

#### บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและแนวทางในการดำเนินการวิจัยในโครงการต่อเนื่อง

การศึกษาศาสตร์กึ่งตัวนำ  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInTe}_2$ ,  $\text{AgGaTe}_2$  รวมทั้ง  $\text{CeO}_2$  ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม โดยใช้ DAC เป็นอุปกรณ์เพิ่มความดัน การวัดความดันทำได้โดยเทคนิคการเกิดฟลูออเรสเซนซ์ในทับทิม ซึ่งมีความยาวคลื่นสัมพันธ์กับความดัน และใช้โอเมจเพลตเป็นอุปกรณ์สำหรับบันทึกแถบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างได้ทำการคำนวณด้วย DFT เพื่อเปรียบเทียบและสนับสนุนผลการทดลอง ซึ่งสามารถแยกสรุปผลและวิจารณ์ผลการวิจัยได้ดังนี้

##### **CuInSe<sub>2</sub>**

ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้กลุ่มผู้วิจัยได้ทำการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงของสารกึ่งตัวนำกลุ่มเทอเนอริย์ที่มีการนำไปใช้งานประยุกต์อย่างกว้างขวางคือ  $\text{CuInSe}_2$  ซึ่งเป็นครั้งแรกที่ได้มีการศึกษาศาสตร์กึ่งตัวนำที่มีความดันสูงถึง 53.2 GPa ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แบบกระจายมุมพบว่า  $\text{CuInSe}_2$  มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากโครงสร้างที่สภาวะความดันปกติซึ่งเป็นโครงสร้างแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.781 \text{ \AA}$  และ  $c = 11.620 \text{ \AA}$  ไปเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ที่ความดัน 7.1 GPa ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 5.313 \text{ \AA}$  ที่ความดัน 8.7 GPa การศึกษารังสีเอ็กซ์นอกจากคณะผู้วิจัยได้ทำการยืนยันโครงสร้างที่ความดันสูงที่เคยได้รับการรายงานคือโครงสร้างแบบลูกบาศก์คล้ายโครงสร้างแบบ NaCl แล้วยังได้ค้นพบโครงสร้างใหม่ที่ความดันสูงที่ยังไม่เคยมีการค้นพบมาก่อนที่ความดัน 39 GPa อีกด้วยโดยปัจจุบันสามารถระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบออร์ทอโรมบิกและมีหมู่สมมาตรเป็นแบบ  $Cmcm$  มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 4.867 \text{ \AA}$   $b = 5.023 \text{ \AA}$  และ  $c = 4.980 \text{ \AA}$  โดยจากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดพบว่าเป็นโครงสร้างที่มีการเพี้ยนรูปไปจากโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพียงเล็กน้อยโดยเกิดการเคลื่อนตัวของอะตอมในระนาบ (200) ในทิศทาง [010] ซึ่งอะตอมทั้งสองชนิดยังอยู่ที่ตำแหน่ง 4(C) โดยอะตอมของ Cu และ In อยู่ที่ตำแหน่ง (0, 0.7, 0.25) และอะตอมของ Se อยู่ที่ตำแหน่ง (0, 0.1569, 0.25) การค้นพบนี้นำไปสู่การอธิบายกลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในตระกูลเทอเนอริย์ซึ่งได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Physics: Condensed Matter ซึ่งมีค่า Impact Factor 1.964 และได้ขยายผลการศึกษาไปยังการคำนวณเชิงทฤษฎีที่ผลงานอยู่ระหว่างการรอพิจารณาตีพิมพ์ในวารสารเดียวกันนี้อีกด้วย

##### **AgInTe<sub>2</sub>**

การศึกษาศาสตร์กึ่งตัวนำ  $\text{AgInTe}_2$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุมพบว่าที่ความดันบรรยากาศ  $\text{AgInTe}_2$  มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไฟไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.396 \text{ \AA}$  และ  $c = 12.515 \text{ \AA}$  มีค่า  $u = 0.24 \text{ \AA}$  และ  $\eta = 1.97$  ทั้งนี้พบว่ามีโครงสร้างร่วมเป็น

โครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลนที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.262 \text{ \AA}$  ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ได้มีการรายงานไว้แล้ว เมื่อเพิ่มความดันจนถึง 4.14 GPa พบว่าเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกที่มีหมู่สมมาตรเป็น  $Cmcm$  ที่มีพารามิเตอร์ภายในของอะตอม Ag และ In เป็น  $v = 0.75$  และของอะตอม Te เป็น  $v = 0.25$  ซึ่งพารามิเตอร์ภายในดังกล่าวทำให้โครงสร้างแบบ  $Cmcm$  มีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl ทั้งนี้เนื่องจากผลการทดลองในช่วงการเพิ่มความดันไม่สามารถระบุความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างได้ชัดเจน จึงอาจสรุปได้ว่าการเปลี่ยนโครงสร้างเริ่มเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 3 – 4 GPa และในการเปลี่ยนโครงสร้างนี้ พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีความอดุลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 34.01 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ  $Cmcm$  มีความอดุลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 57.52 GPa ทั้งนี้มีปริมาตรลดลง 14 % และการเปลี่ยนโครงสร้างสมบูรณ์ที่ความดันประมาณ 6.25 GPa ในการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง ได้ทำการศึกษาการเปลี่ยนโครงสร้างโดยการคำนวณด้วย DFT ในสาร  $AgInTe_2$  โดยแบ่งตามการจำลองโครงสร้างผลึกที่ความดันสูง ได้เป็น 2 วิธีดังนี้

1. การคำนวณด้วยวิธี Geometry Optimization
2. การคำนวณด้วยวิธี Single Point Energy

โดย 2 วิธีดังกล่าวใช้ ultrasolf pseudopotential และฟังก์ชัน GGA- PBA โดยผลการคำนวณทั้งสองวิธีได้แสดงในตารางที่ 18

ตารางที่ 18 การเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งโดยการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี

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

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

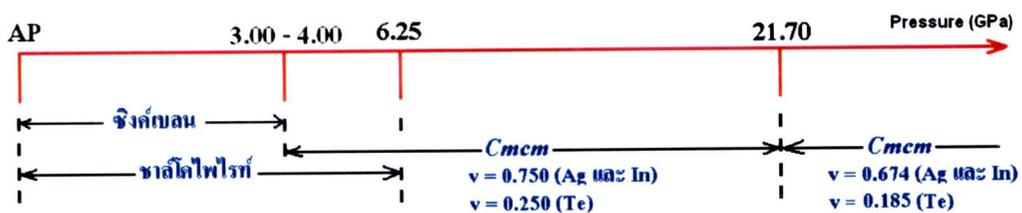
จากตารางที่ 18 พบว่าความดันที่เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่ง มีค่าอยู่ในช่วงความดันประมาณ 3 – 4 GPa ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ทั้งนี้ ทั้งโครงสร้าง ตำแหน่งของอะตอม ค่ามอดุลัสเชิงปริมาตร และปริมาตรที่ลดลงในการเปลี่ยนโครงสร้าง มีค่าใกล้เคียงและสอดคล้องกับผลการทดลองเช่นกัน จึงสรุปได้ว่าการคำนวณด้วย DFT ทั้งสองวิธี สามารถจำลองธรรมชาติของการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $AgInTe_2$  ภายใต้ความดันสูงได้ โดยเปลี่ยนโครงสร้างจากโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ไปเป็นโครงสร้างผลึกที่มีค่า  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  โดยมีตำแหน่งอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบ NaCl



การเปลี่ยนความดันครั้งที่สองเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 21.70 GPa ซึ่งการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวไม่มีการเปลี่ยนหมู่สมมาตร แต่มีการเปลี่ยนพารามิเตอร์ภายใน โดยโครงสร้างผลึกที่มีหมู่สมมาตรเป็น *Cmcm* ในการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่สอง มีค่าพารามิเตอร์ของอะตอม Ag และ In เป็น  $v = 0.674$  และของอะตอม Te เป็น  $v = 0.185$  ซึ่งทำให้พิจารณาได้ว่า มีการเลื่อนของระนาบ (200) ในทิศทาง [010] ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกับการเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $\text{CuInSe}_2$  ภายใต้ความดันสูง

การศึกษาสาร  $\text{AgInTe}_2$  ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 0.55 GPa และที่ความดันบรรยากาศ โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.396 \text{ \AA}$  และ  $c = 12.441 \text{ \AA}$  ซึ่งทั้งความดันที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างและค่าคงที่แลตทิซมีค่าต่างไปจากกระบวนการเพิ่มความดัน

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 26 GPa ได้แสดงไว้ในรูปที่ 68



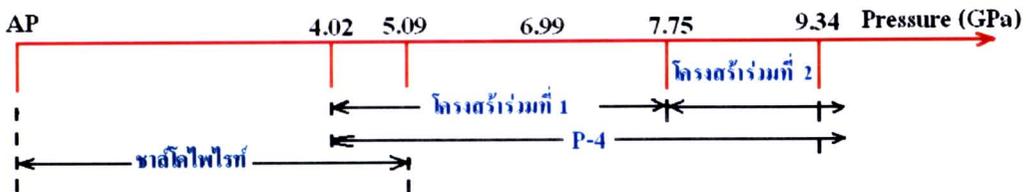
รูปที่ 68 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $\text{AgInTe}_2$  จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 26 GPa

### $\text{AgGaTe}_2$

การศึกษาสารกึ่งตัวนำ  $\text{AgGaTe}_2$  ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ชนิดกระจายมุม พบว่าที่ความดันบรรยากาศ  $\text{AgGaTe}_2$  มีโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์ที่มีค่าคงที่แลตทิซ  $a = 6.313 \text{ \AA}$  และ  $c = 11.994 \text{ \AA}$  มีค่า  $u = 0.27 \text{ \AA}$  และ  $\eta = 1.98$  โดยการเปลี่ยนโครงสร้างครั้งที่หนึ่งเกิดขึ้นที่ความดันประมาณ 4.02 GPa ซึ่งโครงสร้างที่ความดันสูงเป็นโครงสร้างผลึกแบบเทอร์โกนัลที่มีหมู่สมมาตร *P-4* และมีตำแหน่งของอะตอมคล้ายกับโครงสร้างผลึกแบบซิงค์เบลน ในการเปลี่ยนโครงสร้าง พบว่าโครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 41.21 GPa และโครงสร้างผลึกแบบ *P-4* มีค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรเท่ากับ 38.43 GPa และมีปริมาตรลดลงประมาณ 7 % ทั้งนี้ในการเปลี่ยนโครงสร้างดังกล่าวพบว่ามีโครงสร้างร่วมเกิดขึ้นด้วย ซึ่งพิจารณาได้จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Mori และคณะ ซึ่งพบว่าโครงสร้างที่ความดันสูงเกิดโครงสร้างร่วมขึ้นเช่นกัน เนื่องจากโครงสร้างดังกล่าวมีแถบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏชัดเจนค่อนข้างน้อย จึงทำให้ไม่สามารถระบุโครงสร้างร่วมได้อย่างชัดเจน นอกจากนี้ทำนองเดียวกันกับในกรณีของสาร  $\text{AgInTe}_2$  ในการศึกษาสาร  $\text{AgGaTe}_2$  ในกระบวนการลดความดัน พบว่าการเปลี่ยนโครงสร้างกลับสู่โครงสร้างผลึกแบบซาลโคไพไรท์เกิดขึ้นที่ความดัน

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

การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $\text{AgGaTe}_2$  ภายใต้ความดันสูงด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชนิดกระจายมุม จากความดันบรรยากาศถึงความดันประมาณ 10 GPa ได้แสดงในรูปที่ 69



รูปที่ 69 การเปลี่ยนโครงสร้างของสาร  $\text{AgGaTe}_2$  จากความดันบรรยากาศถึงความดัน 9.34 GPa

### $\text{CeO}_2$

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

ตารางที่ 19 ช่วงของความดันที่ทำให้ผงผลึก  $\text{CeO}_2$  แต่ละขนาดเริ่มการเปลี่ยนโครงสร้าง และร้อยละของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง

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

จากตารางที่ 5.2 พบว่าความดันที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผงผลึก  $\text{CeO}_2$  แต่ละขนาดนั้นกว้าง จึงไม่สามารถระบุค่าที่ชัดเจนได้ อย่างไรก็ตาม จากงานวิจัยของ Wang *et al* [25] พบว่าผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดัน 22.3 GPa ซึ่งมีค่าต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึกเดี่ยว  $\text{CeO}_2$  ที่ความดันประมาณ 31 GPa แสดงให้เห็นว่าผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าจะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างที่ความดันต่ำกว่า ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า ผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $10.5 \pm 3.7 \text{ nm}$  จะเกิดการ

เปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดัน 19.59 – 22.30 GPa ในทำนองเดียวกัน ผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค  $36.8 \pm 16.0$  nm และขนาดอนุภาค  $53.2 \pm 14.3$  nm เริ่มมีการเปลี่ยนโครงสร้างในช่วงความดันที่มากกว่าผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีขนาดอนุภาค 9 – 15 nm แต่น้อยกว่าผลึกเดี่ยว  $\text{CeO}_2$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลจากงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang *et al* [25]

จากตารางที่ 19 เมื่อพิจารณาถึงแนวโน้มของปริมาตรที่ลดลงเทียบกับปริมาตรที่ความดันบรรยากาศ พบว่าผงผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีอนุภาคขนาดเล็กเมื่อเกิดการเปลี่ยนโครงสร้าง ปริมาตรจะลดลงมากกว่าผลึก  $\text{CeO}_2$  ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่