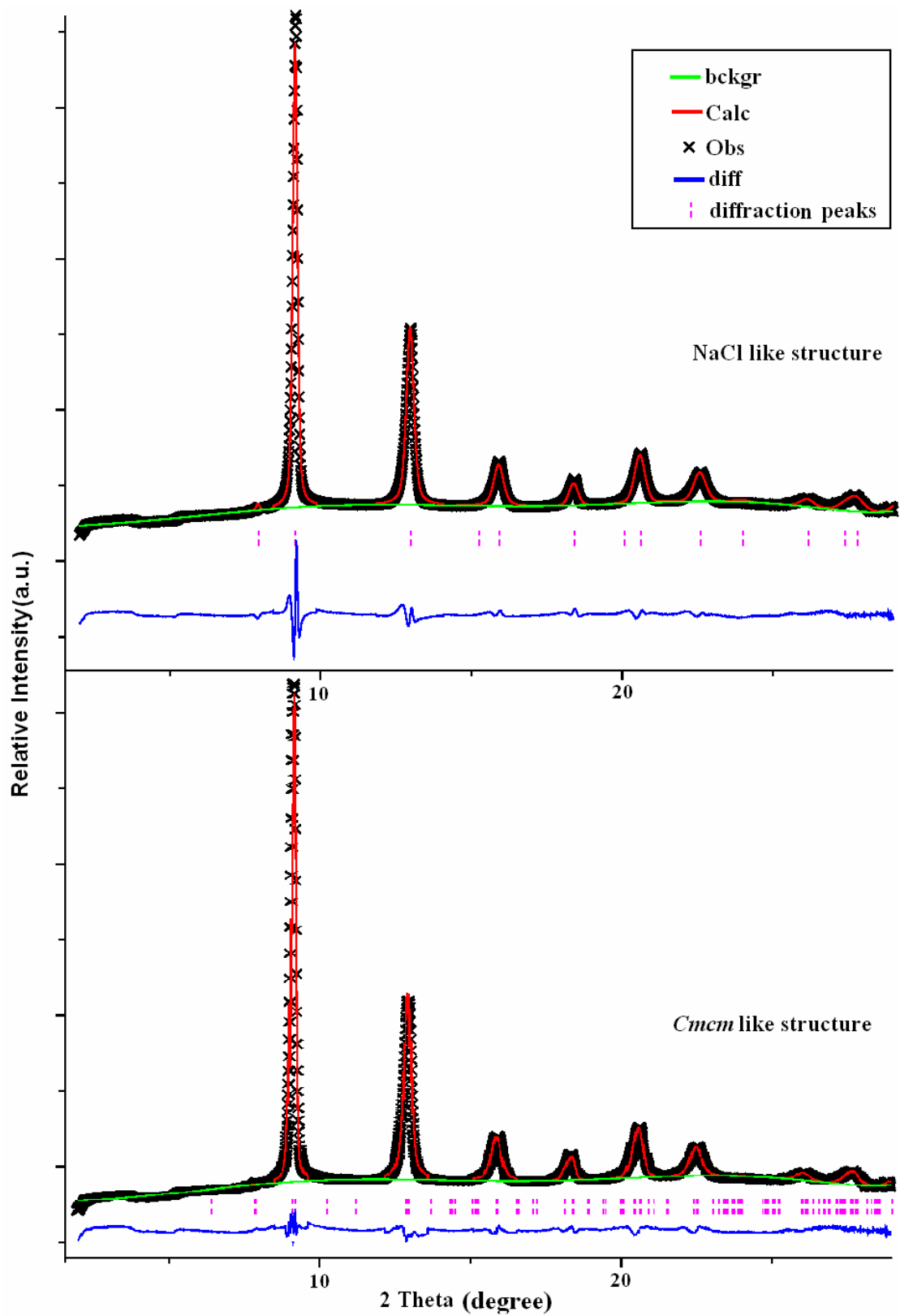


ภาพที่ 4.4 โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศถึงความดัน 6.25 GPa

จากภาพที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่า จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 2.84 GPa โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกยอดจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีมุมของแบร์ริกต์มากขึ้น ซึ่งหมายความว่าในช่วงดังกล่าวสาร AgInTe_2 ยังมีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์และโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างร่วม แต่โครงสร้างทั้งสองมีค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเทียบกับการเพิ่มความดัน

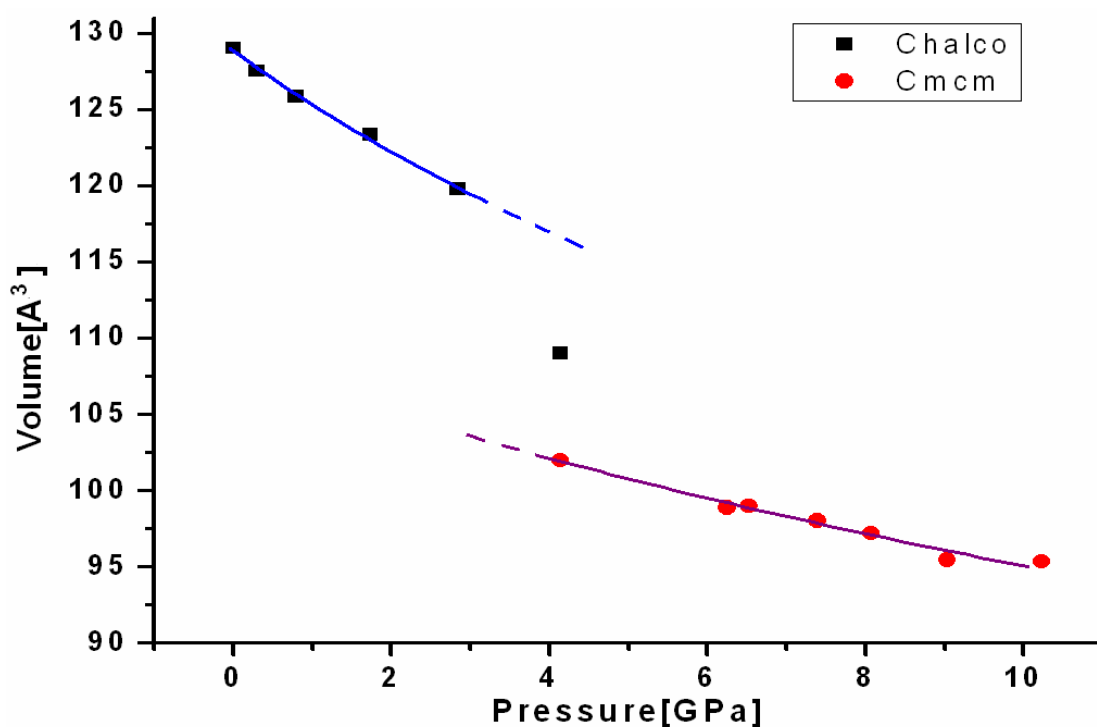
ที่ความดัน 4.14 GPa พบว่าโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ไม่ปรากฏในโพรไฟล์และมียอดใหม่เกิดขึ้นที่มุมของแบร์ริกต์ ประมาณ 7.9° , 9° , 13° , 16° , 18.3° , 20° และ 22° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) และเมื่อพิจารณาโพรไฟล์ที่ความดัน 6.20 GPa พบว่ายอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไม่ปรากฏในโพรไฟล์ เหลือเพียงยอดใหม่ที่กล่าวไว้ในข้างต้น ทำให้สามารถสรุปได้ว่าทั้งโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์และโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบใหม่ ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (*) ที่ความดันประมาณ 3 - 4 GPa โดยที่โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบใหม่สมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 4.14 GPa และโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบใหม่สมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

จากการคำนวณระบุโครงสร้างด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้โปรไฟล์จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ที่ความดัน 6.25 GPa พบว่าทุกยอดในโปรไฟล์สอดคล้องกับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.827 \text{ \AA}$ และยังคงสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 จะเปลี่ยนโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ที่มีจัดเรียงตำแหน่งของไอออนบวกแบบสลับ ทั้งนี้จากการพิจารณาความสมมาตรที่เกิดขึ้นในยอดจากผลการทดลองซึ่งแสดงดังภาพที่ 4.5 พบว่าทุกยอดมีสมมาตรเกิดขึ้นและมีฟูลล์ วิดท์ ฮาล์ฟ แมกซิมัม (Full Width Half Maximum, FWHM) ค่อนข้างมาก ทำให้พิจารณาได้ว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยที่โครงสร้างที่เป็นไปได้ต้องเป็นโครงสร้างที่มีรูปทรงทางเรขาคณิตใกล้เคียงกับโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ซึ่งในที่นี้ก็คือโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ โดยที่มีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.75$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.25$



ภาพที่ 4.5 โพรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์ด้วยโครงสร้างแบบคล้าย NaCl (บน) และโครงสร้างแบบ *Cmcm* (ล่าง)

จากภาพที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยภาพที่ 4.5 (บน) เป็นการปรับโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น 5.870 \AA โดยมีค่า $R_{wp} = 4.37 \%$ และค่า $R_p = 3.14 \%$ ส่วนภาพที่ 4.5 (ล่าง) เป็นการปรับโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.871 \text{ \AA}$, $b = 5.798 \text{ \AA}$ และ $c = 5.808 \text{ \AA}$ โดยผลการปรับมีค่า $R_{wp} = 3.45 \%$ และค่า $R_p = 2.62 \%$ ทั้งนี้จากการพิจารณาเปรียบเทียบค่า R_{wp} และค่า R_p รวมทั้งแถบผลต่างผลการทดลองและโครงสร้างที่จำลองขึ้นเพื่อปรับตัวแปรโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ซึ่งแสดงดังเส้นสีน้ำเงินพบว่าโครงสร้างแบบ *Cmcm* สามารถปรับกับโพรไฟล์ได้ดีกว่าโครงสร้างแบบคล้าย NaCl เพราะจากค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่ $a \neq b \neq c$ ทำให้ทุกยอดที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร์ริกต์ต่างกันเล็กน้อย ทำให้มีอสมมาตรเกิดขึ้นและ FWHM ค่อนข้างมาก ทำให้โครงสร้างแบบ *Cmcm* สามารถปรับได้ดีกว่าโครงสร้างแบบคล้าย NaCl



ภาพที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร AgInTe_2 ที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์และทำการปรับข้อมูลด้วยสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สอง

จากภาพที่ 4.6 พบว่า โครงสร้างแบบชาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้

การเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์เป็นโครงสร้างแบบ *Cmcm* มีปริมาตรลดลงประมาณ 14 %

4.1.2.2 ผลการคำนวณด้วย DFT

นอกจากการพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ได้จากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมแล้ว ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ซึ่งได้ใช้พารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการคำนวณที่พิจารณาจากผลการทดลองเป็นหลัก สำหรับโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ ได้ทำการคำนวณด้วยโครงสร้างที่มีตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน ดังแสดงในตาราง 4.2

ตารางที่ 4.2 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe_2 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างที่มีหมู่สมมาตร $I\bar{4}2d$

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

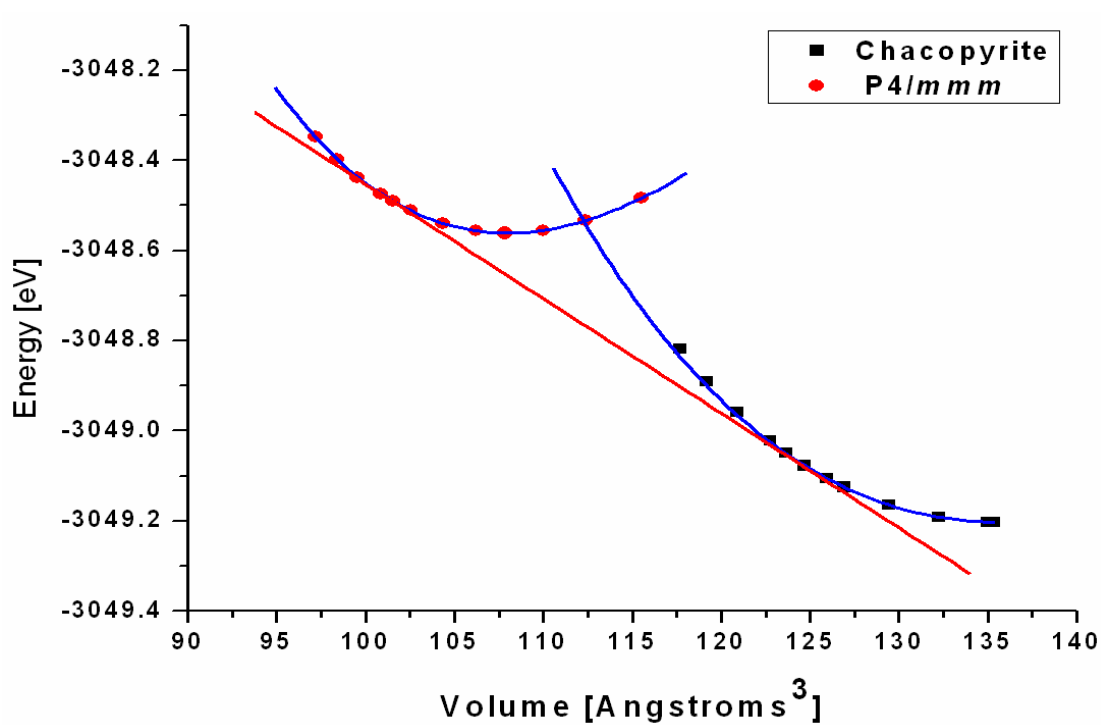
แต่สำหรับโครงสร้างที่ความดันสูง ที่ข้อมูลจากผลการทดลองระบุว่าโครงสร้างที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างที่มีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับ ดังนั้นทำให้มีการพิจารณาสร้างแบบจำลองขึ้นมาและทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อสนับสนุนผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในการเกิดโครงสร้างดังกล่าว โดยการคำนวณโครงสร้างดังกล่าวได้คำนวณเปรียบเทียบกับวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1 การคำนวณด้วยวิธีจีโอเมตรีออบทีไมเซชัน ซึ่งโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณเป็นโครงสร้างขนาดหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยเริ่มจากการสร้างโครงสร้างแบบคล้าย NaCl จากอะตอมของ Ag และ Te จากนั้นก็เปลี่ยนโครงสร้างที่สร้างขึ้นให้เป็นโครงสร้างที่มีหมู่สมมาตรเป็น P1 แล้วแทนตำแหน่งอะตอมของ Ag ด้วยอะตอมของ In ในอัตราส่วน 1 : 1 โดยที่ตำแหน่งอะตอมดังแสดงในตารางที่ 4.3 สำหรับการคำนวณด้วยวิธีจีโอเมตรีออบทีไมเซชันในการคำนวณนี้ ยอมให้มีการเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซได้ แต่จะจำกัดค่าตำแหน่งอะตอมไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างแบบลูกบาศก์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบเทตระโกนัล ที่มีหมู่สมมาตร

เป็น $P4/mmm$ โดยที่ตำแหน่งของอะตอมยังคงจัดเรียงแบบเดียวกับตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างแบบคล้าย NaCl

ตารางที่ 4.3 ตำแหน่งอะตอมของสาร $AgInTe_2$ ที่มีโครงสร้างแบบคล้าย NaCl โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างที่มีหมู่สมมาตร P1

ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
		u	v	w
Ag	1	0.000	0.000	0.000
Ag	1	0.500	0.500	0.000
In	1	0.500	0.000	0.500
In	1	0.000	0.500	0.500
Te	1	0.500	0.500	0.500
Te	1	0.500	0.000	0.000
Te	1	0.000	0.500	0.000
Te	1	0.000	0.000	0.500

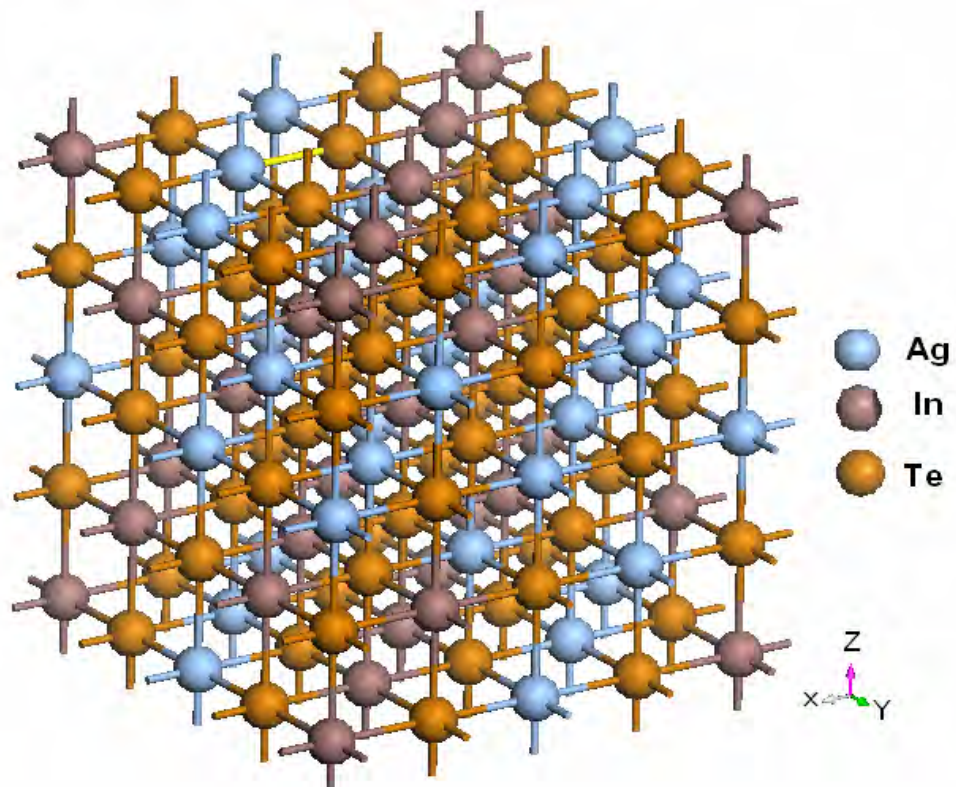


ภาพที่ 4.7 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรต์และโครงสร้างแบบเทตระโกนัล ที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P4/mmm$

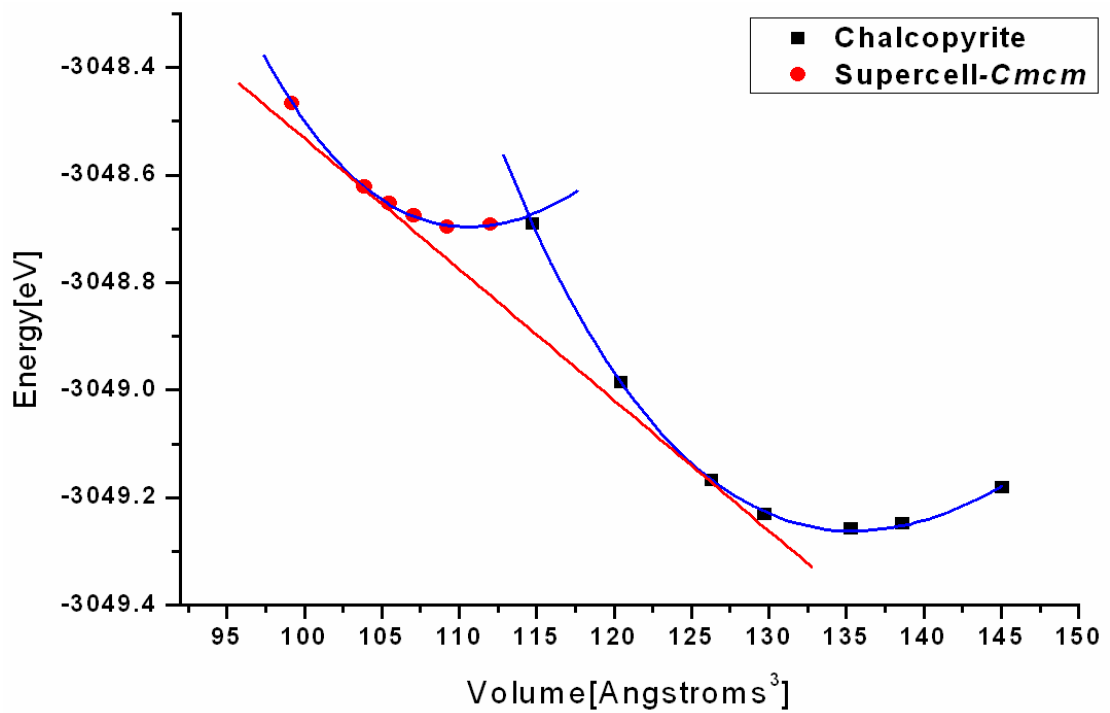
จากภาพที่ 4.7 พบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบ $P4/mmm$ โดยการพิจารณาจากเส้นตรงที่สัมผัสโครงสร้างทั้งสอง ทั้งนี้ได้ปรับความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ด้วยสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สอง ผลการคำนวณพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ $P = 4.01$ GPa มีปริมาตรลดลงประมาณ 19 % โดยที่โครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.04 Pa และโครงสร้างแบบ $P4/mmm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 51.89 GPa

แม้ว่าโครงสร้างที่ความดันสูงที่ได้จากการคำนวณนี้มีหมู่สมมาตรต่างจากผลการทดลอง แต่พบว่าตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างแบบ $P4/mmm$ นี้ มีการจัดเรียงตำแหน่งอะตอมในลักษณะเดียวกับโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ซึ่งทั้งสองโครงสร้างมีตำแหน่งอะตอมจัดเรียงแบบโครงสร้าง NaCl ทั้งนี้ ข้อแตกต่างของโครงสร้างแบบ $P4/mmm$ จากโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ก็คือในโครงสร้างแบบ $P4/mmm$ มีค่าคงที่แลตทิซ $a = b \neq c$ ในขณะที่โครงสร้างแบบ $Cmcm$ มีค่าคงที่แลตทิซ $a \neq b \neq c$ แต่อย่างไรก็ตาม จากผลการทดลองพบว่าค่าเฉลี่ยของ $c/a = 1.012$ และ $c/b = 1.011$ ซึ่งทำให้ ค่า a มีค่าใกล้เคียงกับค่า b จึงสามารถสรุปได้ว่าโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ที่ได้จากการทดลอง มีค่าใกล้เคียงกับโครงสร้างแบบ $P4/mmm$ ในการคำนวณนี้

วิธีที่ 2 การคำนวณด้วยวิธีพลังงานจุดเดียว ซึ่งโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณเป็นโครงสร้างแบบซูปเปอร์เซลล์ของ $Cmcm$ ที่มีมิติเป็น $2 \times 2 \times 2$ ดังนั้นโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณทั้งสิ้น 8 เซลล์ ซึ่งมีการสุมตำแหน่งอะตอมของ Ag และ In ในอัตราส่วน 1 : 1 ดังแสดงในภาพที่ 4.8 สำหรับการคำนวณด้วยวิธีพลังงานจุดเดียว เป็นวิธีที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงทั้งค่าคงที่แลตทิซและตำแหน่งของอะตอม ผลการคำนวณซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตรแสดงดังภาพที่ 4.9 พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ไปเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ที่ความดันประมาณ 3.80 GPa มีปริมาตรลดลงประมาณ 17 % โดยที่โครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 43.26 GPa และโครงสร้างแบบ $Cmcm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 52.87 GPa



ภาพที่ 4.8 โครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีมิติ เป็น $2 \times 2 \times 2$ และมีตำแหน่งอะตอมเหมือนกับโครงสร้างแบบคล้าย NaCl



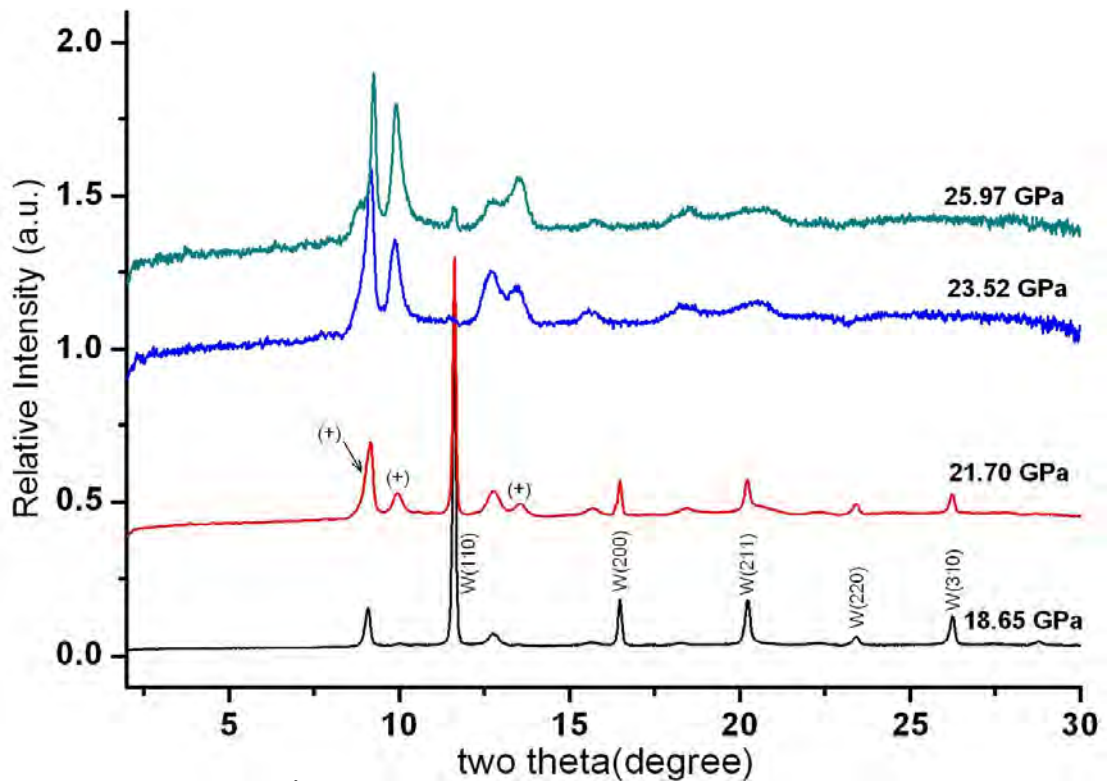
ภาพที่ 4.9 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างแบบชาลโคไพไรต์และโครงสร้างแบบซูเปอร์เซลล์ของ *Cmcm*

ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ที่ได้จากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมและการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี ได้แสดงดังตารางที่ 4.4 พบว่าทั้งการทดลองและการคำนวณด้วย DFT มีการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันในช่วงประมาณ 3 ถึง 4 GPa และโครงสร้างที่สองที่เกิดขึ้นมีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับ และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ทั้งนี้อาจสรุปได้ว่าผลการคำนวณด้วย DFT สอดคล้องและสามารถสนับสนุนผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมได้เป็นอย่างดี

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งจากผลการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี (GO : Geometry Optimization และ SPE : Single Point Energy) และผลจากการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม (ADXRD)

วิธีการ	ความดันบรรยากาศ		การเปลี่ยนโครงสร้าง		ความดันสูง	
	โครงสร้าง	B_0 (GPa)	ความดัน	ปริมาณที่ลดลง	โครงสร้าง	B_0 (GPa)
ADXRD	CH	34.01	3.0-4.0 GPa	14 %	<i>Cmcm</i>	57.51
GO	CH	38.04	4.01 GPa	19 %	<i>P4/mmm</i>	51.89
SPE	CH	43.26	3.90 GPa	17 %	<i>Cmcm</i>	52.87

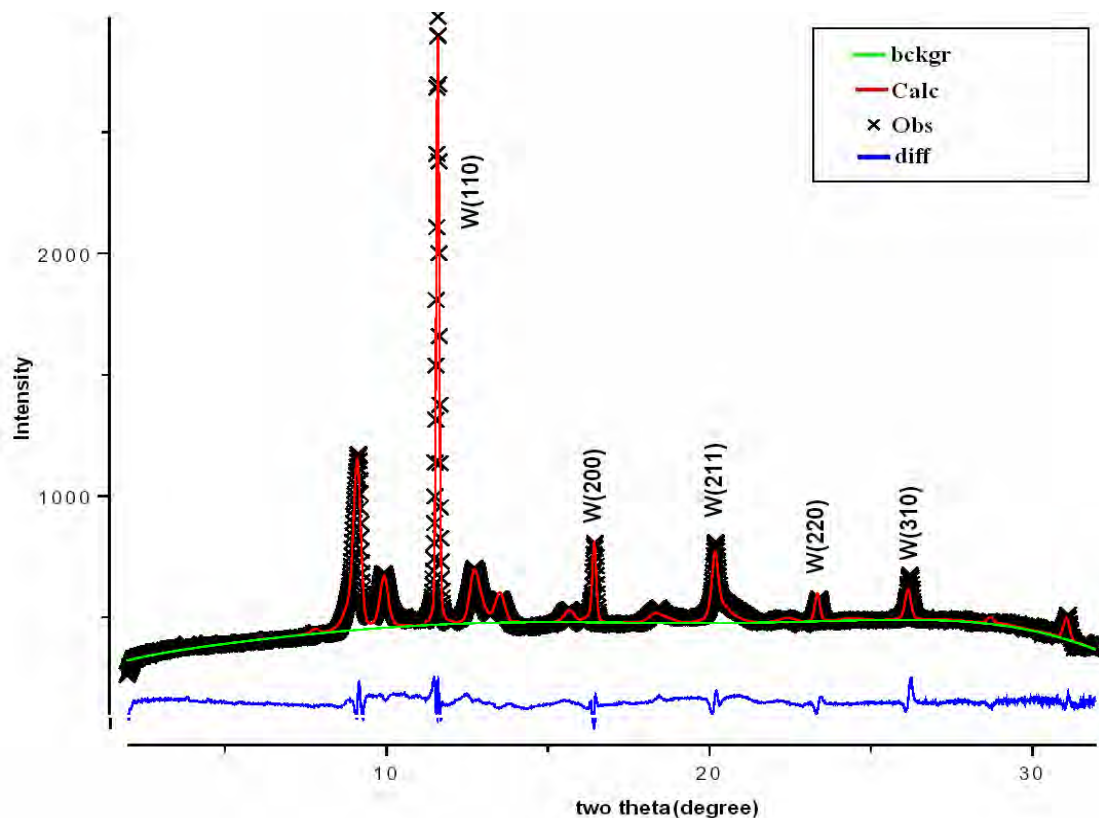
4.1.3 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองของสาร AgInTe_2



ภาพที่ 4.10 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดัน 18.65 GPa ถึงความดัน 25.97 GPa ซึ่งยอดที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ที่ความดัน 21.70 GPa เป็นยอดใหม่ที่เริ่มปรากฏขึ้น

จากภาพที่ 4.10 พบว่าที่ความดัน 18.65 GPa โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ยังเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ ที่มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น ทั้งนี้ที่ความดันดังกล่าวพบว่ามียอดของทั้งสเทินซึ่งทำหน้าที่เป็นปะเก็นในไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ โดยมีโครงสร้างแบบ CsCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 3.099 \text{ \AA}$ ร่วมมาด้วย เมื่อความดันถึง 21.70 GPa จะพบว่ามียอดใหม่เกิดขึ้นซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (+) แต่จนกระทั่งความดันถึง 25.97 GPa พบว่ายอดเดิมยังคงปรากฏร่วมกับยอดใหม่ซึ่งหมายความว่าอาจจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างเดิมเท่านั้น ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการศึกษาสารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 ภายใต้ความดันสูง ของวาราลักษณ์ แสงสุวรรณ [20] ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์เช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวพบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง สารกึ่งตัวนำ CuInSe_2 เปลี่ยนจากโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ไปเป็นโครงสร้างแบบ $Cmcm$ โดยการบิดของระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010]

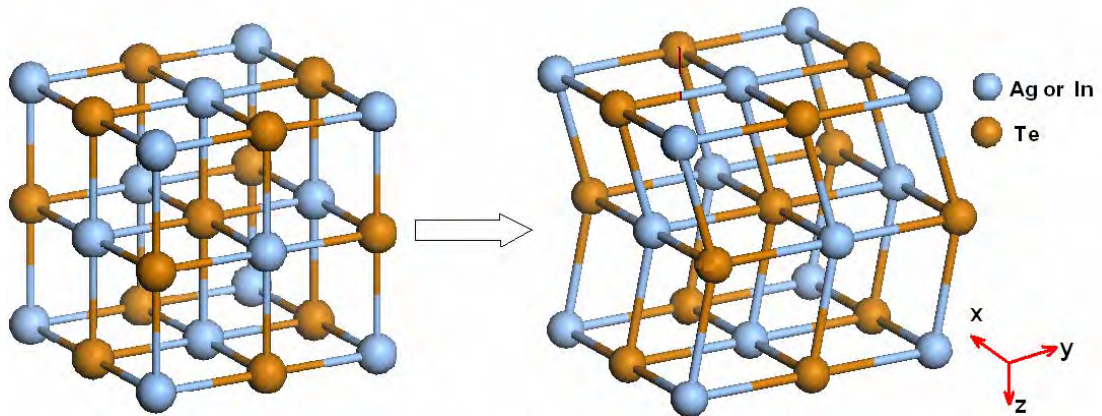
จากการระบุโครงสร้างของ AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโปรแกรม DICVOL04 พบว่าโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 5.724 \text{ \AA}$ $b = 5.621 \text{ \AA}$ และ $c = 5.548 \text{ \AA}$ สามารถระบุกับยอดในโพรไฟล์จากการทดลองได้ดี จึงทำให้มีความเป็นไปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองในสาร AgInTe_2 จะมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร CuInSe_2



ภาพที่ 4.11 โพรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ของสาร AgInTe_2 ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโครงสร้างแบบ $Cmcm$ และโครงสร้างแบบ $CsCl$ ของทั้งสแตน

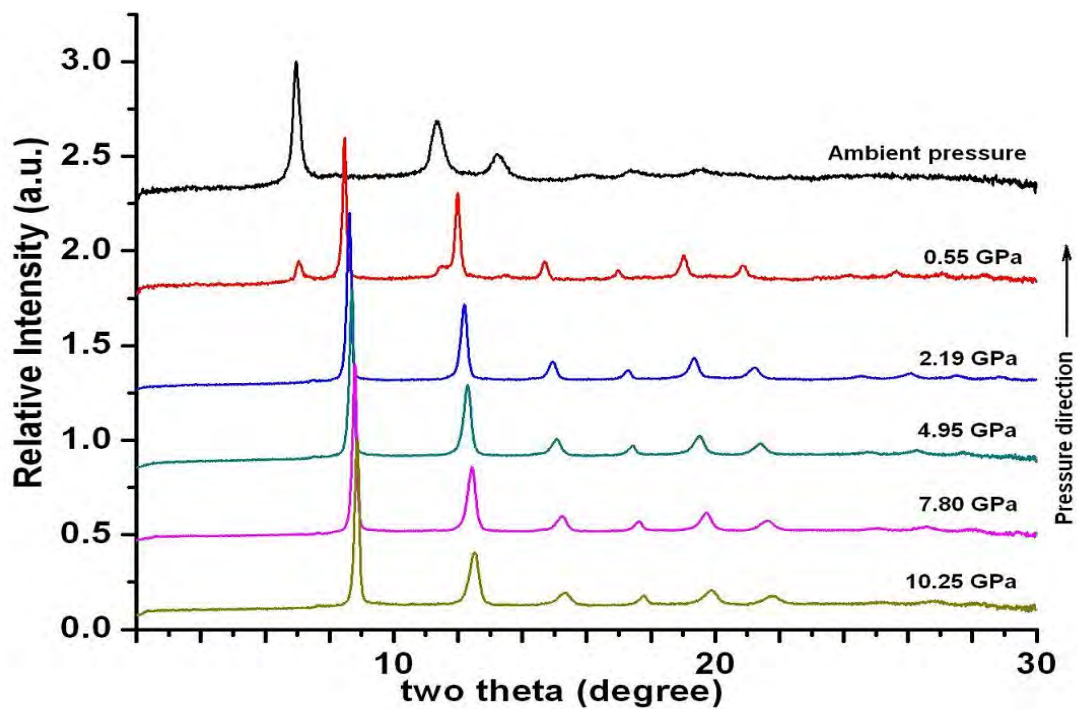
จากภาพที่ 4.11 พบว่าที่ความดัน 21.70 GPa โครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ มีค่าพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.674$ และอะตอมของ Te เป็น $v = 0.185$ และมีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.563 \text{ \AA}$, $b = 5.744 \text{ \AA}$ และ $c = 5.581 \text{ \AA}$ ร่วมกับทั้งสแตนที่มีโครงสร้างแบบ $CsCl$ สามารถปรับได้ดีกับผลการทดลอง โดยพิจารณาจากแถบผลต่างระหว่างผลการทดลองและการคำนวณที่ค่อนข้างน้อย และผลการปรับมีค่า $R_{wp} = 3.25 \%$ และค่า $R_p = 2.41 \%$ จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่

สองในสาร AgInTe_2 เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa โดยเปลี่ยนโครงสร้างด้วยการบิดไปของอะตอมในระนาบ (002) ในทิศทาง [010] ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับสาร CuInSe_2 ทั้งนี้หมู่สมมาตรของสาร AgInTe_2 ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน ซึ่งบ่งบอกตำแหน่งอะตอมของสาร โดยการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองของสาร AgInTe_2 แสดงในภาพที่ 4.12



ภาพที่ 4.12 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองของสาร AgInTe_2 โดยมีการเลื่อนระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010] โดยหมู่สมมาตรยังคงเป็น $Cmcm$

4.1.4 การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



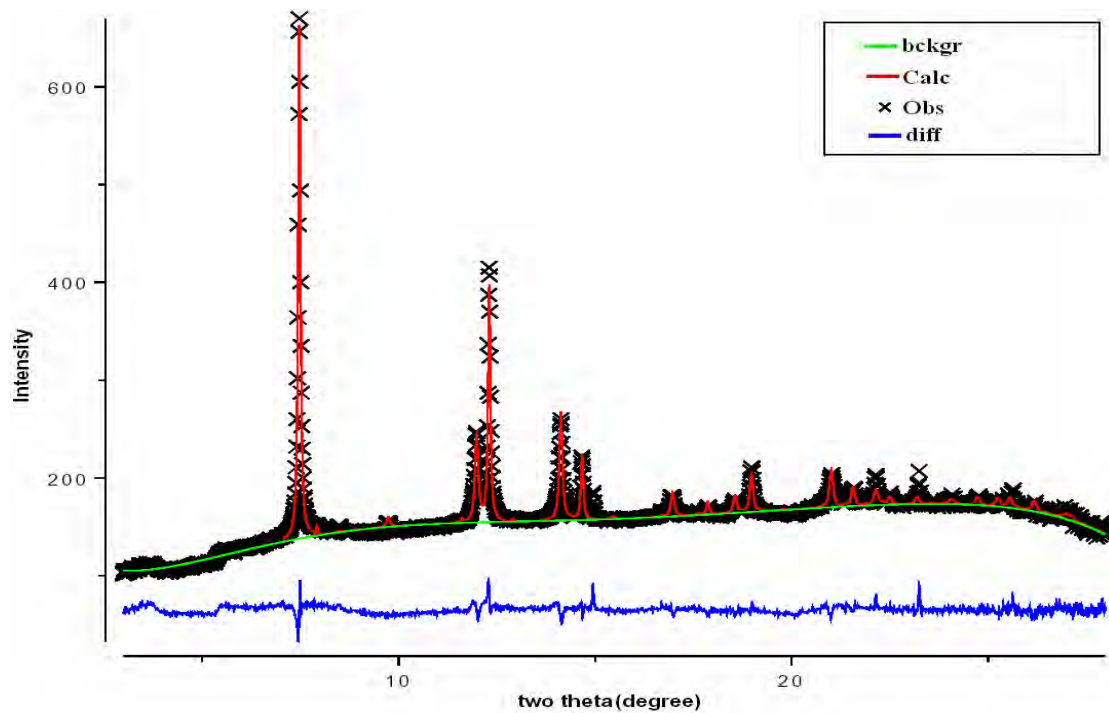
ภาพที่ 4.13 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการลดความดัน จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากภาพที่ 4.13 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีตำแหน่งอะตอมแบบคล้าย NaCl ยังคงเสถียร จนกระทั่งถึงความดัน 0.55 GPa พบว่าเริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบ *Cmcm* กลับไปเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.441 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ในกระบวนการลดความดันมีค่าแตกต่างจากกระบวนการเพิ่มความดัน

จากกระบวนการเพิ่มความดันในหัวข้อ 4.1.1 ที่พบว่าโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ มีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น โดยระบุว่าเป็นโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่าโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์สามารถเป็นโครงสร้างอุปเสถียรได้ที่ความดันบรรยากาศ ไม่ได้เกิดจากความไม่บริสุทธิ์ตัวอย่างสาร AgInTe_2 แต่อย่างไรก็ตาม การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งนี้หนึ่งและกระบวนการลดความดันสามารถยืนยันได้ว่า ยอดที่ปรากฏเป็นยอดของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จริง เพราะในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งนี้พบว่าทั้งโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์และโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างแบบ *Cmcm* และในกระบวนการลดความดันพบว่าเมื่อลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศแล้ว โครงสร้างที่ปรากฏขึ้นที่ความดันบรรยากาศมีเพียงโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์เท่านั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าสาร AgInTe_2 ที่นำมาทำการทดลองเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์ ทั้งนี้โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดจากกระบวนการปลูกผลึก

4.2 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2

4.2.1 โครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ที่ความดันบรรยากาศ



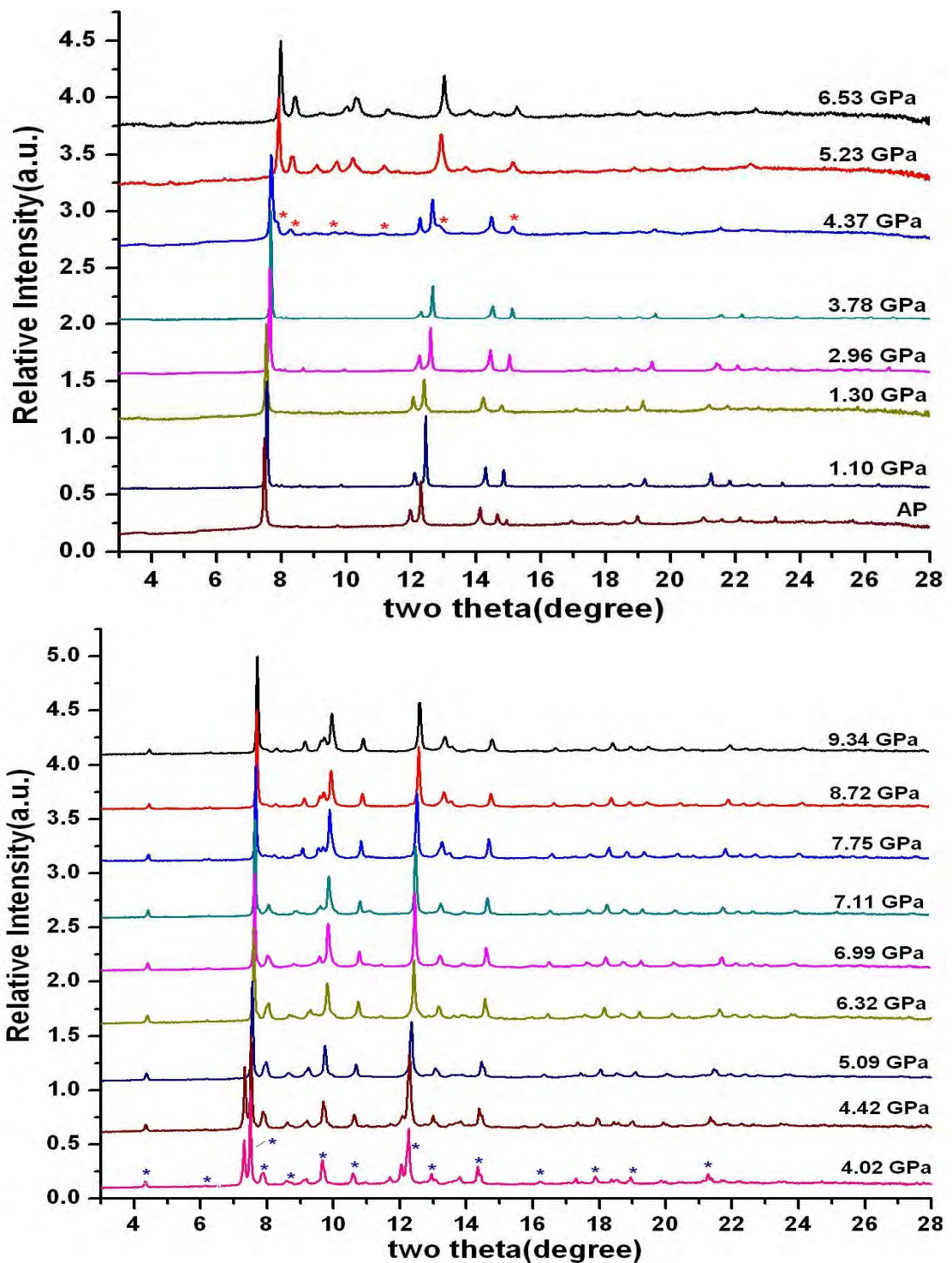
ภาพที่ 4.14 การปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

การปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของรีทเวลด์ในสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 แสดงดังภาพที่ 4.16 พบว่าสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ที่ความดันบรรยากาศมีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.313 \text{ \AA}$ และ $c = 11.994 \text{ \AA}$ ทั้งนี้มีค่า $u = 0.27$ และ $\eta = 1.98$ โดยผลการปรับมีค่า $R_{wp} = 2.34 \%$ และค่า $R_p = 1.77 \%$

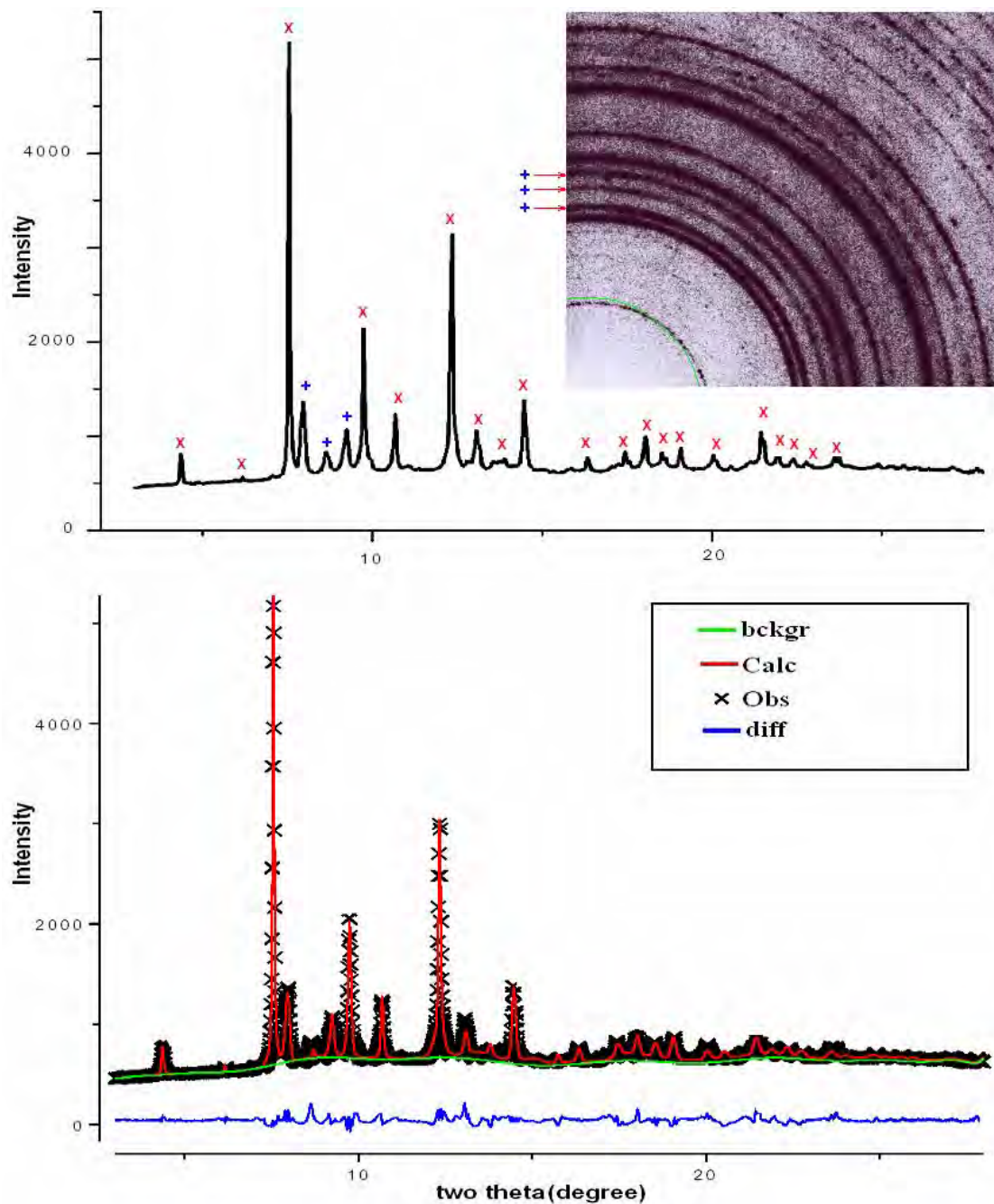
4.2.2 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสาร AgGaTe_2

จากภาพที่ 4.15 (บน) พบว่าโพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยสังเกตได้จากยอดใหม่ที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (*) เกิดขึ้นที่ความดัน 4.37 GPa แต่เมื่อเราพิจารณาภาพที่ 4.15 (ล่าง) พบว่ายอดใหม่เดียวกัน ปรากฏขึ้นที่ความดัน 4.02 GPa ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันประมาณ 4.02 GPa และยอดของโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์หายไปที่ความดันประมาณ 5.09 GPa ซึ่งความดัน

ดังกล่าวเป็นความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างใหม่โดยสมบูรณ์



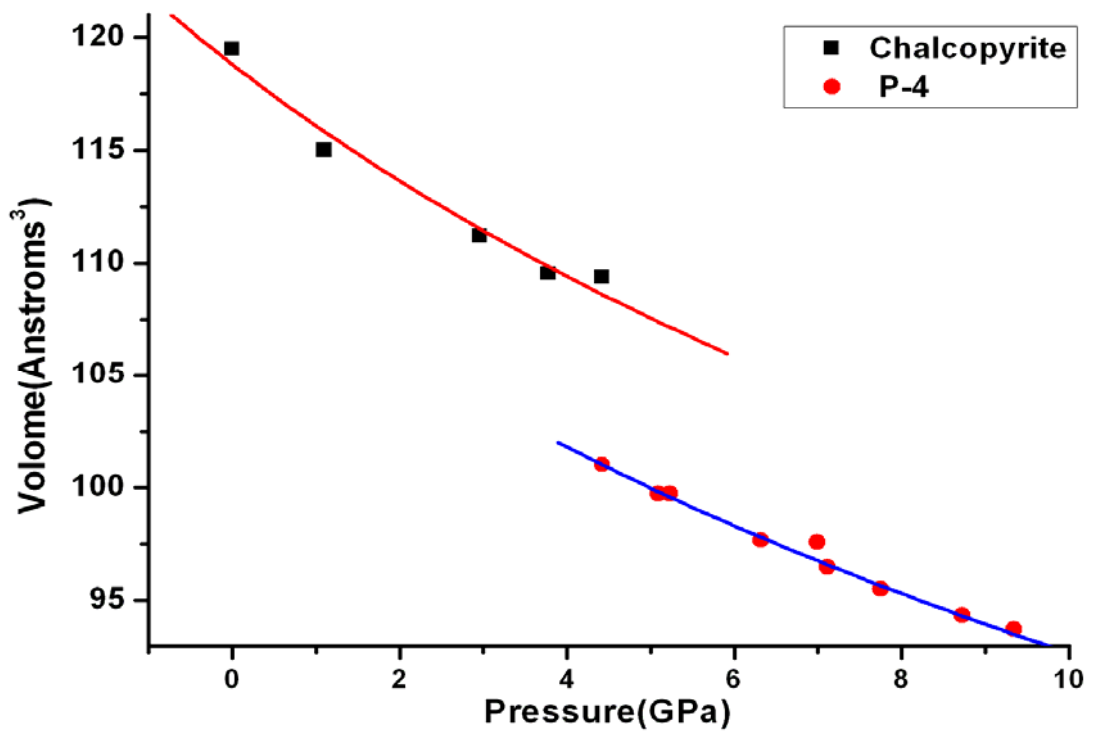
ภาพที่ 4.15 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2 ที่ความดันต่าง ๆ ด้วยการใช้อัตราการเลี้ยวเบนความยาวคลื่น 0.46540 \AA (บน) และความยาวคลื่น 0.44397 \AA (ล่าง) โดยที่เครื่องหมาย (*) ระบุยอดใหม่ที่เริ่มปรากฏขึ้น



ภาพที่ 4.16 โพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgGaTe_2 ที่ความดัน 5.09 GPa โดยระบุเครื่องหมายโครงสร้างร่วมที่เกิดขึ้น โดยที่เครื่องหมาย (x) และ (+) ระบุถึงสองโครงสร้างที่ความดันสูง (บน) และทำการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่ยอดที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) ปรับด้วยโครงสร้างแบบ $P\bar{4}$ และยอดที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ปรับด้วยโครงสร้างแบบ $Cmcm$ (ล่าง)

จากการพิจารณาโพรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในภาพที่ 4.16 (บน) ที่ความดัน 5.09 GPa พบว่าโครงสร้างใหม่ที่เกิดขึ้นมีทั้งหมด 2 โครงสร้าง ซึ่งระบุโดยเครื่องหมาย (x) และ (+) ทั้งนี้ในการแยกโครงสร้างร่วมได้พิจารณาจากรูปแบบของยอดที่เกิดการเลี้ยวเบน พบว่ารูปแบบของการเลี้ยวเบนของยอดที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) มีความไม่สม่ำเสมอเกิดขึ้น ซึ่งแตกต่างจากยอดที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) นอกจากนี้ยังสามารถพิจารณาจากโพรไฟล์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีการเปรียบเทียบกันระหว่างโพรไฟล์ที่เกิดจากความดันในแต่ละค่า ซึ่งได้แสดงไว้แล้วในภาพที่ 4.15 (ล่าง) นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของโมริและคณะ (Y. Mori, *et al*) [6] ซึ่งได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูง ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.16 (ล่าง) พบว่าโครงสร้างที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) เป็นโครงสร้างแบบเทตระโกนอลที่มีหมู่สมมาตรเป็น $P\bar{4}$ มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.833 \text{ \AA}$ และ $c = 5.862 \text{ \AA}$ โดยมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ นอกจากนี้โครงสร้างร่วมที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ซึ่งมียอดที่เด่นชัดค่อนข้างน้อย จึงระบุโครงสร้างได้ค่อนข้างยาก แต่ทั้งนี้โครงสร้างดังกล่าวก็สามารถปรับได้ดีกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 5.512 \text{ \AA}$ $b = 5.738 \text{ \AA}$ และ $c = 6.371 \text{ \AA}$ มีค่าพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ Ga เป็น $v = 0.63$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.12$ โดยผลการปรับมีค่า $R_{wp} = 4.01 \%$ และค่า $R_p = 2.82 \%$ ดังแสดงในภาพที่ 4.16 (ล่าง)

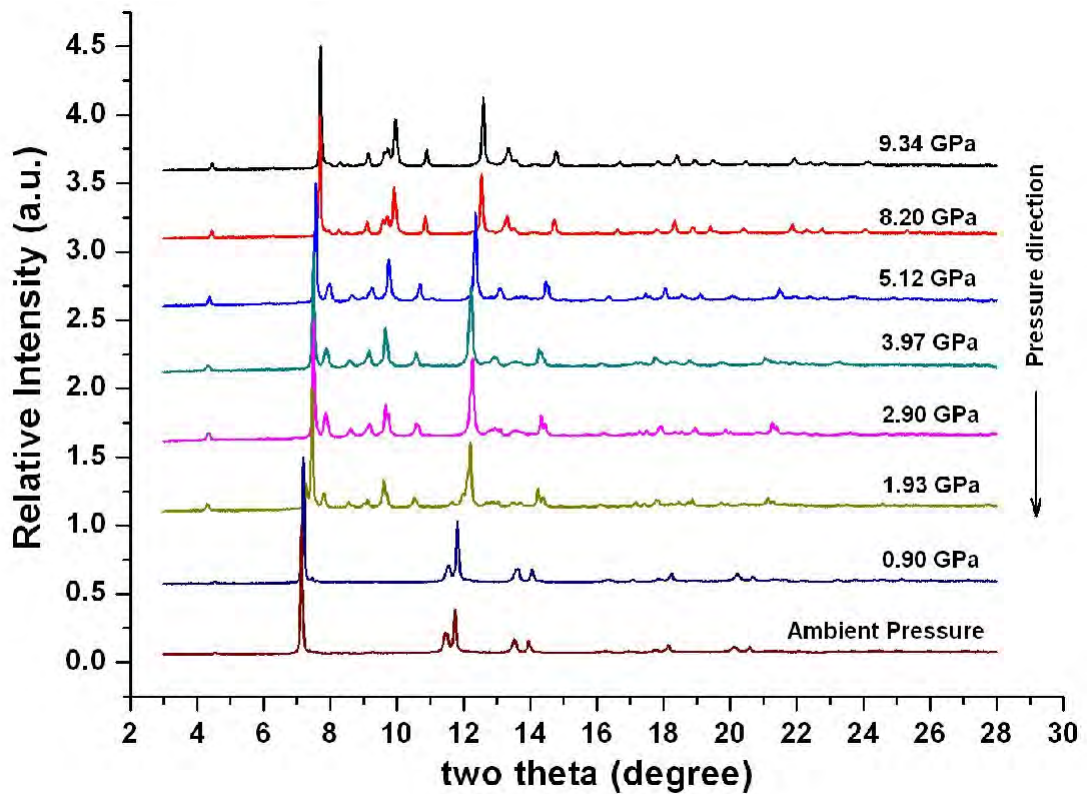
ทั้งนี้มีการเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างร่วม $Cmcm$ ไปเป็นโครงสร้างร่วมที่สองที่ความดันประมาณ 6.99 GPa และเปลี่ยนโครงสร้างสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 7.75 GPa ซึ่งโครงสร้างร่วมที่สองดังกล่าวมียอดเกิดขึ้นค่อนข้างน้อยเช่นกัน จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ชัดเจน



ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร AgGaTe_2 ที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์และทำการปรับข้อมูลด้วยสมการสถานะของเบริช-เมอร์นาแกน ลำดับที่สอง

จากภาพที่ 4.17 พบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างแบบ $\bar{P}4$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์เป็นโครงสร้างแบบ $\bar{P}4$ และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 %

4.2.3 การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



ภาพที่ 4.18 โพรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของ AgGaTe_2 ในกระบวนการลดความดันจากความดัน 9.34 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

จากภาพที่ 4.18 พบว่าโครงสร้างแบบ $P\bar{4}$ โครงสร้างร่วมยังคงเสถียร จนกระทั่งถึงความดัน 1.93 GPa พบว่าเริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบ $P\bar{4}$ และโครงสร้างร่วมกลับไปเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ โดยการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์สมบูรณ์ที่ความดัน 0.90 GPa ที่ความดันบรรยากาศโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์มีค่าคงที่แลตทิซเป็น $a = 6.286 \text{ \AA}$ และ $c = 12.032 \text{ \AA}$ ทั้งนี้ ทั้งความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ในกระบวนการลดความดันมีค่าแตกต่างกับโครงสร้างในกระบวนการเพิ่มความดัน เช่นเดียวกับกรณีสาร AgInTe_2

บทที่ 5

สรุปผลและอภิปรายผลการวิจัย

การศึกษาศรกึ่งตัวนำ AgInTe_2 และ AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จากแหล่งกำเนิดซินโครตรอน โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้รังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น 0.46540 \AA และ 0.44397 \AA โดยใช้ไดมอนด์ แอนวิล เซลล์ เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันทำได้โดยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม ซึ่งมีความยาวคลื่นจากการเกิดฟลูออเรสเซนซ์สัมพันธ์กับความดัน และใช้ฮีเมจเพลดเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งในสาร AgInTe_2 ได้ทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง ซึ่งสามารถแยกสรุปผลและวิจารณ์ผลการวิจัยได้ดังนี้

5.1 สารกึ่งตัวนำ AgInTe_2

การศึกษาศรกึ่งตัวนำ AgInTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าที่ความดันบรรยากาศ AgInTe_2 มีโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.396 \text{ \AA}$ และ $c = 12.515 \text{ \AA}$ มีค่า $u = 0.24 \text{ \AA}$ และ $\eta = 1.97$ ทั้งนี้พบว่ามีโครงสร้างร่วมเป็นโครงสร้างแบบซิงค์เบลนที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.262 \text{ \AA}$ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของแรงจและคณะ [30] เมื่อทำการเพิ่มความดันจนถึง 4.14 GPa พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ มีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.75$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.25$ ซึ่งพารามิเตอร์ภายในดังกล่าวทำให้โครงสร้างแบบ $Cmcm$ มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างแบบคล้าย NaCl ทั้งนี้เนื่องจากผลการทดลองในช่วงการเพิ่มความดันไม่สามารถระบุความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ชัดเจน จึงอาจสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเริ่มเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ $3 - 4 \text{ GPa}$ และในการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ พบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างแบบ $Cmcm$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้มีปริมาตรลดลง 14% และการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa

ในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ได้ทำการศึกษากการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการคำนวณด้วย DFT ในสาร AgInTe_2 ด้วยวิธีการคำนวณและการจำลองโครงสร้างที่ความดันสูงที่แตกต่างกัน ได้เป็น 2 วิธี ดังนี้

1. การคำนวณด้วยวิธีจีโอเมทรีออบทีไมเซชัน
2. การคำนวณด้วยวิธีพลังงานจุดเดียว

โดย 2 วิธีดังกล่าวใช้ศักย์เทียมแบบอุลตราซอฟท์และฟังก์ชัน GGA- PBA โดยผลการคำนวณทั้งสองวิธีได้แสดงในตารางที่ 5.1

ตารางที่ 5.1 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี

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

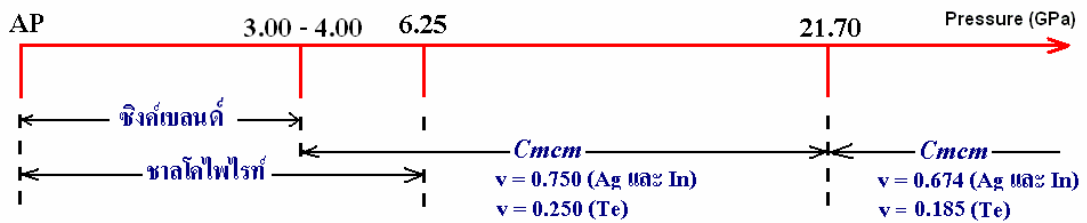
วิธีการ	ความดันบรรยากาศ		การเปลี่ยนโครงสร้าง		ความดันสูง	
	โครงสร้าง	B_0 (GPa)	ความดัน	ปริมาตรที่ลดลง	โครงสร้าง	B_0 (GPa)
GO	CH	38.04	4.01 GPa	19 %	$P4/mmm$	51.89
SE	CH	43.26	3.90 GPa	17 %	$Cmcm$	52.87

จากตารางที่ 5.1 พบว่าความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง มีค่าอยู่ในช่วงความดันประมาณ 3 – 4 GPa ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ทั้งนี้ ทั้งโครงสร้าง ตำแหน่งของอะตอม ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตร และปริมาตรที่ลดลงในการเปลี่ยนโครงสร้าง มีค่าใกล้เคียงและสอดคล้องกับผลการทดลองเช่นกัน จึงสรุปได้ว่าการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี สามารถจำลองธรรมชาติของการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร $AgInTe_2$ ภายใต้ความดันสูงได้ โดยเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างที่มีค่า $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ โดยมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างแบบคล้าย NaCl

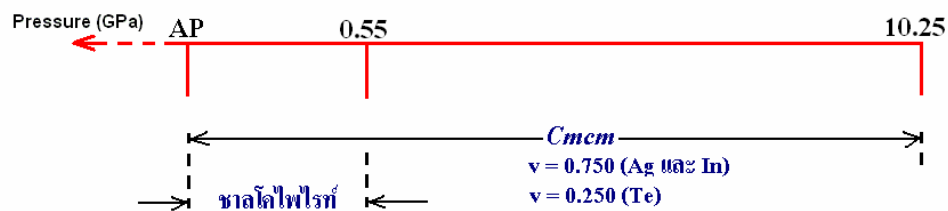
การเปลี่ยนความดันครั้งที่สองเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวไม่มีการเปลี่ยนหมู่สมมาตร แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง โครงสร้างที่มีหมู่สมมาตรเป็น $Cmcm$ มีค่าพารามิเตอร์ของอะตอม Ag และ In เป็น $v = 0.674$ และของอะตอม Te เป็น $v = 0.185$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

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

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ทั้งกระบวนการเพิ่มความดันและกระบวนการลดความดันได้แสดงในภาพที่ 5.1



5.1 (บน)



5.1 (ล่าง)

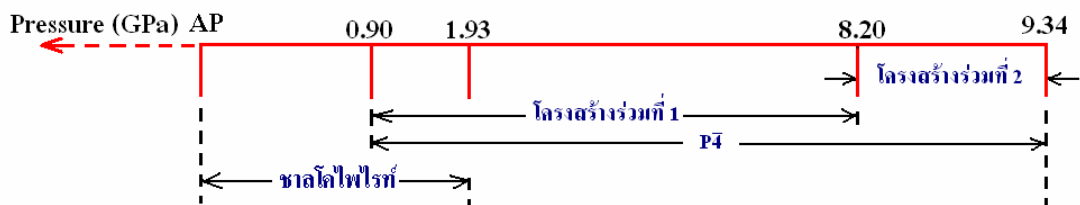
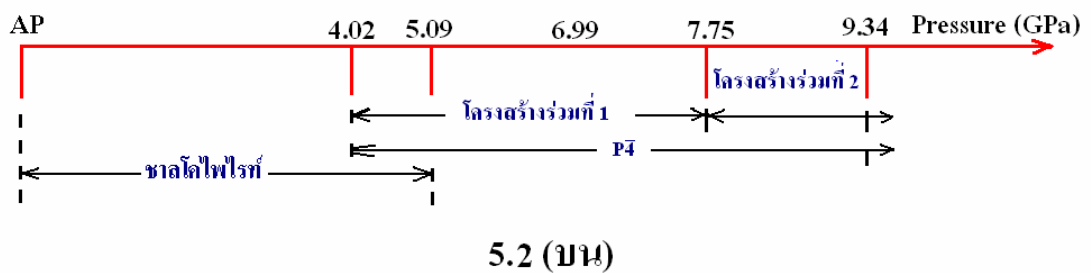
ภาพที่ 5.1 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgInTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดัน จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 26 GPa (บน) และในกระบวนการลดความดัน จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ (ล่าง)

5.1 สารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2

การศึกษาสารกึ่งตัวนำ AgGaTe_2 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าที่ความดันบรรยากาศ AgGaTe_2 มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.313 \text{ \AA}$ และ $c = 11.994 \text{ \AA}$ มีค่า $u = 0.27 \text{ \AA}$ และ $\eta = 1.98$ โดยการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งหนึ่งที่เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 4.02 GPa ซึ่งโครงสร้างที่ความดันสูงเป็นโครงสร้างแบบเททระโกนัลที่มีหมู่สมมาตร $P\bar{4}$ และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ในการเปลี่ยนโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างแบบ $P\bar{4}$ มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 % ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวยังพบว่ามีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้นด้วย ซึ่งพิจารณาได้จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของโมริและคณะ [6] ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมียอดของการเลี้ยวเบนที่ปรากฏชัดเจนค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างร่วมได้อย่างแน่นอน

นอกจากนี้ ในการศึกษาสาร AgGaTe_2 ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 1.93 GPa และที่ความดันบรรยากาศ มีค่าคงที่แลตทิซ $a = 6.286 \text{ \AA}$ และ $c = 12.032 \text{ \AA}$ ซึ่งทั้งความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซมีค่าต่างไปจากกระบวนการเพิ่มความดัน ซึ่งเป็นไปในทำนองเดียวกันกับกรณีของสาร AgInTe_2

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม ทั้งกระบวนการเพิ่มความดันและกระบวนการลดความดัน ได้แสดงในภาพที่ 5.2



ภาพที่ 5.2 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร AgGaTe_2 ในกระบวนการเพิ่มความดัน จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 9.34 GPa (บน) และในกระบวนการลดความดันจากความดัน 9.34 GPa ถึงความดันบรรยากาศ (ล่าง)

รายการอ้างอิง

- [1] W. Paszkowicz. Nuclear Instru. Physical Review B 189(2002) : 142.
- [2] R. Shukla, P. Khurana and K.K. Srivastava. J. Mater. Sci 3(1992) : 132.
- [3] T. Hama, T. Ihara, H. Sato, H. Fujisawa, M. Ohasawa, Y. Ichikawa and H. Sakai. Solar Energy Materials 23(1991) : 380.
- [4] A. K. Arora, T. Sakuntala and L. Artus. Journal of Physics and Chemistry of Solids 54(1993) : 381.
- [5] B. Tell, J.L. Shay, and H.M. Kasper. Physical Review B 9(1974) : 5203.
- [6] Y. Mori and K. Takarabe, Ternary and Multinary Compounds in the 21st Century IPAP Books 1(2001) : 175.
- [7] A. Jayaraman, P.D. Dernier, H.M. Kasper and R.G. Maines. High Temperature-High Pressure 9(1977) : 97.
- [8] K. Huang. Statistical Mechanics. 2nd ed. Singapore : John Wiley&Sons, 1987.
- [9] R. Thangavel, G. Prathiba, B. Anto Naanci, M. Rajagopalan and J. Kumar. Computational Materials Science 40(2007) : 193.
- [10] F. Birch. Physical Review B 71(1947) : 809.
- [11] B.D. Cullity, S.R. Stock. Elements of X-Rays Diffraction. 3rd ed. New Jersey : Prentice, 2001.
- [12] Image Plate. Available from : <http://www.fujifilm.com>
- [13] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. New York : Springer, 2005.
- [14] Desgreniers S. and K. Lagarec. Journal of Applied Crystallography 31(1998) : 109.
- [15] H. M. Rietveld. Journal Applied Crystallography 2(1969) : 65.
- [16] A. C. Larson and R. B. Von Dreele. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2000.
- [17] Hung-Chung Hsueh. Ph.D. Thesis. The University of Edinburgh, (1997).
- [18] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannaopoulos. Reviews of Modern Physics 64(1992) : 1045.
- [19] C.J. Cramer. Essentials of Computational Chemetry. 2nd ed. India : John Wiley&Sons, 2004.

- [20] M. Born and R. Oppenheimer. Annals of Physics 84(1927) :457.
- [21] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc. 23(1927) :542.
- [22] E. Fermi. Z. Phys., 48(1928) :73.
- [23] P. Hohenberg and W. Kohn. Physica Review B. 136(1964) : 864.
- [24] W. Khon and L.J. Sham. Physical Review A. 140(1965) : 1133.
- [25] L. Kleinman and D.M. Bylander. Physical Review Letter 48(1982) :1425.
- [26] Thiti Bovornratanaraks. Ph.D. Thesis. The University of Edinburgh, (2001).
- [27] V. Saengsuwan. M.Sc. Thesis. Chulalongkorn University, (2004).
- [28] L. Merrill and W. A. Bassett.. Review of Scientific Instrument 45(1974) : 290.
- [29] M.I. Eremets. High Pressure Experimental Method. New York : Oxford University Press, 1996.
- [30] K.J. Range, G. Engert, J. Engels, and A. Weiss. Naturforsch. b 24(1968) : 1008.

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายคมศิลป์ โคตมูล เกิดเมื่อวันที่ 29 สิงหาคม พ.ศ.2523 ภูมิลำเนาอยู่ที่จังหวัดกาฬสินธุ์ สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เกียรตินิยมอันดับสอง) สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม เมื่อปี พ.ศ. 2547 เข้าทำงานตำแหน่งครูวิชาการ สาขาวิชาฟิสิกส์ โรงเรียนมหิดลวิทยานุสรณ์ (องค์การมหาชน) จังหวัดนครปฐม เมื่อปี พ.ศ. 2547 ถึงปัจจุบัน ทั้งนี้ได้ลาเพื่อเข้าศึกษาต่อหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2549

การนำเสนองาน

- 20-22 เมษายน 2551 *K. Kotmool and T. Bovornratanaraks. Phase Transition in AgInTe_2 under High Pressure. Siam Physics Congress 2008.*
- 24-25 กันยายน 2551 *K. Kotmool, T. Bovornratanaraks, P. Jimlim, S. Vannarat, and D. Ruffolo. Density Functional Theory Calculations of Phase Transition in AgInTe_2 under High Pressure. NECTEC Annual Conference&Exhibitions 2008.*