

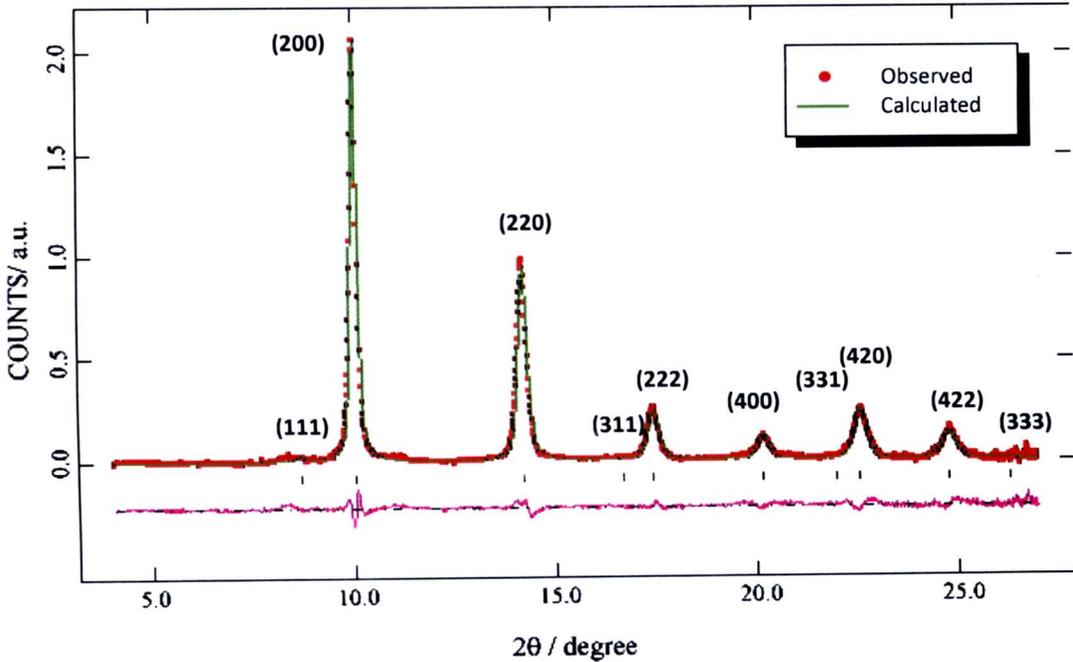
### บทที่ 3 ผลการศึกษาวิจัย

ในโครงการวิจัยนี้เสนอที่จะดำเนินงานวิจัยในวัสดุที่สนใจคือ  $\text{CuInSe}_2$   $\text{AgInTe}_2$  และ  $\text{AgGaTe}_2$  ซึ่งได้ผลเป็นที่น่าพอใจมากทั้งในส่วนของผลการศึกษาจากการทดลองและความพยายามในการใช้ทฤษฎีในการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง รวมทั้งในช่วงการทดสอบความน่าเชื่อถือของเครื่องมือที่พัฒนาขึ้นนั้นได้เลือกใช้  $\text{CeO}_2$  เป็นวัสดุทดสอบและภายหลังพบว่ามีความน่าสนใจหลายประการจนนำไปสู่การมีผลงานตีพิมพ์เพิ่มเติมจากที่ได้วางแผนไว้อีก 1 ฉบับ จึงขอเสนอผลที่ได้ในช่วงท้ายของบทนี้ด้วยโดยจะขอเสนอผลการวิจัยในวัสดุแต่ละชนิดโดยละเอียดดังนี้

#### $\text{CuInSe}_2$

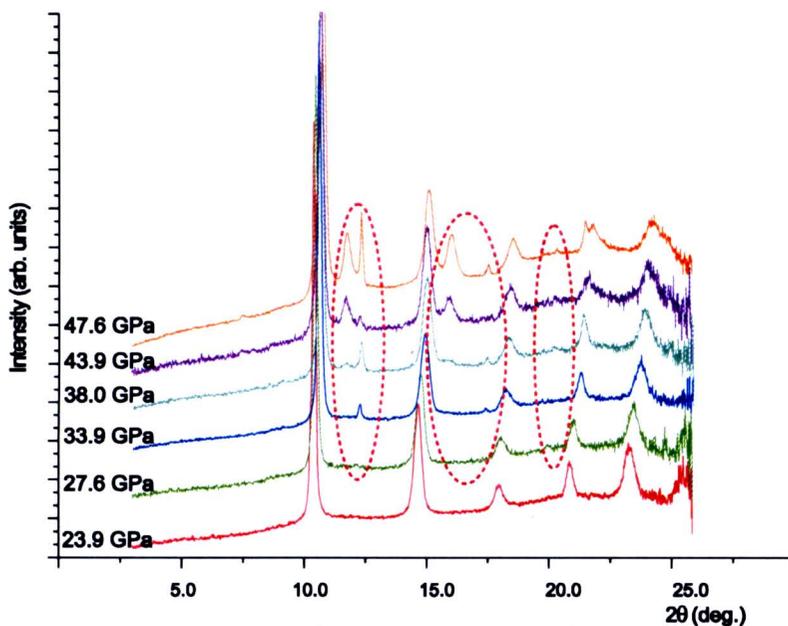
ภายหลังจากที่ผู้วิจัยได้ทำการพัฒนาเครื่องมือแล้วเสร็จและได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำในกลุ่มเทอเนอริย์โดยข้อมูลการเลี้ยวเบนที่ความดันและอุณหภูมิปกติจะถูกบันทึกเพื่อเป็นการตรวจสอบคุณภาพของตัวอย่างก่อนที่จะเริ่มทำการศึกษาที่ความดันสูง ตัวอย่างที่ได้รับการตรวจสอบว่าไม่มีการปนเปื้อนแล้วนี้จะถูกเพิ่มความดันและทำการศึกษาแถบการเลี้ยวเบนที่ค่าความดันต่าง ๆ กัน จากผลการทดสอบพบว่า  $\text{CuInSe}_2$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างแบบเตตระโกนอลที่ความดันปกติไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์คล้ายกับโครงสร้างของโซเดียมคลอไรด์ที่ความดัน 7.1 GPa เพื่อเป็นการยืนยันความถูกต้องของโครงสร้างที่ความดันสูงนี้ ในการเก็บข้อมูลจึงทำการเก็บที่ค่าความดันต่าง ๆ กันหลายค่าตลอดช่วงที่ทำการเพิ่มความดัน และข้อมูลชุดนี้ถูกนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนอย่างละเอียดเนื่องจากข้อมูลที่ได้รับการศึกษาที่ผ่านมาก่อนหน้านี้ทั้งหมดใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของผลึกผงโดยการกระจายพลังงาน ซึ่งในเทคนิคดังกล่าวมีข้อจำกัดอย่างมากในการนำข้อมูลไปใช้ในการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดกล่าวคือ ข้อมูลที่ได้จะมีความละเอียดต่ำกว่าข้อมูลที่ได้จากเทคนิคการกระจายมุมเนื่องจากข้อจำกัดด้านตัวตรวจจับที่ไม่สามารถแยกพลังงานของโฟตอนที่มาตกกระทบได้ละเอียดเท่ากับการหมุนของหัวตรวจจับแบบเชิงมุมหรือจำนวนพิกเซลของตัวตรวจจับแบบพื้นที่ซึ่งได้ถูกนำมาใช้ในการทดลองครั้งนี้ นอกจากนั้นแล้วข้อมูลจากเทคนิคดังกล่าวจะมีการปนเปื้อนของเส้นการเรืองแสงจากตัวอย่างเองและวัสดุอื่นในระบบ รวมทั้งมี escape peaks จากตัวตรวจจับเองอีกด้วย และเพื่อให้ได้ค่าพลังงานที่ละเอียดเพียงพอช่วงความกว้างของมุมที่ทำการวัดจึงจำเป็นต้องแคบมาก ๆ ทำให้แถบการเลี้ยวเบนเกิดจากผลึกผงจำนวนน้อยซึ่งส่งผลให้การประมาณของความเป็นผลึกไม่ดีโดยเฉพาะอย่างยิ่งภายใต้สภาวะความดันสูงการรบกวนจากสมบัติการดูดกลืนรังสีโดยส่วนประกอบของ DAC ก็ส่งผลให้ข้อมูลมีค่าความเข้มที่วัดได้คลาดเคลื่อนไปมากโดยสิ่งต่าง ๆ เหล่านี้สามารถพบได้ในทุก ๆ ชุดข้อมูลที่ใช้เทคนิคการกระจายพลังงาน ดังนั้นเทคนิคนี้จึงไม่เป็นที่พึงประสงค์ของการศึกษาโครงสร้างโดยละเอียด ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้เราได้ทำการใช้เทคนิคการกระจายมุมแทนเพื่อให้ได้ข้อมูลที่มีคุณภาพดีกว่าและไม่มีกรรบกวนจากเงื่อนไข

ต่างๆที่ได้กล่าวไปแล้ว โดยในขั้นแรกการศึกษาโครงสร้างที่ความดันสูงโครงสร้างแรกที่ได้มีการรายงานไว้แล้วคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 37 โดยเป็นข้อมูลที่ความดัน 8.7 GPa



รูปที่ 37 แสดงผลการวิเคราะห์ข้อมูลโดยเทคนิครีฟเลกซ์ของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 8.7 GPa เส้นจุดสีแดงแสดงข้อมูลจากการทดลอง เส้นสีเขียวแสดงข้อมูลที่ได้จากการคำนวณโดยแบบจำลองและเส้นแสดงตำแหน่งของแถบการเลี้ยวเบนถูกแสดงไว้ด้านล่างพร้อมทั้งผลต่างของการทดลองและการคำนวณ

รายละเอียดของโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างได้รับการศึกษาโดยละเอียดโดยรูปที่ 38 แสดงข้อมูลที่ได้รับการศึกษาทุกช่วงความดันตั้งแต่ก่อนเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปจนถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยสมบูรณ์



รูปที่ 38 แสดงแถบการเลี้ยวเบนของ  $\text{CuInSe}_2$  ที่ความดันต่างๆ

จากแถบการเลี้ยวเบนที่บันทึกได้ในการศึกษานี้โครงสร้างแบบลูกบาศก์ซึ่งเป็นโครงสร้างเดี่ยวภายใต้ความดันที่เคยมีการศึกษามาก่อนหน้านี้ได้รับการยืนยัน และที่ความดันสูงขึ้นกว่าที่เคยมีการศึกษาคือที่ 39 GPa เราได้ค้นพบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใหม่ ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการตรวจพบโครงสร้างนี้จากการติดตามการเปลี่ยนแปลงแถบการเลี้ยวเบนที่ความดันต่างๆ อาจทำให้กล่าวได้ว่าโครงสร้างใหม่นี้เป็นการเพี้ยนของรูปร่างจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์เดิมซึ่งปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกแบบ  $Cmcm$  ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มเทลูไรด์ที่มีการนำไปใช้งานประยุกต์อย่างกว้างขวางคือ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการศึกษาสารชนิดนี้ที่ความดันสูงถึง 53.2 GPa โดยในการศึกษาครั้งนี้เราได้ทำการยืนยันโครงสร้างที่ความดันสูงที่เคยได้รับการรายงานคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์ นอกจากนั้นแล้วเรายังได้ค้นพบโครงสร้างใหม่ที่ความดันสูงที่ยังไม่เคยมีการค้นพบมาก่อนที่ความดัน 39 GPa อีกด้วยโดยปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกส่วนรายงานผลการวิจัยกำลังอยู่ในระหว่างการส่งตีพิมพ์

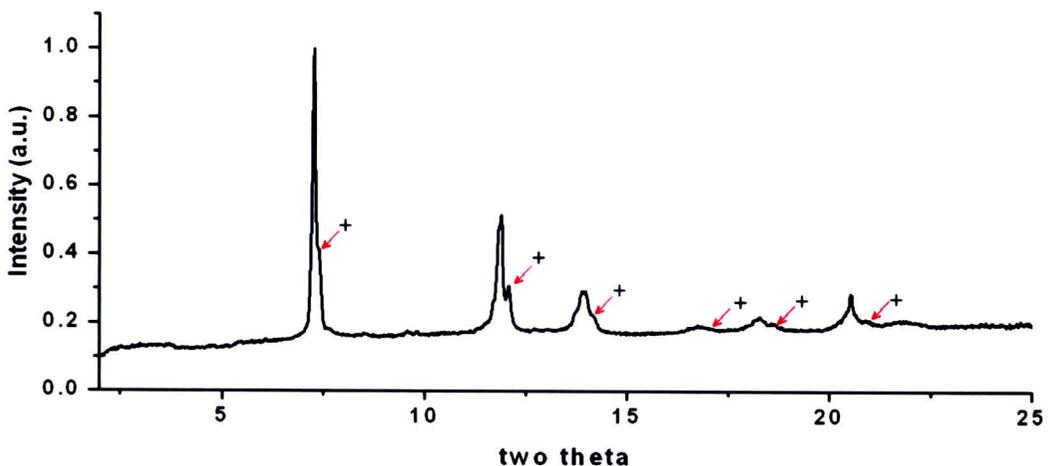
ในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  และ  $\text{AgGaTe}_2$  ภายใต้ความดันสูงในงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ การศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม และการคำนวณด้วยวิธี Density Functional Theory (DFT) เนื่องจากมีรายละเอียดที่ค้นพบมากกว่า  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งจำเป็นต้องอาศัยการคำนวณทางทฤษฎีในการอธิบายปรากฏการณ์

## AgInTe<sub>2</sub>

สำหรับสารกึ่งตัวนำ AgInTe<sub>2</sub> ถูกศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 26 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศอีกครั้ง ทั้งนี้ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง และสำหรับสารกึ่งตัวนำ AgGaTe<sub>2</sub> ศึกษาด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดัน 10 GPa และในกระบวนการลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศ ทั้งนี้ผลการทดลองและผลการคำนวณของสารกึ่งตัวนำทั้งสองได้แสดง โดยจะแยกกล่าวเป็นหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

### โครงสร้างผลึกของ AgInTe<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ

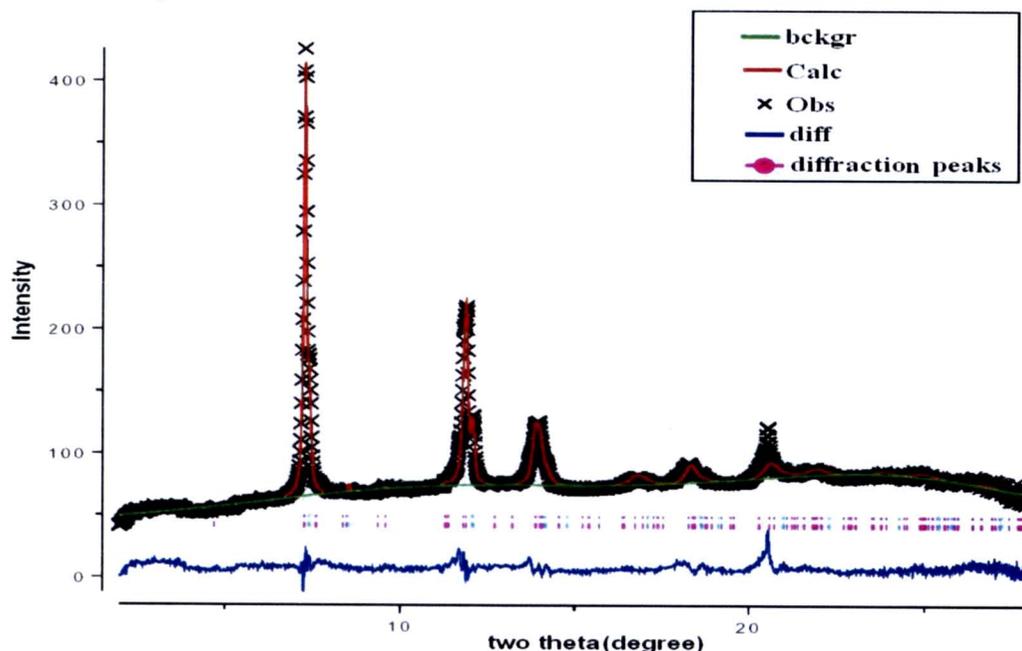
ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม



รูปที่ 39 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร็กก์ของสารกึ่งตัวนำ AgInTe<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศ ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) เป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างร่วมที่ปรากฏขึ้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าสารกึ่งตัวนำ AgInTe<sub>2</sub> มีโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ หมู่สมมาตร I4̄2d ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.406 \text{ \AA}$   $c = 12.560 \text{ \AA}$  และพารามิเตอร์ภายใน  $u = 0.25$   $\eta = 1.96$  ทั้งนี้จากรูปที่ 17 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร็กก์ จากการทดลองด้วยการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นเป็น  $0.44397 \text{ \AA}$  พบว่าโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ AgInTe<sub>2</sub> เป็นแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.396 \text{ \AA}$  และ  $c = 12.615 \text{ \AA}$  มีค่าพารามิเตอร์ภายใน  $u = 0.24$  และ  $\eta = 1.97$  ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่กล่าวในเบื้องต้น ยังไม่สามารถระบุตามโปรไฟล์ดังรูปที่ 39 ได้ครบถ้วนทุกแถบการเลี้ยวเบน ซึ่งแถบการเลี้ยวเบนดังกล่าวระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ทั้งนี้ผลจาก

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



รูปที่ 40 แถบการเลี้ยวเบนหลังการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

ตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ดังกล่าว ได้ทำการระบุเป็นโครงสร้างที่มีอะตอมบวกเรียงตัวแบบสลับ และมีตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างร่วมแสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ตำแหน่งอะตอมของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์

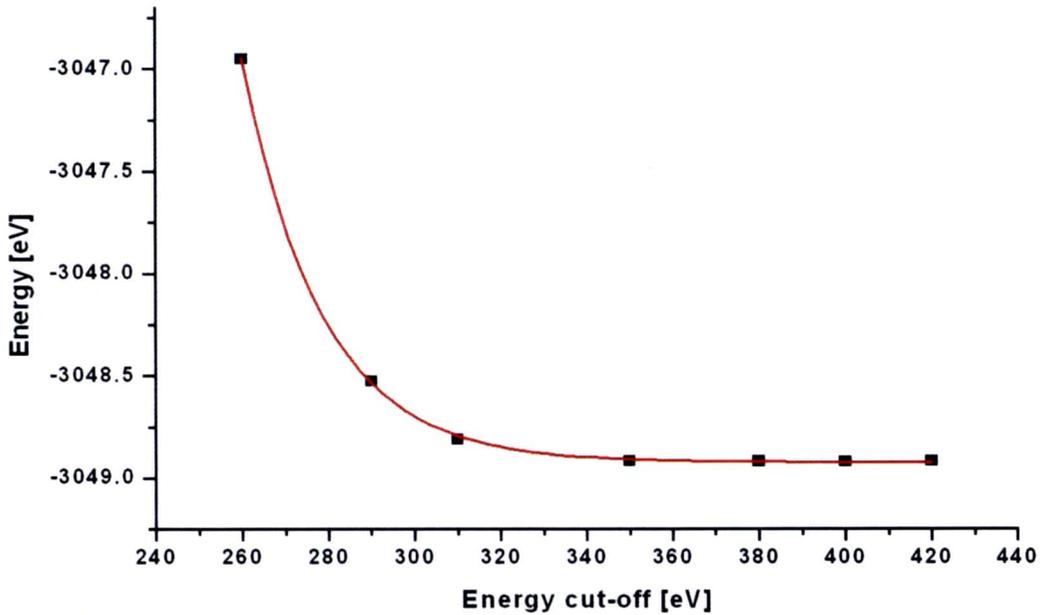
ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			occupancy
	u	v	w	
Ag	0.00	0.00	0.00	0.5
In	0.00	0.00	0.00	0.5
Te	0.25	0.25	0.25	1.0

ถึงแม้โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศของสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  จะมีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น แต่ก็ไม่ได้ทำให้ส่งผลกับการศึกษาโครงสร้างของ  $\text{AgInTe}_2$  ที่ความดันสูงแต่อย่างใด ซึ่งจะแสดงให้เห็นในหัวข้อต่อไป ทั้งนี้โครงสร้างร่วมดังกล่าวยังสอดคล้องกับงานวิจัยที่เคยมีการรายงานมาแล้วในการศึกษาสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ภายใต้ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งพบว่าเกิดโครงสร้างแบบ

ซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างกึ่งเสถียร (metastable structure) ขึ้นในกระบวนการลดความดันและลดอุณหภูมิสู่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิห้อง

### ผลการคำนวณด้วย DFT

ในการคำนวณโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ด้วย DFT ได้ทำการคำนวณหา Energy cut-off ที่เหมาะสมด้วยเทคนิคการลู่เข้าของพลังงาน (Energy convergence) โดยพิจารณาสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.396 \text{ \AA}$  และ  $c = 12.615 \text{ \AA}$  ที่ได้จากการทดลองโดยใช้ ultrasoft pseudopotential และฟังก์ชัน GGA-PBE ดังแสดงในรูปที่ 41

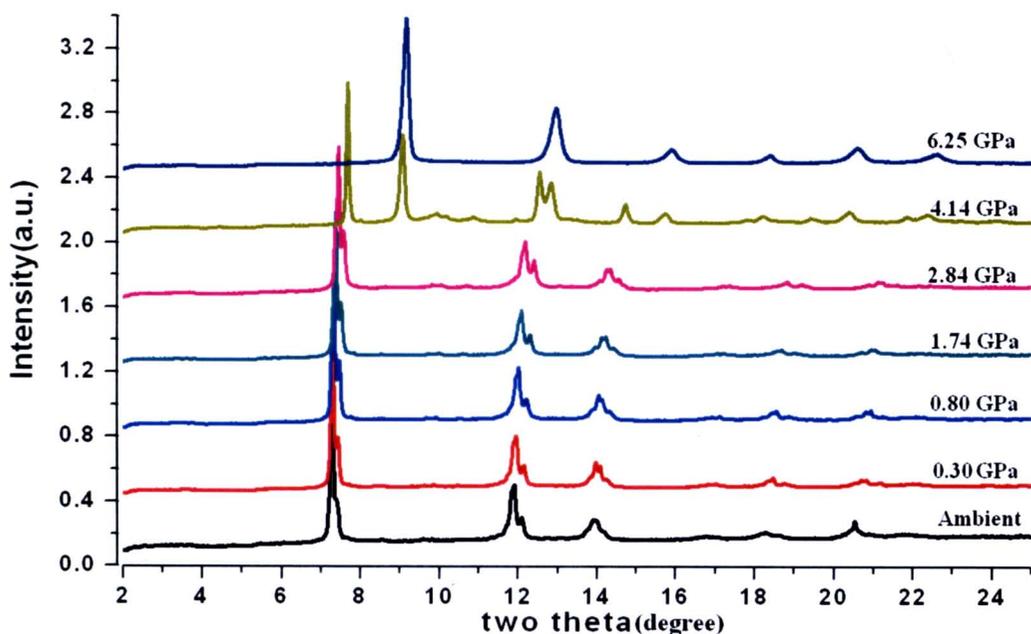


รูปที่ 41 กราฟผลการทดสอบการลู่เข้าของพลังงานในสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Energy cut-off และ พลังงานรวม

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

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

การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งในสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$   
 ผลการทดลองจากเทคนิคเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม



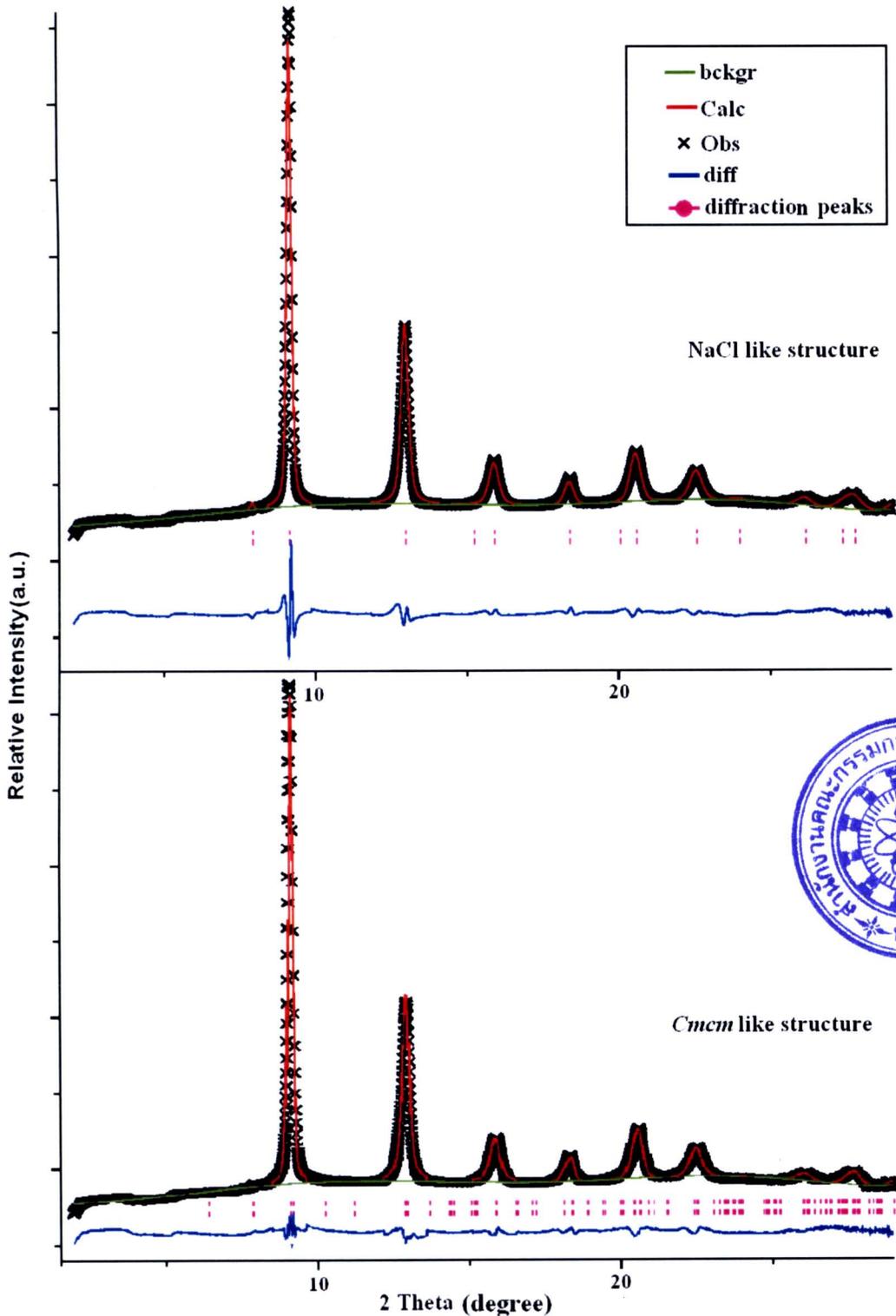
รูปที่ 42 โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ใน  
 กระบวนการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศถึงความดัน 6.25 GPa

จากรูปที่ 42 แสดงให้เห็นว่า จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 2.84 GPa โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ไม่ได้เปลี่ยนไป แต่ทุกแถบการเลี้ยวเบนจะเลื่อนไปในทิศทางที่มีมุมของแบร์ริก์มากขึ้น ซึ่งหมายความว่าในช่วงดังกล่าวสาร  $\text{AgInTe}_2$  ยังมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เป็นโครงสร้างร่วม แต่โครงสร้างทั้งสองมีค่าคงที่แลตทิซลดลงเมื่อเทียบการเพิ่มความดัน

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

จากการคำนวณระบุโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม DICVOL04 โดยใช้โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม ที่ความดัน 6.25 GPa พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์

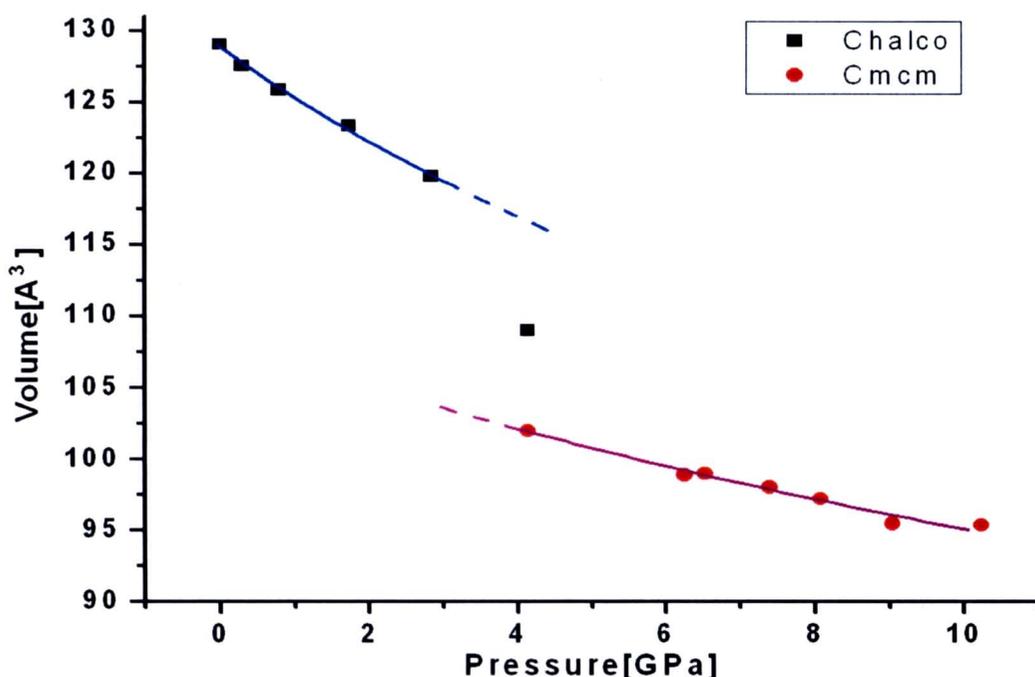
สอดคล้องกับโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.827 \text{ \AA}$  และยังคงสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งพบว่าสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  จะเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่มีจัดเรียงตำแหน่งของไอออนบวกแบบสลับ ทั้งนี้จากการพิจารณาความสมมาตรที่เกิดขึ้นในแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างของผลึกแสดงดังรูป 43 พบว่าทุกแถบการเลี้ยวเบนมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี full width half maximum (FWHM) ค่อนข้างมาก ซึ่งทำให้พิจารณาได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของแถบการเลี้ยวเบนหลายแถบ โดยที่โครงสร้างผลึกที่เป็นไปได้ต้องเป็นโครงสร้างที่มีรูปทรงทางเรขาคณิตใกล้เคียงกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ซึ่งในที่นี้ก็คือโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิก ที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $Cmcm$  และมีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น  $v = 0.75$  และของอะตอม Te เป็น  $v = 0.25$  ซึ่งคล้ายคลึงกับ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งได้มีการค้นพบก่อนหน้านี้



รูปที่ 43 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ NaCl (บน) และโครงสร้างผลึกแบบ Cmcm (ล่าง)

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

% และค่า  $R_p = 3.14$  % และรูปที่ 43 (ล่าง) เป็นการปรับโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น  $a = 5.871$  Å,  $b = 5.798$  Å และ  $c = 5.808$  Å โดยผลการคำนวณปรับเทียบมีค่า  $R_{wp} = 3.45$  % และค่า  $R_p = 2.62$  % ทั้งนี้จากการพิจารณาเปรียบเทียบค่า  $R_{wp}$  และค่า  $R_p$  รวมทั้งเปรียบเทียบผลการทดลองและโครงสร้างผลึกที่จำลองขึ้นเพื่อปรับโครงสร้างในเทคนิค Rietveld refinement ซึ่งแสดงถึงแนวโน้มพบว่าการปรับโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* สามารถคำนวณปรับเทียบกับโปรไฟล์ได้ดีกว่าโครงสร้างผลึกแบบ NaCl เพราะจากค่าคงที่แลตทิซของโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* ที่  $a \neq b \neq c$  ทำให้ทุกพีคที่เกิดขึ้นจากการเลี้ยวเบนที่มุมของแบร็กกต่างกันเล็กน้อย ทำให้มีอสมมาตรเกิดขึ้นและ FWHM ค่อนข้างมาก จึงทำให้โครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* สามารถเข้ากันได้ดีกว่าโครงสร้างแบบ NaCl



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

จากรูปที่ 44 พบว่า โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์เป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* มีปริมาตรลดลงประมาณ 14 %

## ผลการคำนวณด้วย DFT

นอกจากการพิจารณาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ของสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ที่ได้จากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมแล้ว ได้ทำการคำนวณด้วย DFT ซึ่งได้ใช้พารามิเตอร์ต่าง ๆ ในการคำนวณที่พิจารณาจากผลการทดลองเป็นหลัก สำหรับโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ สามารถทำการคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกที่สร้างขึ้นโดยอาศัยข้อมูลจากผลการทดลองเป็นหลัก โดยตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วนของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ตำแหน่งอะตอมของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตร  $I\bar{4}2d$

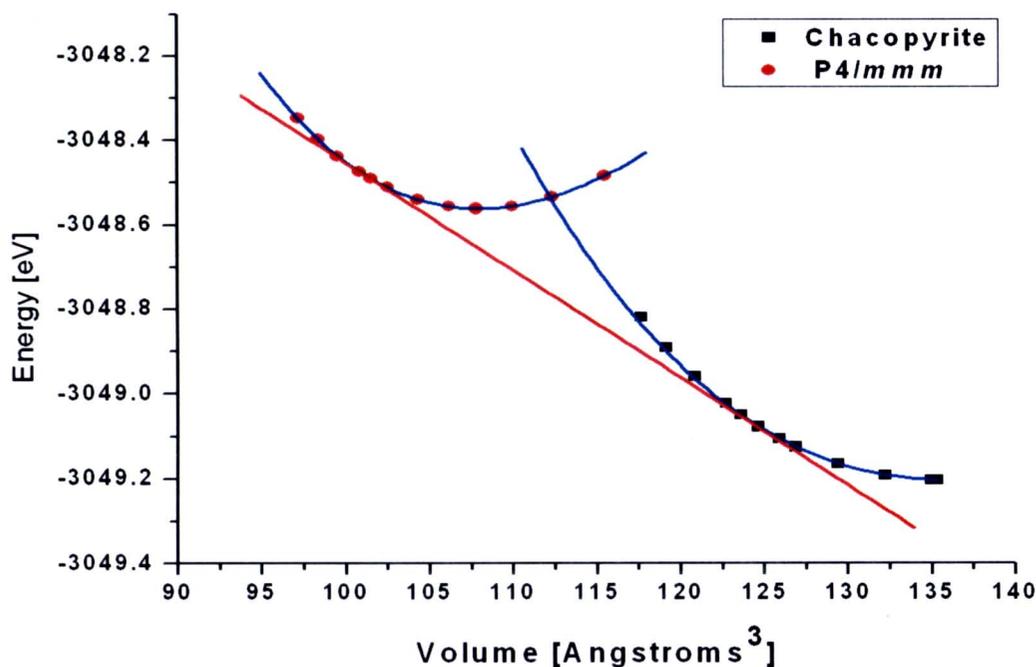
ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
		u	v	w
Ag	4	0.000	0.000	0.000
In	4	0.000	0.000	0.500
Te	8	0.240	0.250	0.125

แต่สำหรับโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง ที่ข้อมูลจากผลการทดลองระบุว่าโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นเป็นโครงสร้างผลึกที่มีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับ ดังนั้นทำให้มีการพิจารณาสร้างแบบจำลองขึ้นมาและทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อสนับสนุนผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมในการเกิดโครงสร้างดังกล่าว โดยการคำนวณโครงสร้างผลึกดังกล่าวได้คำนวณเปรียบเทียบกับวิธีที่แตกต่างกัน 2 วิธี ดังนี้

วิธีที่ 1 การคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกแบบเดี่ยว โดยเริ่มจากการสร้างโครงสร้างแบบ NaCl จากอะตอมของ Ag และ Te จากนั้นก็เปลี่ยนโครงสร้างผลึกที่สร้างขึ้นให้เป็นโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตรเป็น P1 แล้วแทนตำแหน่งอะตอมของ Ag ด้วยอะตอมของ In ด้วยอัตราส่วน 1 : 1 โดยที่ตำแหน่งอะตอม ดังแสดงในตารางที่ 3 ในการคำนวณนี้จะใช้วิธีจีโอเมทรีออปติไมเซชัน (Geometry Optimization calculation) โดยกำหนดให้มีการเปลี่ยนค่าคงที่แลตทิซได้ แต่จะจำกัดค่าตำแหน่งอะตอมไม่ให้มีการเปลี่ยนแปลง ผลการคำนวณพบว่าโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ที่เป็นโครงสร้างเริ่มต้นเปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล ที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $P4/mmm$  โดยที่ตำแหน่งของอะตอมยังคงจัดเรียงแบบเดียวกับตำแหน่งอะตอมของโครงสร้างผลึกแบบ NaCl

ตารางที่ 3 ตำแหน่งอะตอมของสาร AgInTe<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างผลึกแบบ NaCl โดยการจัดเรียงอะตอมด้วยชุดตัวดำเนินการของโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตร P1

ธาตุ	จำนวนอะตอม	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน		
		u	v	W
Ag	1	0.0	0.0	0.0
Ag	1	0.5	0.5	0.0
In	1	0.5	0.0	0.5
In	1	0.0	0.5	0.5
Te	1	0.5	0.5	0.5
Te	1	0.5	0.0	0.0
Te	1	0.0	0.5	0.0
Te	1	0.0	0.0	0.5

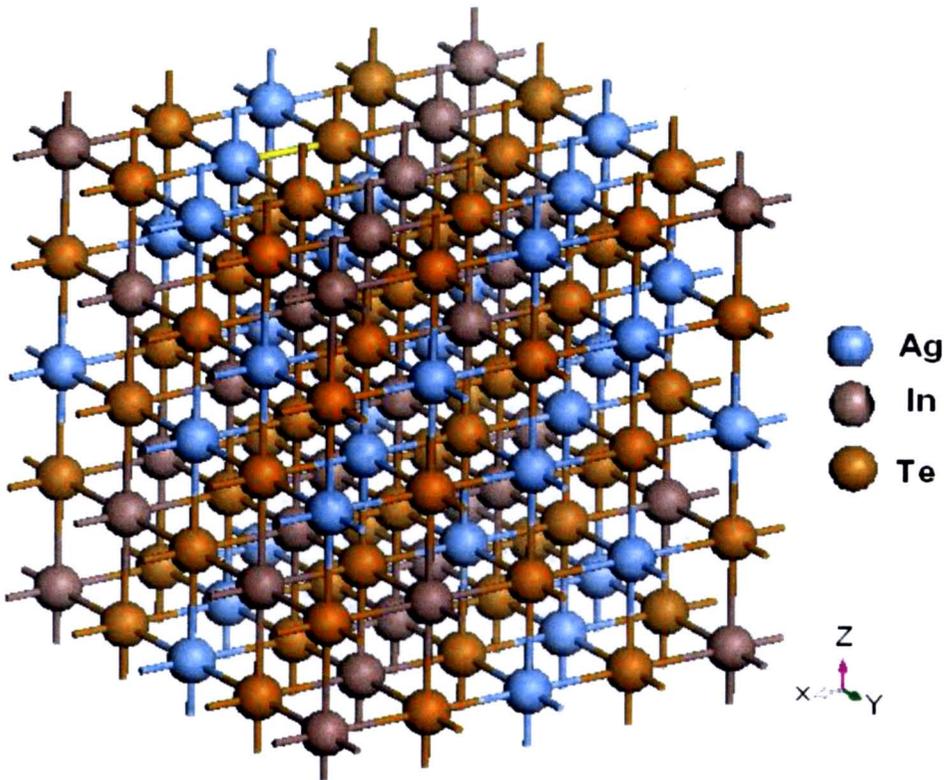


รูปที่ 45 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรต์และโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนัลที่มีหมู่สมมาตรเป็น P4/mmm

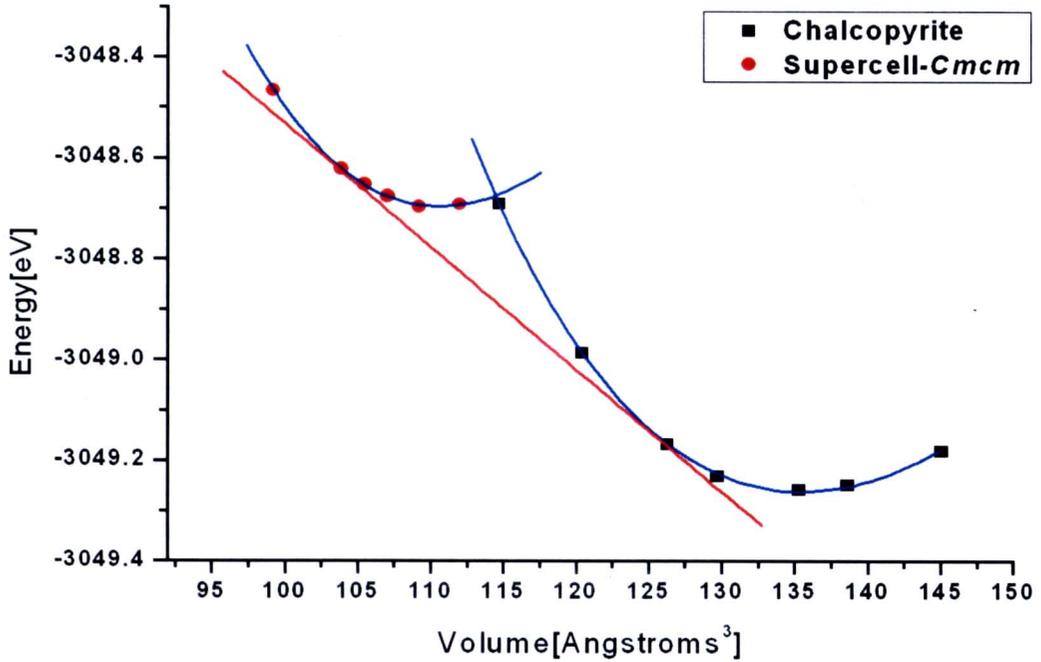
จากรูปที่ 45 พบว่าโครงสร้างผลึกแบบโคไฟไรต์เปลี่ยนเป็นโครงสร้างผลึกแบบ P4/mmm โดยการพิจารณาจากเส้นตรงที่สัมผัสโครงสร้างทั้งสอง ทั้งนี้ได้พืดความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรวมและปริมาตร ด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง ผลการคำนวณพบว่ามี การเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ  $P = 4.01$  GPa ทั้งนี้โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟ

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

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



รูปที่ 46 โครงสร้างผลึกแบบ  $Cmcm$  ที่มีมิติ เป็น  $2 \times 2 \times 2$  และมีตำแหน่งอะตอมเหมือนกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl



รูปที่ 47 กราฟพลังงานรวมและปริมาตรของโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรต์และโครงสร้างผลึกแบบออร์โทโรอมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm*

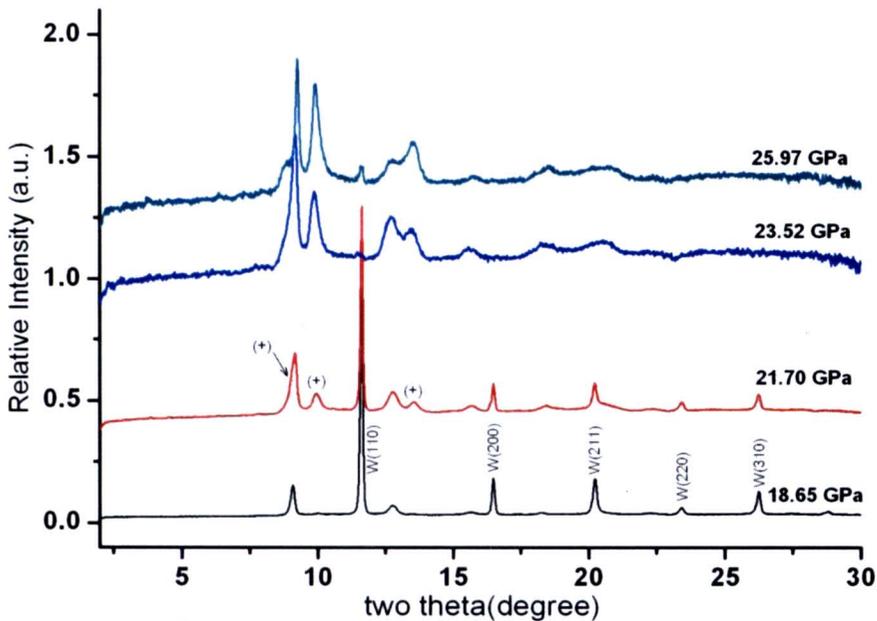
วิธีที่ 2 การคำนวณด้วยโครงสร้างผลึกแบบหลายเซลล์ (Supercell) โดยพิจารณาโครงสร้างแบบ *Cmcm* ที่มีมิติเป็น  $2 \times 2 \times 2$  ดังนั้นโครงสร้างที่ใช้ในการคำนวณทั้งสิ้น 8 เซลล์ ซึ่งมีการสุ่มตำแหน่งอะตอมของ Ag และ In ในอัตราส่วน 1 : 1 ดังแสดงในรูป 46 ทั้งนี้ได้ใช้การคำนวณโดยวิธีพลังงานจุดเดียว (Single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

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

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

ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งของสารกึ่งตัวนำ AgInTe<sub>2</sub> ทั้งจากผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมและการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธีได้แสดงดังตารางที่ 4 พบว่าทั้งการทดลองและการคำนวณด้วย DFT มีการเปลี่ยนโครงสร้างเกิดขึ้นที่ความดันในช่วงประมาณ 3 ถึง 4 GPa และโครงสร้างที่สองที่เกิดขึ้นมีการเรียงตัวของไอออนบวกแบบสลับและมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างแบบ NaCl ทั้งนี้อาจสรุปได้ว่าผลการคำนวณด้วย DFT สอดคล้องและสามารถสนับสนุนผลการทดลองโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมได้เป็นอย่างดี

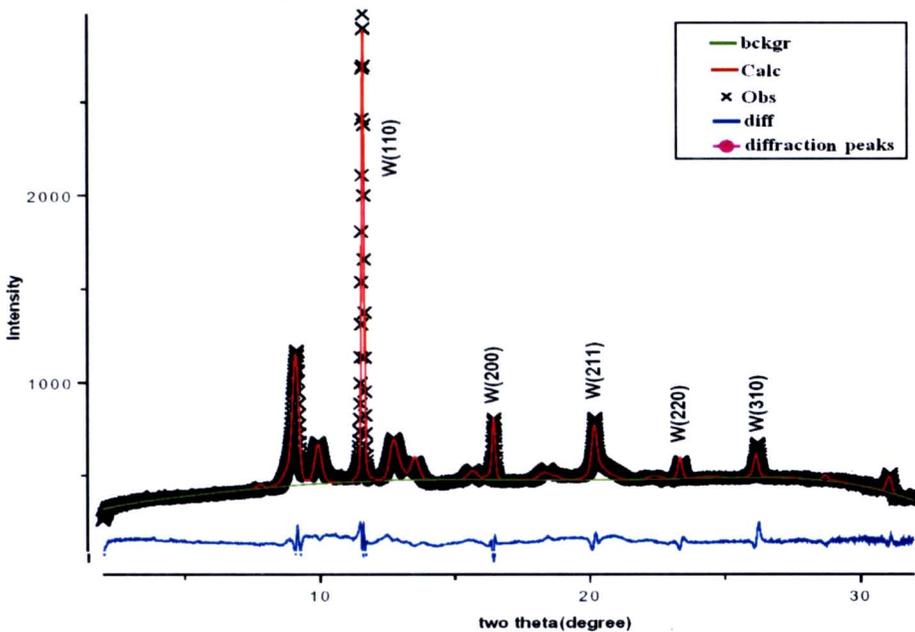
### การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง



รูปที่ 48 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร AgInTe<sub>2</sub> ในกระบวนการเพิ่มความดันจากความดัน 18.65 GPa ถึงความดัน 25.97 GPa

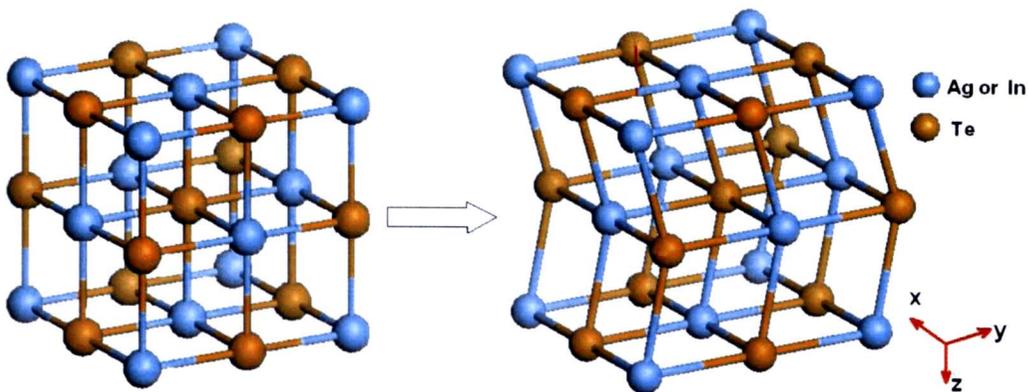
จากรูปที่ 48 พบว่าที่ความดัน 18.65 GPa โครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ยังเป็นโครงสร้างแบบ  $Cmcm$  ที่มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ที่กล่าวมาแล้วในเบื้องต้น ทั้งนี้ที่ความดันดังกล่าวพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนของทั้งสแตนซึ่งทำหน้าที่เป็นวงแหวน gasket ใน DAC โดยมีโครงสร้างผลึกแบบ CsCl ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น  $a = 3.099 \text{ \AA}$  ร่วมมาด้วย เมื่อความดันถึง 21.70 GPa จะพบว่ามีแถบการเลี้ยวเบนใหม่เกิดขึ้นซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (+) แต่จนกระทั่งความดันถึง 25.97 GPa พบว่าแถบการเลี้ยวเบนเดิมยังคงปรากฏร่วมกับแถบการเลี้ยวเบนใหม่ซึ่งหมายความว่า อาจจะมีการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการบิดเบี้ยวไปจากโครงสร้างเดิมเท่านั้น ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการศึกษาสารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  ภายใต้ความดันสูงของวาราลักษณ์ (2548) [17] ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีโครงสร้างที่ความดันบรรยากาศเป็นโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ซึ่งผลการศึกษาดังกล่าวพบว่าในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง สารกึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$  เปลี่ยนจากโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ไปเป็นโครงสร้างแบบ  $Cmcm$  โดยการบิดของระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010]

จากการระบุโครงสร้างของ  $\text{AgInTe}_2$  ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโปรแกรม DICVOL04 พบว่าโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิกที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.724 \text{ \AA}$   $b = 5.621 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.548 \text{ \AA}$  สามารถระบุกับแถบการเลี้ยวเบนในโปรไฟล์จากการทดลองได้ดี จึงทำให้มีความเป็นไปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองในสาร  $\text{AgInTe}_2$  จะมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของสาร  $\text{CuInSe}_2$



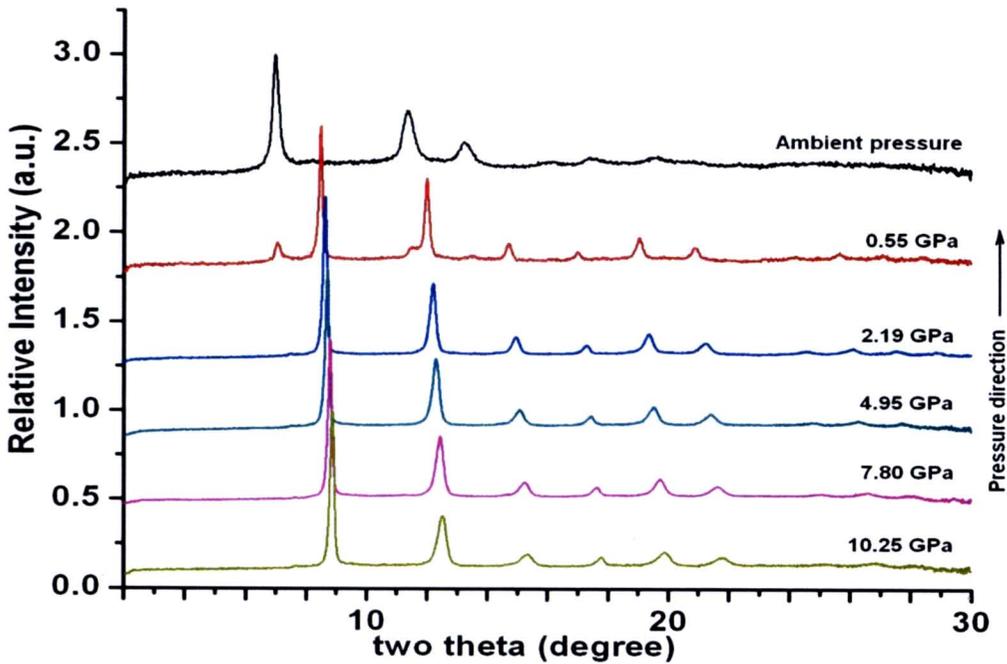
รูปที่ 49 โปรไฟล์ของการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld Refinement ของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ที่ความดัน 21.70 GPa ด้วยโครงสร้างผลึกแบบ  $Cmcm$  และโครงสร้างผลึกของทั้งสแตน

จากรูปที่ 49 พบว่าที่ความดัน 21.70 GPa โครงสร้างผลึกแบบออร์ทอโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm* มีค่าพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น  $v = 0.674$  และอะตอมของ Te เป็น  $v = 0.185$  และมีค่าคงที่แลตทิซเป็น  $a = 5.563 \text{ \AA}$   $b = 5.744 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.581 \text{ \AA}$  ร่วมกับทั้งสแตนที่มีโครงสร้างแบบ CsCl สามารถอธิบายได้ดีกับผลการทดลอง โดยพิจารณาจากแถบผลต่างระหว่างผลการทดลองและการคำนวณที่ค่อนข้างน้อย และผลการปรับเทียบมีค่า  $R_{wp} = 3.25 \%$  และค่า  $R_p = 2.41 \%$  จึงทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สองในสาร  $\text{AgInTe}_2$  เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa โดยเปลี่ยนโครงสร้างด้วยการบิดไปของอะตอมในระนาบ(002) ในทิศทาง [010] ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับสาร  $\text{CuInSe}_2$  ทั้งนี้หมู่สมมาตรของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน ซึ่งบ่งบอกตำแหน่งอะตอมของสาร โดยการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ดังแสดงในรูปที่ 50



รูปที่ 50 การเปลี่ยนโครงสร้างผลึกครั้งที่สองของสาร  $\text{AgInTe}_2$  โดยมีการเลื่อนระนาบ (002) ไปในทิศทาง [010] โดยหมู่สมมาตรยังคงเป็น *Cmcm*

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



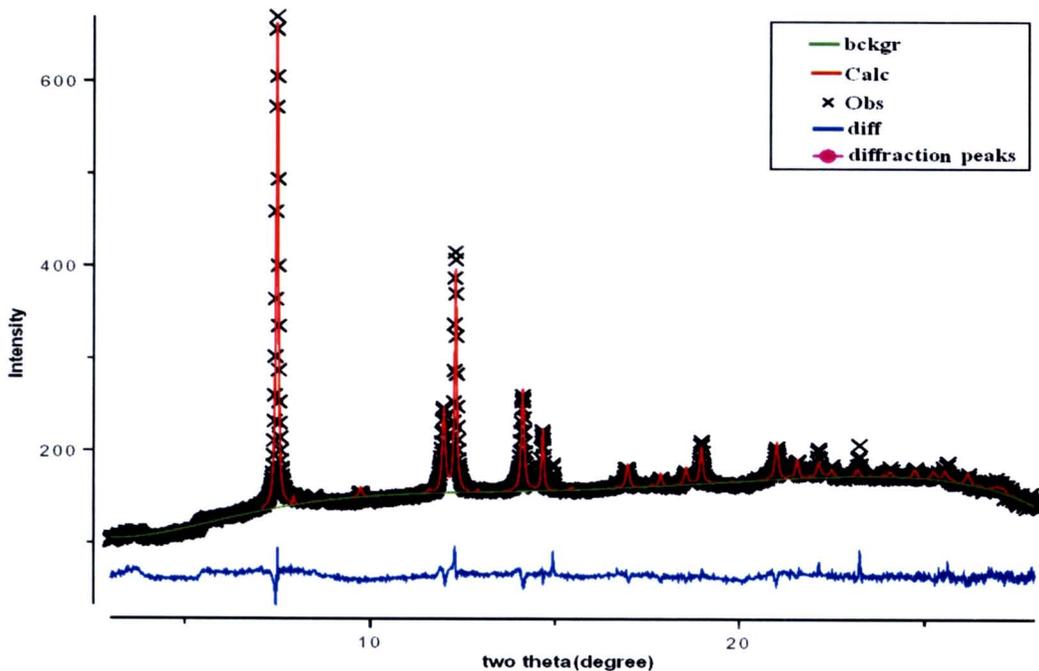
รูปที่ 51 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมในกระบวนการลดความดัน จากความดัน 10.25 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

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

จากกระบวนการการเพิ่มความดันพบว่าโครงสร้างที่ความบรรยากาศ มีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้น โดยระบุว่าเป็นโครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาว่าโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์สามารถเป็นโครงสร้างกึ่งเสถียรได้ที่ความดันบรรยากาศ ไม่ได้เกิดจากความไม่บริสุทธิ์ของตัวอย่างสาร  $\text{AgInTe}_2$  แต่อย่างใด ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งและกระบวนการลดความดันสามารถยืนยันได้ว่าแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏเป็นแถบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์จริง เพราะในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งพบว่าทั้งโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์และโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์เปลี่ยนไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบ *Cmcm* และในกระบวนการลดความดันพบว่าเมื่อลดความดันกลับสู่ความดันบรรยากาศแล้ว โครงสร้างที่ปรากฏขึ้นที่ความดันบรรยากาศมีเพียงโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เท่านั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าสาร  $\text{AgInTe}_2$  ที่นำมาทำการทดลองเป็นสารที่มีความบริสุทธิ์ ทั้งนี้โครงสร้างแบบซิงค์เบลนด์ที่เกิดขึ้นน่าจะเกิดขึ้นจากกระบวนการปลูกผลึกนั่นเอง

## AgGaTe<sub>2</sub>

### โครงสร้างที่ความดันบรรยากาศ



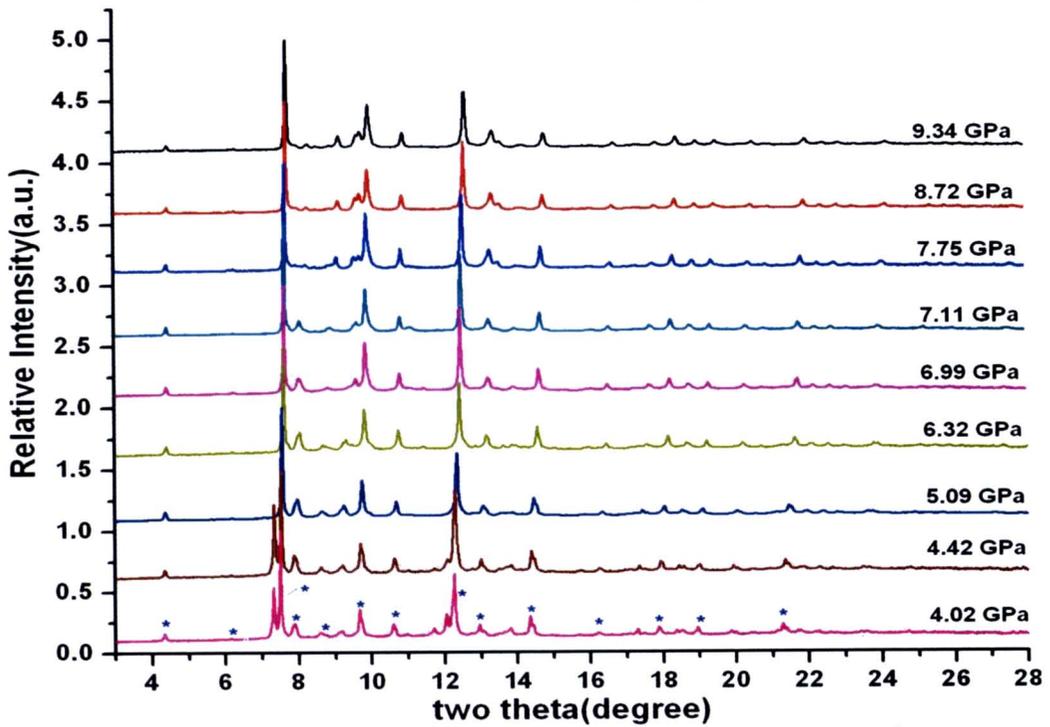
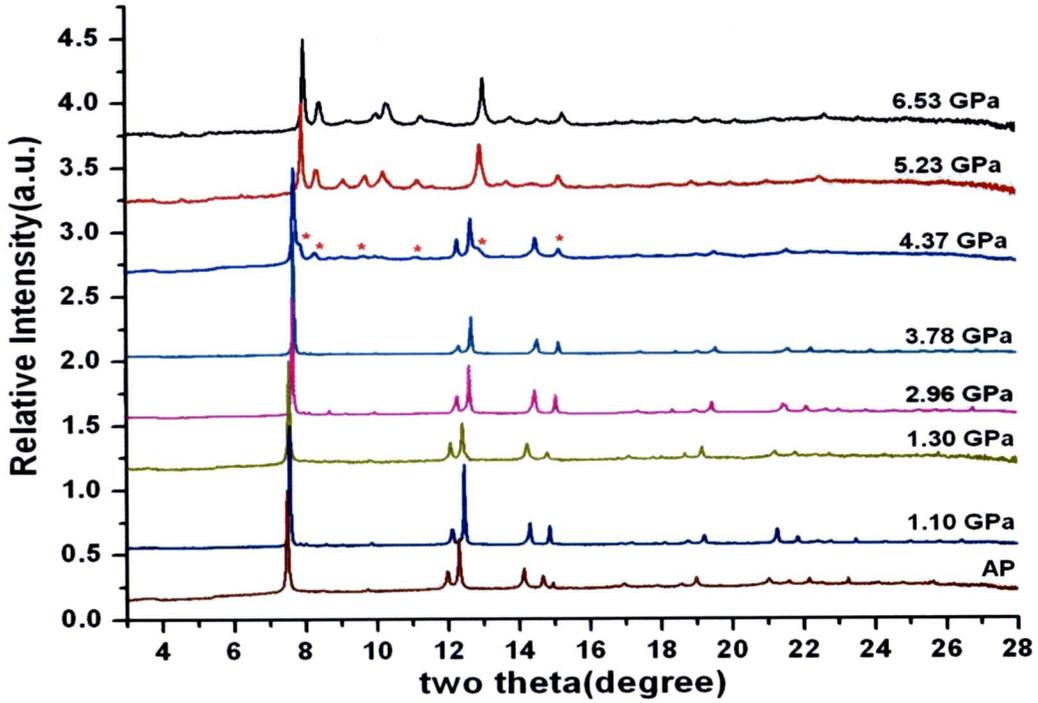
รูปที่ 52 การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ของสารกึ่งตัวนำ AgGaTe<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศด้วยโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์

การปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ในสารกึ่งตัวนำ AgGaTe<sub>2</sub> แสดงดังรูปที่ 52 พบว่าสารกึ่งตัวนำ AgGaTe<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศมีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.313 \text{ \AA}$  และ  $c = 11.994 \text{ \AA}$  ทั้งนี้มีค่า  $u = 0.27$  และ  $\eta = 1.98$  โดยผลการฟิตมีค่า  $R_{wp} = 2.34 \%$  และค่า  $R_p = 1.77 \%$

### การเปลี่ยนโครงสร้างในสาร AgGaTe<sub>2</sub>

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

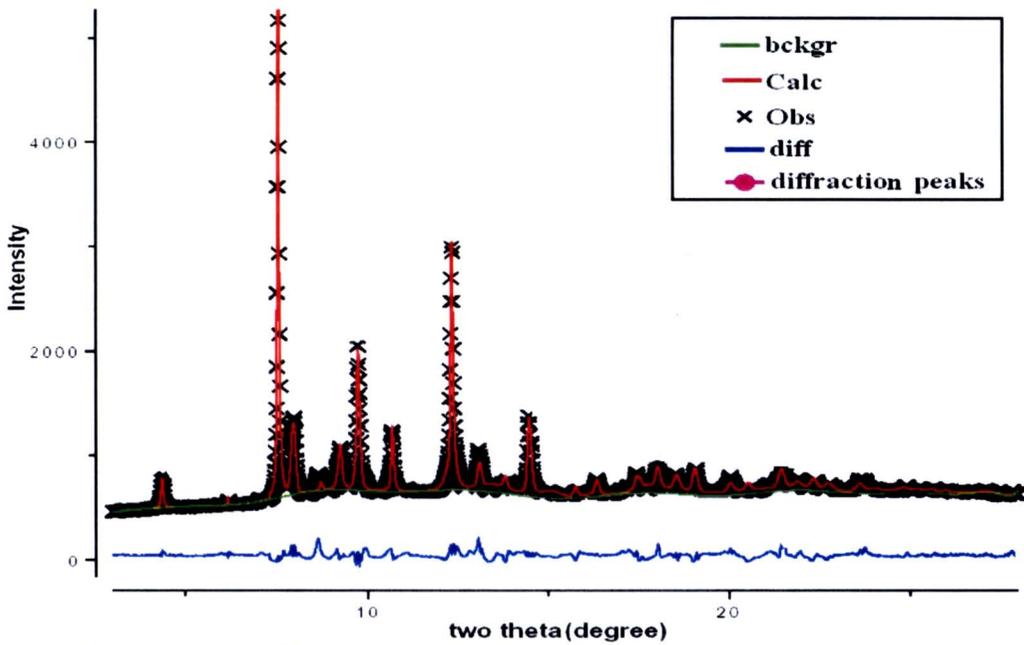
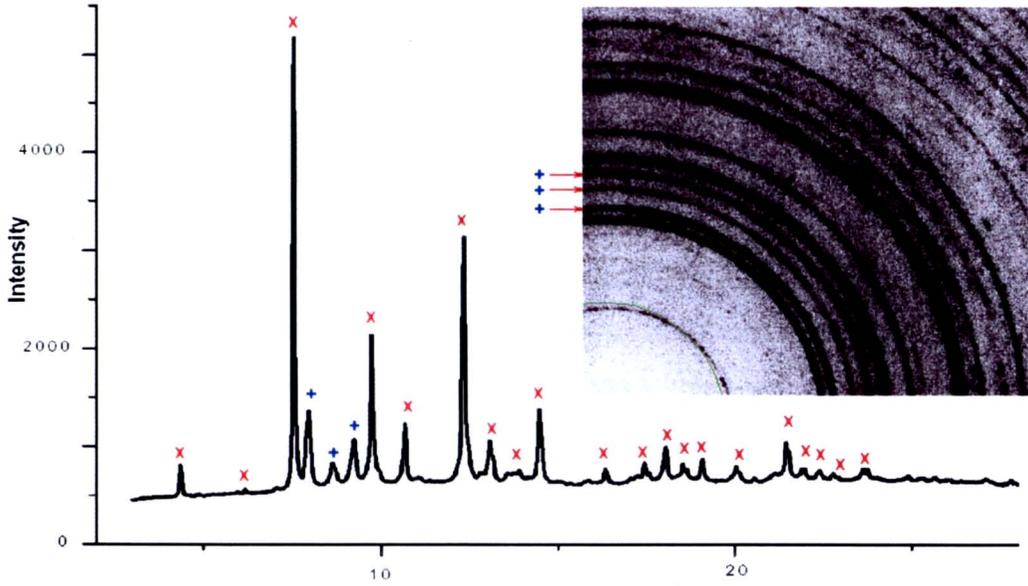




รูปที่ 53 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร  $\text{AgGaTe}_2$  ที่ความดันต่าง ๆ

ด้วยการใช้รังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่น 0.4654 Å (บน) และความยาว

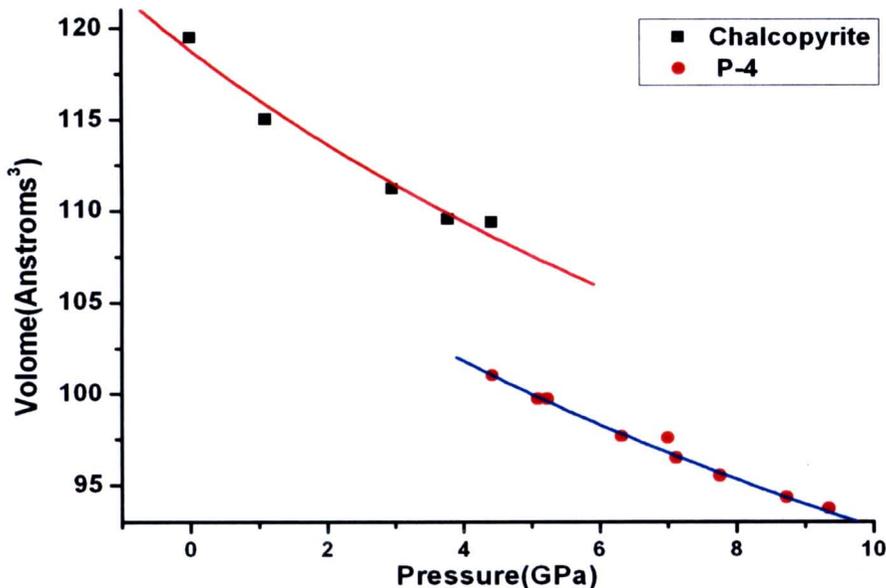
คลื่น 0.44397 Å (ล่าง) โดยที่เครื่องหมาย (\*) ระบุแถบการเลี้ยวเบนใหม่ที่เริ่มปรากฏ



รูปที่ 54 โปรไฟล์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของสาร  $\text{AgGaTe}_2$  ที่ความดัน 5.09 GPa โดยระบุเครื่องหมายโครงสร้างร่วมที่เกิดขึ้น โดยที่เครื่องหมาย (x) และ (+) ระบุถึงสองโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง (บน) และทำการปรับโครงสร้างด้วยเทคนิค Rietveld refinement โดยที่พีคที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) ปรับโครงสร้างด้วยโครงสร้างผลึกแบบ  $P\bar{4}$  และพีคที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ปรับโครงสร้างด้วยโครงสร้างผลึกแบบ  $Cmcm$  (ล่าง)

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

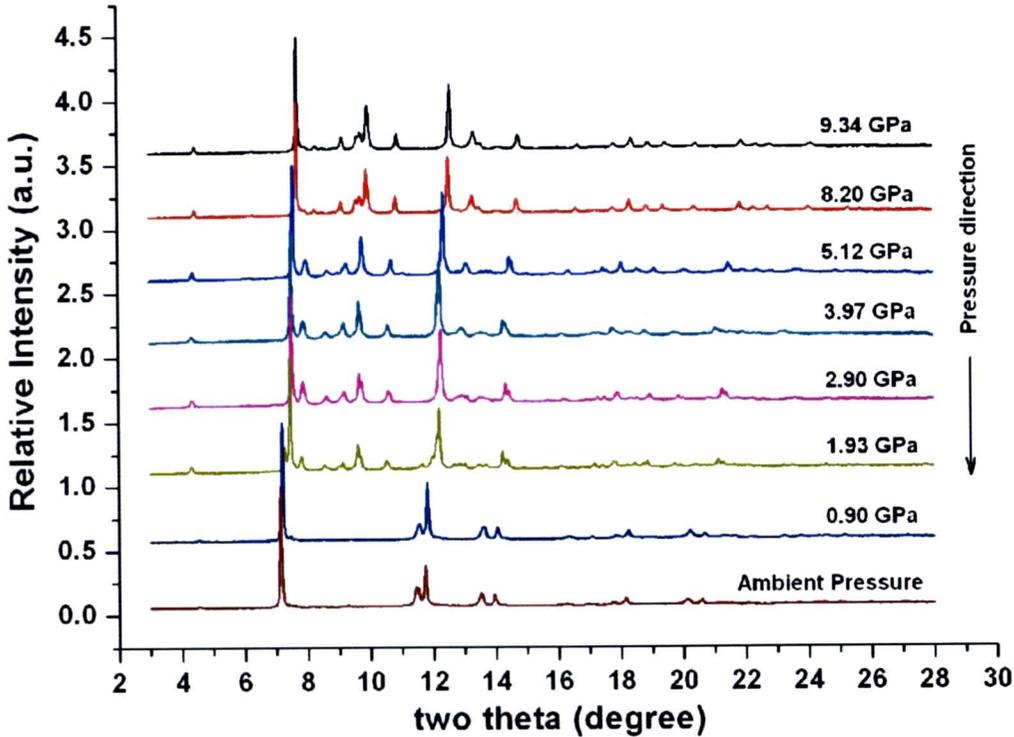
รูปแบบของแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) มีความไม่สม่ำเสมอเกิดขึ้น ซึ่งแตกต่างจากแถบการเลี้ยวเบนที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) นอกจากนี้ยังพิจารณาจากโปรไฟล์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่มีการเปรียบเทียบกันระหว่างโปรไฟล์ที่เกิดจากความดันในแต่ละค่า ซึ่งได้แสดงไว้แล้วในรูปที่ 53 (ล่าง) นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Mori และคณะ ซึ่งได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $\text{AgGaTe}_2$  ภายใต้ความดันสูง ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน ทั้งนี้จากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement ดังแสดงในรูปที่ 54 (ล่าง) พบว่าโครงสร้างที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (x) เป็นโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนอลที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $P\bar{4}$  ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น  $a = 5.833 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.862 \text{ \AA}$  และมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนด์ นอกจากนี้ที่ความดันโครงสร้างร่วมที่ระบุด้วยเครื่องหมาย (+) ซึ่งมีแถบการเลี้ยวเบนที่เด่นชัดค่อนข้างน้อย จึงระบุโครงสร้างผลึกได้ค่อนข้างยาก แต่ทั้งนี้โครงสร้างดังกล่าวก็สามารถพิตได้ดีกับโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $Cmcm$  ที่มีค่าคงที่แลตทิซเป็น  $a = 5.512 \text{ \AA}$   $b = 5.738 \text{ \AA}$  และ  $c = 6.371 \text{ \AA}$  มีค่าพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ Ga เป็น  $v = 0.63$  และของอะตอม Te เป็น  $v = 0.12$  โดยผลการพิตมีค่า  $R_{wp} = 4.01 \%$  และค่า  $R_p = 2.82 \%$  ซึ่งผลการปรับโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 54 (ล่าง) ทั้งนี้มีการเริ่มเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างร่วม  $Cmcm$  ไปเป็นโครงสร้างร่วมที่สองที่ความดันประมาณ 6.99 GPa และเปลี่ยนโครงสร้างผลึกสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 7.75 GPa ซึ่งโครงสร้างร่วมที่สองดังกล่าวมีแถบการเลี้ยวเบนเกิดขึ้นค่อนข้างน้อยเช่นกัน จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างได้ชัดเจน



รูปที่ 55 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตรของสาร  $\text{AgGaTe}_2$  ที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วย Rietveld Refinement และทำการพิตข้อมูลด้วยสมการสถานะของ Birch-Murnaghan ลำดับที่สอง

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

การเปลี่ยนโครงสร้างในกระบวนการลดความดัน



รูปที่ 56 โปรไฟล์ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมของ  $AgGaTe_2$  ในกระบวนการการลดความดันจากความดัน 9.34 GPa ถึงความดันบรรยากาศ

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

## CeO<sub>2</sub>

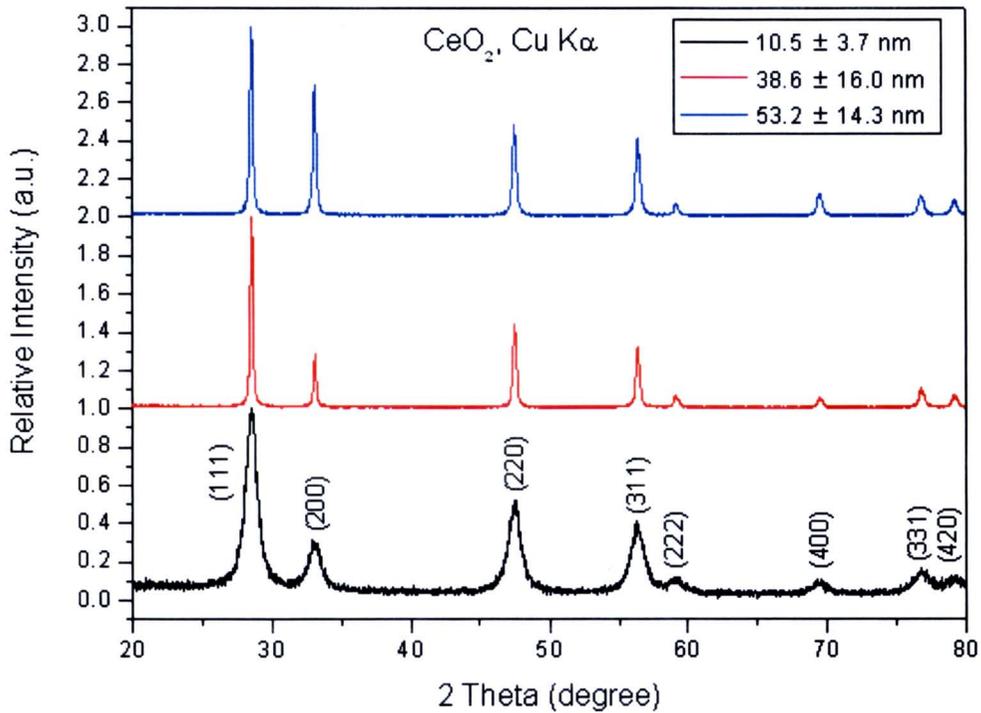
สำหรับในวัสดุชนิดนี้คณะผู้วิจัยได้เลือกศึกษาผลึกขนาดต่างๆ เพื่อเป็นแนวทางในการดำเนินการวิจัยทางด้านนาโนเทคโนโลยีต่อไป ผลึกของ CeO<sub>2</sub> ทั้งสามขนาดที่ใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. ประเทศสหรัฐอเมริกา จากการวัดขนาดอนุภาคของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าผลึก CeO<sub>2</sub> มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm 36.8 ± 16.0 nm และ 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดันบรรยากาศของผลึก CeO<sub>2</sub> ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมนั้นได้ทำการเพิ่มความดันจากความดันบรรยากาศจนถึงความดันประมาณ 37 GPa

**ผลการทดลองที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม**

**โครงสร้างของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิ 20°C**

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ผลึกเดี่ยวของ CeO<sub>2</sub> มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ และมีหมู่สมมาตร Fm $\bar{3}$ m โดยที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.411 \text{ \AA}$  [24] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองบันทึกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศโดยใช้รังสีเอกซ์จากหลอดทองแดงที่มีความยาวคลื่นเฉลี่ย 1.54187 Å ซึ่งได้ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริก ดังแสดงในรูปที่ 57 ซึ่งพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm มีฟูลล์วิทท์ฮาล์ฟแมกซิมัม (Full Width Half Maximum, FWHM) มากกว่าเมื่อเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm

จากการวิเคราะห์โดยใช้โปรแกรม UNITCELL พบว่าผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาคทั้งสามขนาด มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งมีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.415 \text{ \AA}$   $a = 5.411 \text{ \AA}$  และ  $a = 5.411 \text{ \AA}$  ตามลำดับ โดยที่ระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 5 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ระยะห่างระหว่างระนาบจะเพิ่มขึ้นเมื่อผลึก CeO<sub>2</sub> มีขนาดอนุภาคลดลง



รูปที่ 57 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุมของแบร์ริกซ์ของ CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ที่ความดันบรรยากาศ

ตารางที่ 5 เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ขนาดอนุภาค 36.8 ± 16.0 nm และขนาดอนุภาค 53.2 ± 14.3 nm ตามลำดับ โดยใช้โปรแกรม UNITCELL ระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์

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

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์และกำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 6 และผลได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ ได้แสดงไว้ในตารางที่ 7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า จะมีค่าคงที่แลตทิซมากกว่า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้าที่เคยมีการรายงาน [25-27]

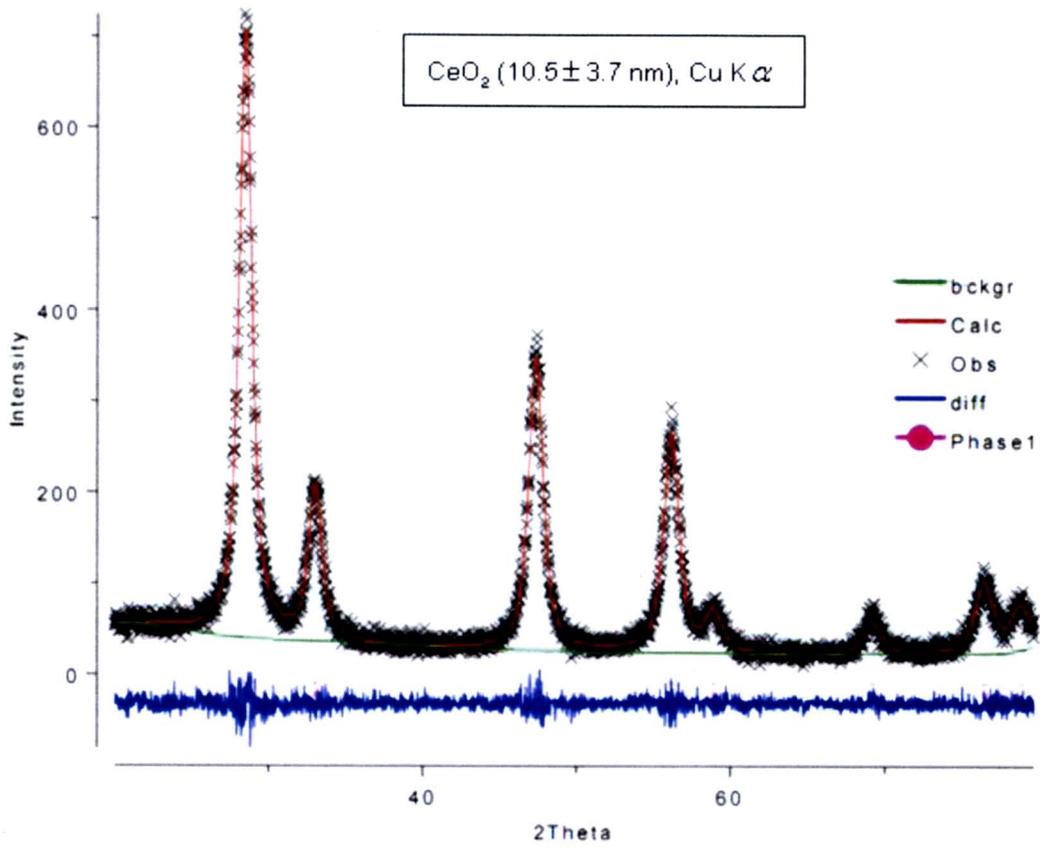
ตารางที่ 6 ตำแหน่งอะตอมของ  $\text{CeO}_2$  ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์

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

ตารางที่ 7 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0$  nm และขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ที่ความดันบรรยากาศ

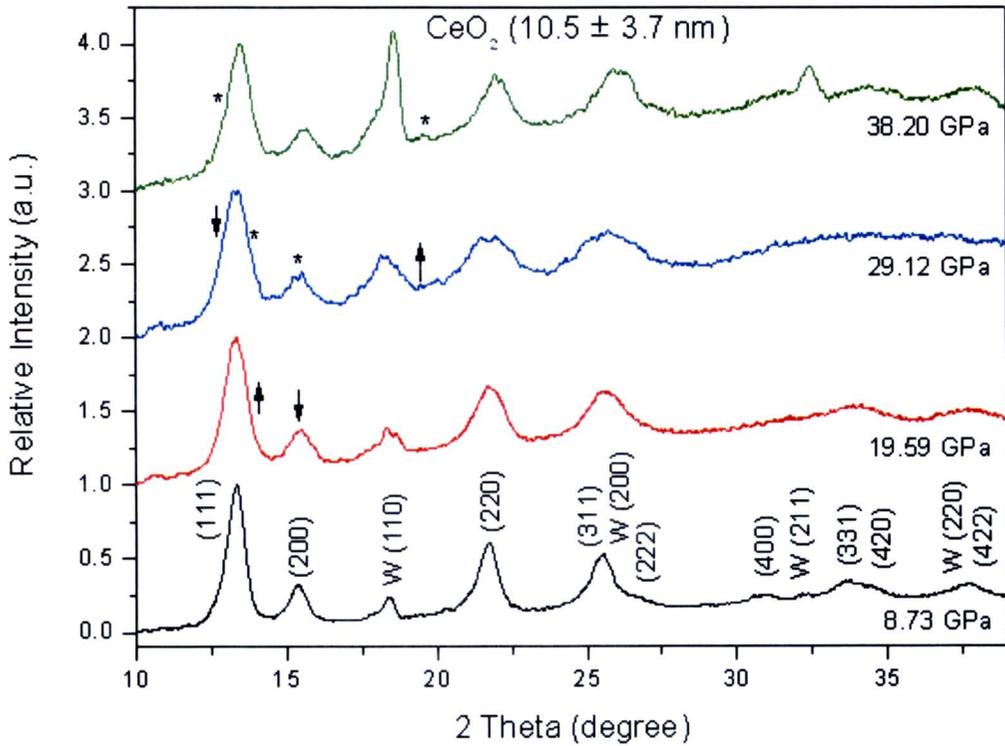
Average particle sizes (nm)	Lattice constant (Å) a = b = c	Volume (Å <sup>3</sup> )	Agreement factor		
			$R_p$	$R_{wp}$	$\chi^2$
$10.5 \pm 3.7$	5.43425(0)	160.47(9)	8.02%	11.23%	0.9087
$36.8 \pm 16.0$	5.43159(5)	160.24(4)	7.82%	11.25%	0.9847
$53.2 \pm 14.3$	5.43157(5)	160.24(2)	7.37%	10.79%	0.9407

ทั้งนี้ได้แสดงผลเชิงกราฟิกจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ที่ความดันบรรยากาศไว้ในรูปภาพด้านล่าง



รูปที่ 58 ผลเชิงกราฟิกจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดของผงผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดันบรรยากาศ

**การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ภายใต้ความดันสูง**



รูปที่ 59 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และ 38.20 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไปและเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

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

ตารางที่ 8 เปรียบเทียบระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองกับระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการคำนวณของผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm ที่ความดัน 8.53 GPa และความดัน 19.59 GPa โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์

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

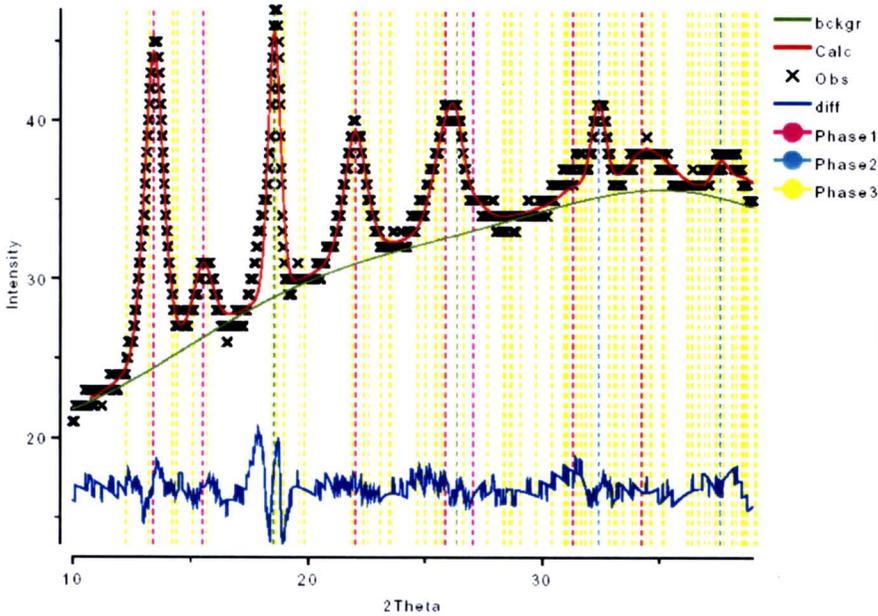
เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 29.12 GPa และ ความดัน 28.20 GPa พบว่าทุกยอดมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 28.20 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากที่ความดัน 29.12 GPa ปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุมของแบร์ริก์ ประมาณ 14° และ 19.5° ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (\*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 38.20 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่าที่ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 19.59 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 10.5 ± 3.7 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 19.59 – 29.12 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang ที่พบว่า ผลึก CeO<sub>2</sub> ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่ความดัน 22.3 GPa [25]

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

10 GPa และความดัน 38.20 GPa ตามลำดับ พบว่าทุกยอดในรูปแบบการเลี้ยวเบนสอดคล้องกับโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซ ดังแสดงในตารางที่ 9

ตารางที่ 9 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และ ความดัน 38.20 GPa

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



รูปที่ 60 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดต์โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกสำหรับผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ที่ความดัน 38.20 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทังสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

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

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก  $CeO_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 11

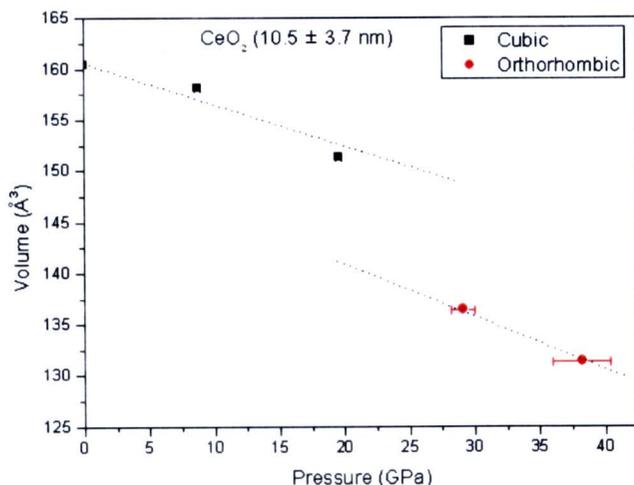
ตารางที่ 10 ตำแหน่งอะตอมของ  $CeO_2$  ที่มีโครงสร้างแบบคล้าย  $\alpha - PbCl_2$

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

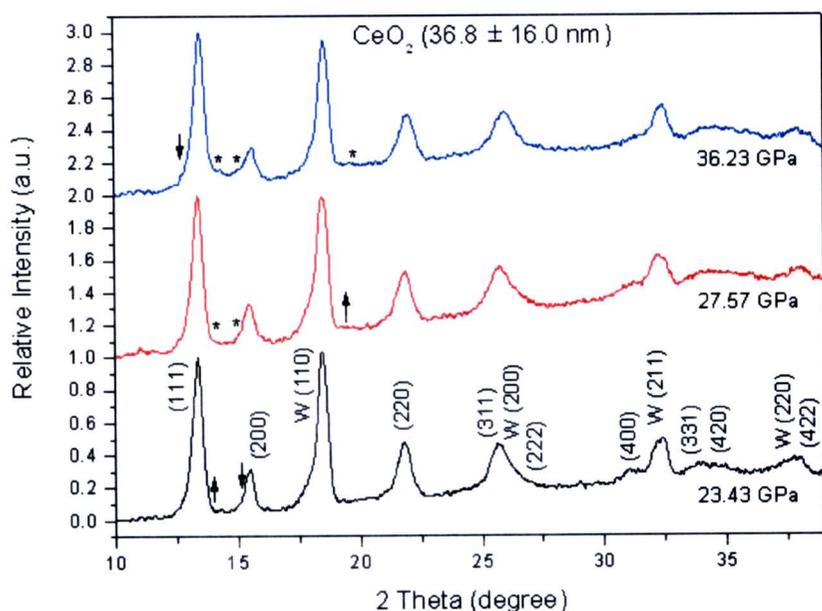
ตารางที่ 11 ผลจากการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผงผลึก  $CeO_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ที่ความดัน 8.73 GPa ความดัน 19.59 GPa ความดัน 29.12 GPa และความดัน 38.20 GPa

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

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังรูปที่ 61 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผงผลึก  $CeO_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 19.59 – 29.12 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 7 %



รูปที่ 61 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7$  nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้าง ของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $38.6 \pm 16.0$  nm ภายใต้ความดันสูง



รูปที่ 62 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0$  nm ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa เครื่องหมายลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบอโรโทรมบิก

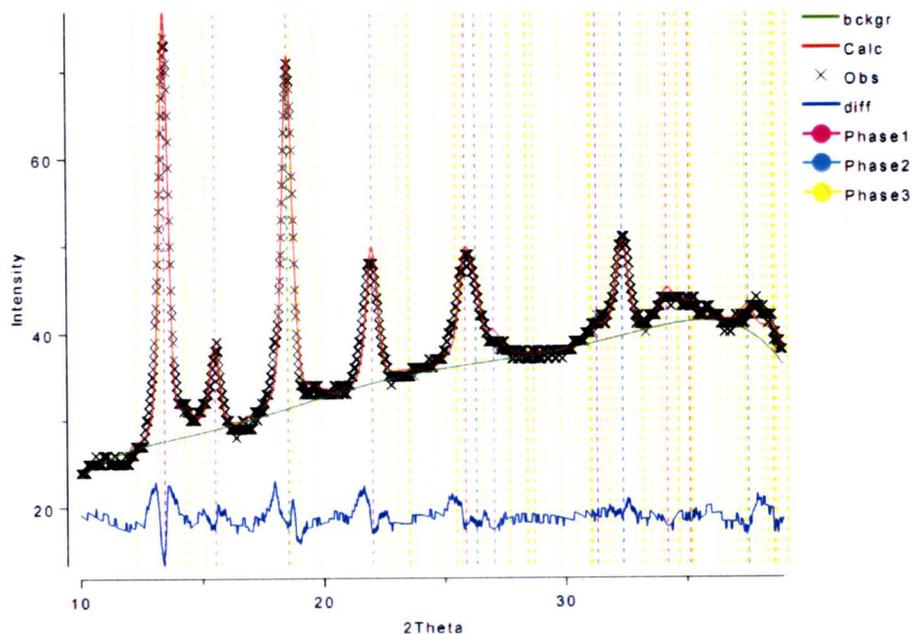
จากรูปที่ 62 แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa บางยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์มีความเข้มลดลงและปรากฏบางยอดของโครงสร้างแบบอโรโทรมบิก และพบว่าทุกยอดมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM

ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุมของแบร์ริก์ ประมาณ  $14^\circ$  และ  $19.5^\circ$  ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (\*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 36.23 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 38.20 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 23.43 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0$  nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 23.43 – 27.57 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่พบว่า ผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก ที่ความดัน 22.3 GPa [25]

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

ตารางที่ 12 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0$  nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa

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



รูปที่ 63 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์โดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สำหรับผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0$  nm ที่ความดัน 36.23 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสเดนและเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

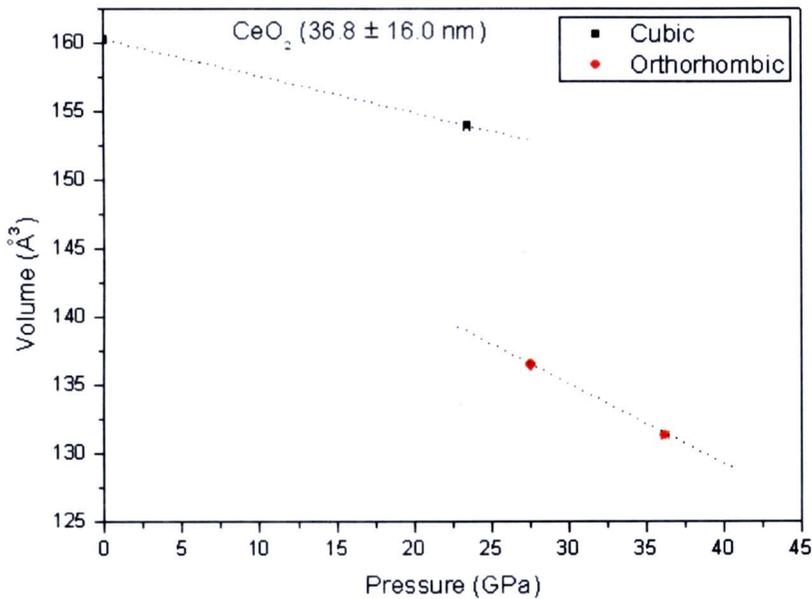
จากรูปที่ 63 แสดงให้เห็นผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยเป็นการปรับโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $Fm\bar{3}m$  ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $Pnam$  โดยที่กำหนดตำแหน่งอะตอมของซีเรียมและออกซิเจนสอดคล้องกับโครงสร้างแบบคล้าย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

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

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

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $37.8 \pm 16.0$  nm ที่ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตาราง 10

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรกับความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังรูปที่ 64 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.23 \pm 16.0 \text{ nm}$  เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 23.43 – 27.57 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 5 %

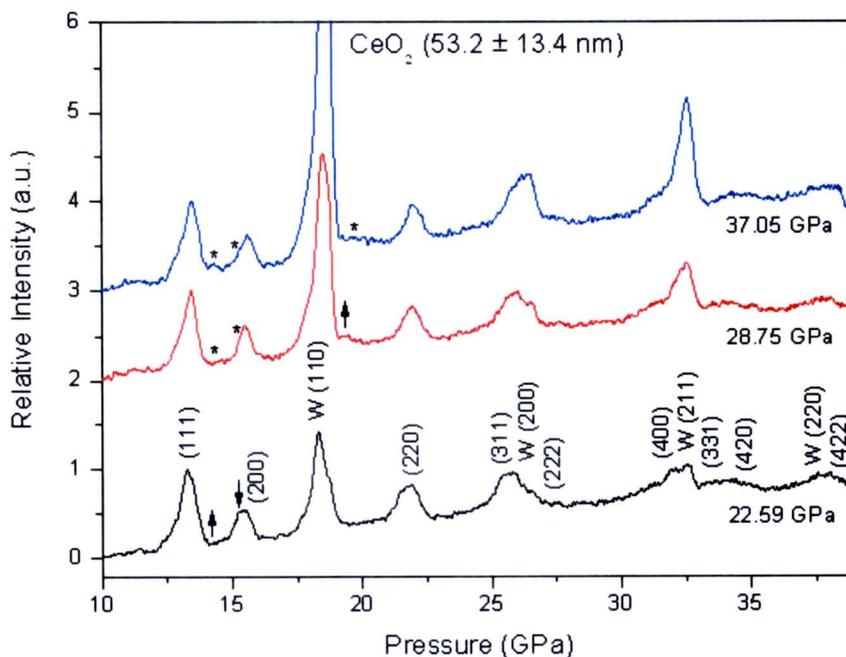


รูปที่ 64 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$  ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน

ตารางที่ 14 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0 \text{ nm}$  ที่ความดัน 23.43 GPa ความดัน 27.57 GPa และความดัน 36.23 GPa

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

การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ภายใต้ความดันสูง



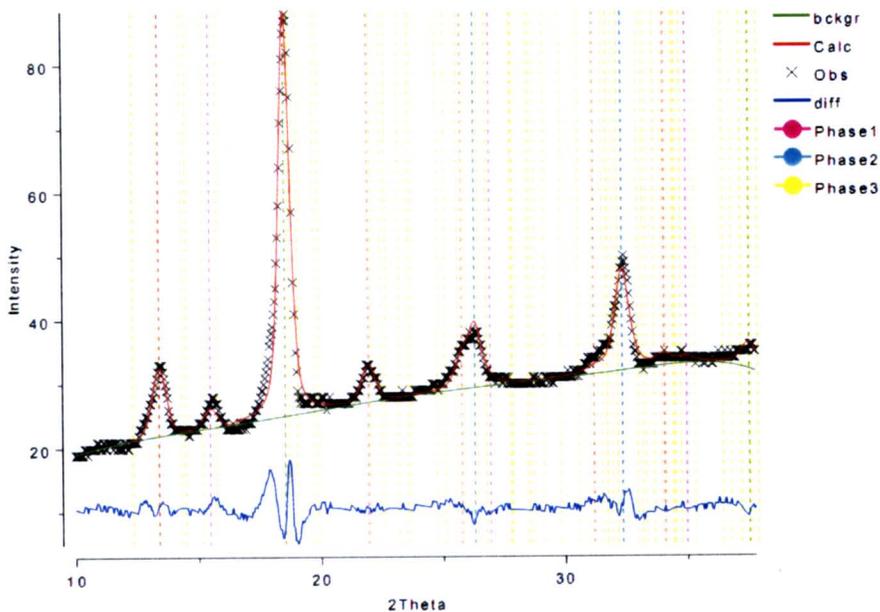
รูปที่ 65 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุมของผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa เครื่องหมาย ลูกศร ↓ แสดงถึงยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่จะหายไป และเครื่องหมายลูกศร ↑ แสดงถึงการปรากฏของบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

จากภาพที่ 65 แสดงให้เห็นว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa บางยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์มีความเข้มลดลงและปรากฏบางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก และพบว่าทุกยอดมีสมมาตรเกิดขึ้นและมี FWHM ค่อนข้างมาก แสดงว่ายอดที่เกิดขึ้นเกิดจากการซ้อนทับกันของยอดหลายยอด โดยยอดที่แสดงถึงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ยังคงปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน ทำให้พิจารณาได้ว่าที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ยังปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เนื่องจากปรากฏยอดใหม่บางยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่มุมของแบร์ริก์ ประมาณ  $14^\circ$  และ  $19.5^\circ$  ซึ่งระบุด้วยเครื่องหมาย (\*) และยอดดังกล่าวจะปรากฏชัดเจนมากขึ้นที่ความดัน 37.05 GPa ทำให้สามารถพิจารณาได้ว่า ที่ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แต่เนื่องจากที่ความดัน 22.59 GPa ปรากฏโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ดังนั้นจึงพิจารณาได้ว่า ผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างระหว่างความดัน 22.59 – 28.75 GPa ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang ที่พบว่า ผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดัน 22.3 GPa [25]

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

ตารางที่ 15 ค่าคงที่แลตทิซได้จากโปรแกรม DICVOL04 ของผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ที่ความดันบรรยากาศ ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa

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



รูปที่ 66 ผลเชิงกราฟิกที่ได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลดโดยระบุโครงสร้างแบบลูกบาศก์ร่วมกับโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก สำหรับผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ที่ความดัน 37.05 GPa โดยที่เส้นสีชมพูแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ เส้นสีฟ้าแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างของทั้งสแตน และเส้นสีเหลืองแสดงตำแหน่งยอดของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก

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

ตารางที่ 16 ตำแหน่งอะตอมของ  $CeO_2$  ที่มีโครงสร้างแบบคล้าย  $\alpha$ - $PbCl_2$

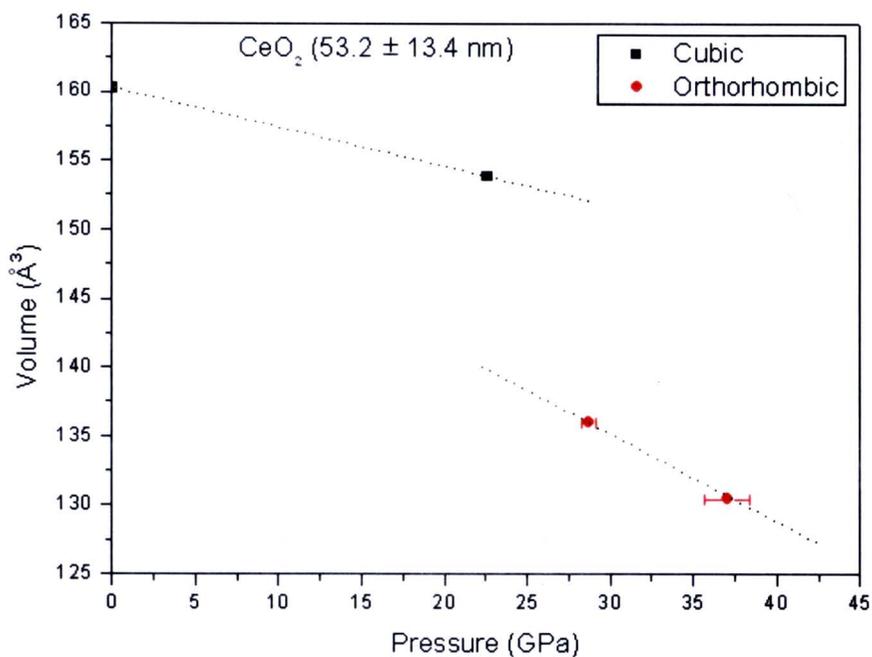
ธาตุ	ตำแหน่งอะตอมโดยสัดส่วน			Occupancy
	x	y	z	
Ce	0.262	0.116	0.250	1.0
O	0.357	0.435	0.250	1.0
O	0.023	0.300	0.750	1.0

จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก  $CeO_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa พบว่าสามารถปรับโครงสร้างได้ดี ดังปรากฏผลในตารางที่ 17

ตารางที่ 17 ผลจากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์สำหรับผลึก  $CeO_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ที่ความดัน 22.59 GPa ความดัน 28.75 GPa และความดัน 37.05 GPa

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

จากผลการทดลองเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรและความดัน ผลที่ได้ปรากฏดังรูปที่ 67 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเปลี่ยนโครงสร้างแบบลูกบาศก์ไปเป็นโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกของผลึก  $CeO_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm เริ่มเกิดขึ้นในช่วงความดัน 22.59 – 28.75 GPa เนื่องจากมีความไม่ต่อเนื่องของการเปลี่ยนแปลงปริมาตร ทั้งนี้เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาตรของโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดันบรรยากาศกับปริมาตรของโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิกที่ความดันบรรยากาศ พบว่ามีปริมาตรลดลงประมาณ 4 %



รูปที่ 67 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาตรของเซลล์หน่วยกับความดันของผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm ซึ่งได้จากการปรับโครงสร้างด้วยวิธีการปรับตัวแปรโครงสร้างของริทเวลด์ โดยที่เส้นประแสดงถึงแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรและความดัน