



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงไฟฟ้าในโลหะอย่างง่ายและสารกึ่งตัวนำแบบ  
ประกอบโดยใช้สภาวะรุนแรง

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์

กรกฎาคม 2558

สัญญาเลขที่ RSA5580014

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงไฟฟ้าในโลหะอย่างง่ายและสารกึ่งตัวนำแบบ  
ประกอบโดยใช้สถานะรุนแรง

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิดา บวรรัตนรักษ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัยสกว. และจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

รหัสโครงการ: RSA5580014

ชื่อโครงการ: การพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงไฟฟ้าในโลหะอย่างง่ายและสารกึ่งตัวนำแบบประกอบ  
โดยสภาวะรุนแรง

ชื่อนักวิจัย: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธิตี บวรรัตนรักษ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

E-mail Address: [thiti.b@chula.ac.th](mailto:thiti.b@chula.ac.th)

ระยะเวลาโครงการ: 3 ปี

### บทคัดย่อ

วัสดุในธรรมชาติล้วนถูกกำหนดสมบัติทางกายภาพโดยตัวแปรสำคัญทางอุณหพลศาสตร์สองปริมาณ ได้แก่ อุณหภูมิและความดัน ในขณะที่เทคโนโลยีปัจจุบันในการพัฒนาสมบัติของวัสดุนั้นได้เน้นไปที่การใช้คุณสมบัติในการศึกษา โครงการวิจัยนี้ได้พัฒนาเทคนิคในการศึกษาวิจัยโดยเพิ่มความสามารถในการใช้ความดันเพื่อเป็นกลไกหนึ่งย่นำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและส่งผลให้วัสดุต่างๆ ที่ศึกษามีสมบัติทางกลและทางไฟฟ้าที่แตกต่างออกไป ในรายงานวิจัยฉบับนี้ได้นำเสนอผลการวิจัยของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของโลหะและสารกึ่งตัวนำแบบประกอบภายใต้ความดันสูง วัสดุที่ได้รับการศึกษาในโครงการนี้คือ สตรอนเทียม สแกนเดียมไตรไฮไดรด์ ซิงค์ออกไซด์ ไอรอนเตตระโบไรด์ แกลเลียมอาร์เซไนด์ และซิลเวอร์อินเดียมไดเซลิไนด์ ผลการวิจัยส่วนหนึ่งได้ถูกตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิจัยระดับนานาชาติที่มีอิมแพคแฟกเตอร์สูงแล้วจำนวนทั้งสิ้นห้าบทความและได้รับการตอบรับแล้วอยู่ระหว่างการตรวจสอบต้นฉบับอีกหนึ่งบทความซึ่งเกินจากเป้าหมายของการดำเนินโครงการดังกล่าว รายละเอียดในภาคผนวกนอกจากนั้นแล้วยังมีบทความที่อยู่ระหว่างการเตรียมเพื่อส่งตีพิมพ์อยู่อีกทั้งสิ้นสองบทความทำให้โดยรวมแล้วคาดว่าจะได้จำนวนผลงานวิจัยจากโครงการนี้เป็นจำนวนทั้งสิ้นแปดบทความ

คำหลัก: การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โมเมนต์แอนนิลเซิลล์

ทฤษฎีฟังก์ชันแนลความหนาแน่น ความดันสูง

Project Code: RSA5580014

Project Title: Enhancing the Mechanical and Electrical Properties of Simple Metals and Compound Semiconductors using Extreme Conditions

Investigator: Assistant Professor Dr.Thiti Bovornratanaraks

Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University

E-mail Address: Thiti.b@chula.ac.th

Project Period: 3 years

### Abstract

Materials in our nature are governed by the two thermodynamic variables namely temperature and pressure. While the current material technological developments are highly depend on temperature, this research project proposed to develop high pressure techniques for electrical and mechanical properties enhancing in materials. This report presents structural phase transition in strontium scandiumtrihydride zincoxide iron tetraboride gallium arsenide and silver indium diselenide under extreme conditions. The outputs from this project have been published in five high impact factor journals and one has been accepted which have already gone over the requirement. Moreover, two manuscripts are also under consideration by journals. Therefore, the total output from this project is expected to be eight publications.

Keywords: X-ray diffraction, Structural phase transition, Diamond anvil cell, Density Functional Theory, High Pressure

## หน้าสรุปโครงการ (Executive Summary)

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงไฟฟ้าในโลหะอย่างง่ายและสารกึ่งตัวนำแบบประกอบโดยสภาวะรุนแรง

(ภาษาอังกฤษ) Enhancing the Mechanical and Electrical Properties of Simple Metals and Compound Semiconductors using Extreme Conditions

งานวิจัยชิ้นนี้ต้องการพัฒนาเทคนิคการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรงทั้งในเชิงการศึกษาโดยการทดลองและการทำนายเชิงทฤษฎีซึ่งรวมไปถึงการเข้าในการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและความมีเสถียรภาพของโครงสร้างต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งคือการใช้เทคนิคสภาวะรุนแรงในการพัฒนาสมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงไฟฟ้า นอกจากนั้นแล้วยังได้นำเครื่องมือวิจัยที่พัฒนาขึ้นทั้งในเชิงการทดลองและทฤษฎีนี้ไปประยุกต์ใช้งานในการวิจัยภายใต้สภาวะรุนแรงในวัสดุที่มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น วัสดุพลังงานได้แก่วัสดุที่ใช้เก็บไฮโดรเจนในสภาวะของแข็ง นั่นคือสแกนเดียมไดไฮไดรด์ จากผลการศึกษาวิจัยพบว่าภายใต้ความดันสูงวัสดุชนิดนี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและมีความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนได้มากขึ้น โดยผู้วิจัยได้ระบุถึงกลไกของการเกิดคุณสมบัติดังกล่าวและมีผลงานวิจัยตีพิมพ์ถึงสองฉบับโดยหนึ่งในนั้นได้รับการอ้างอิงจากนักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบล Prof. Roald Hoffmann อีกด้วย นอกจากนี้แล้วในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำแบบประกอบผู้วิจัยได้ทำการศึกษาซิลเวอร์อินเดียมไดเซลิไนด์ซึ่งเป็นการต่อยอดงานวิจัยจากโครงการวิจัยก่อนหน้านี้ที่ได้รับการสนับสนุนจาก สกว. โดยทำการศึกษาถึงรายละเอียดเชิงโครงสร้างและกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างผลึก รวมทั้งสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปโดยผลงานวิจัยนี้ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์แล้วดังแสดงในภาคผนวก สำหรับซิงค์ออกไซด์ผู้วิจัยได้ศึกษาถึงการเกิดรูปร่างของผลึกระดับนาโนในรูปแบบต่างๆ ภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ความดันสูงโดยอาศัยฟิสิกส์ทฤษฎีในการอธิบายพลังงานซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการทดลองและสามารถใช้เป็นหลักการในการออกแบบรูปร่างขณะทำการสังเคราะห์ของผลึกนาโนซิงค์ออกไซด์ได้เป็นอย่างดีและผลงานวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์เป็นจำนวนสองฉบับโดยแบ่งออกเป็นแนวคิดและทฤษฎีในการศึกษารวมทั้งการทดสอบกับการทดลองหนึ่งฉบับ และผลการวิจัยที่เป็นการศึกษาต่อยอดเชิงลึกเพื่อเสนอแนะแนวทางการประยุกต์ใช้งานอีกหนึ่งฉบับ โดยได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Physics นอกจากนี้แล้วผู้วิจัยยังได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของไอรอนเตตระโบไรด์ภายใต้ความดันสูง โดยอาศัยความร่วมมือในการศึกษาด้านการทดลองกับผู้ร่วมวิจัยชาวต่างประเทศและนิสิตทุนโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก โดยพบว่าที่สภาวะความดันสูงวัสดุชนิดนี้จะมีค่าความแข็งสูงมาก (Super hard materials) และมีสมบัติโปร่งใสคือแสงสามารถเดินทางผ่านได้ใกล้เคียงกับแก้ว ผลการวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Proceeding of the National Academy of Science ซึ่งมีค่า Impact Factor 9.674 และสำหรับแกเลียมอาร์เซไนด์ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลที่ความดันสูงและทำนายกลไกการ

เปลี่ยนแปลงโดยละเอียด ส่วนการศึกษาในวัสดุประเภทโลหะนั้น ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาตรอนเทียมโดยละเอียดเพื่ออธิบายถึงกลไกการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก โดยได้เน้นไปที่ความขัดแย้งระหว่างการทำนายทางทฤษฎีและผลการทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในโครงสร้างแบบโฮสเกส โดยผลการศึกษาดังกล่าวอยู่ระหว่างการส่งตีพิมพ์

สำหรับระบบการทดลองและการศึกษาวิจัยที่ได้พัฒนาขึ้นนั้นนั้นอาจกล่าวได้ว่าสามารถใช้เป็นเครื่องมือที่สำคัญในการศึกษาวัสดุศาสตร์ภายใต้สภาวะรุนแรงต่อไปได้ โดยเฉพาะการสอดคล้องประสานกันของการใช้ผลจากการศึกษาวิจัยโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาเป็นจุดเชื่อมต่อการใช้เทคนิคการคำนวณเชิงทฤษฎีเพื่อทำนายสมบัติและเสถียรภาพของโครงสร้างต่าง ๆ นั้นถือว่าใช้งานได้จริงและเป็นพื้นฐานในการพัฒนาวัสดุให้มีสมบัติทั้งเชิงกลและเชิงไฟฟ้าเพื่อประยุกต์ใช้งานกับนวัตกรรมของวัสดุในปัจจุบันได้เป็นอย่างดี

## เนื้อหางานวิจัย

## บทที่ 1 บทนำ

การทดลองทางฟิสิกส์เพื่อศึกษาโครงสร้างและสมบัติของวัสดุโดยการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทางอุณหภูมิศาสตร์อื่น ได้แก่ อุณหภูมิและความดันเป็นที่สนใจของนักวิทยาศาสตร์จากหลายสาขาวิชามาเป็นเวลานานแล้ว ขณะที่การทดลองส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญเนื่องจากเทคโนโลยีในการควบคุมอุณหภูมินี้มีการใช้งานอย่างกว้างขวางอย่างไรก็ตามในระยะสิบปีที่ผ่านมาการทดลองทางด้านความดันมีการพัฒนาไปอย่างรวดเร็วโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูงโดยใช้ Diamond Anvil Cell การทดลองโดยใช้ตัวแปรเป็นความดันนี้มีข้อดีในการศึกษาสมบัติทางฟิสิกส์และในการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อุณหภูมิคือ การเพิ่มความดันนั้นเป็นการลดปริมาตรหรือกล่าวได้ว่าเป็นการนำอะตอมโมเลกุลของสารให้เข้ามาใกล้กันมากขึ้นโดยแรงทางกลศาสตร์เพียงอย่างเดียว ทำให้การเปลี่ยนแปลงสถานะหรือการสร้างพันธะเกิดจากการปฏิสัมพันธ์ระหว่างอะตอมที่ได้รับแรงกระทำให้มาอยู่ใกล้กันมากกว่าที่สภาวะความดันปกติ ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมินั้นเป็นการกระตุ้นให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโดยทางอ้อม กล่าวคือเมื่ออะตอมหรือโมเลกุลมีการสั่นมากขึ้นเนื่องจากได้รับการกระตุ้นจากการเพิ่มอุณหภูมิก็จะมีการเคลื่อนตัวเข้าใกล้กันและเป็นการเหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง อย่างไรก็ตามในกรณีนี้พลังงานรวมของระบบจะถูกรบกวนอย่างมากจากการสั่นที่เพิ่มขึ้นทำให้อาจกล่าวได้ว่าการศึกษการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างนั้นตัวแปรที่มีผลโดยตรงและมีการรบกวนระบบน้อยกว่าคือความดัน ภายใต้สภาวะความดันสูงผลึกมีการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างซึ่งมีผลโดยตรงต่อสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของผลึก การศึกษาโครงสร้างทางผลึกวิทยาของวัสดุภายใต้สภาวะความดันและอุณหภูมิสูงซึ่งรวมเรียกว่าสภาวะรุนแรง (Extreme Conditions) จึงเป็นกระบวนการสำคัญอันจะนำไปสู่ความเข้าใจฟิสิกส์ของวัสดุภายใต้สภาวะรุนแรง เช่น การเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างแถบพลังงานและการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนในลำดับชั้นต่างๆอันเป็นผลเนื่องมาจากความดันและอุณหภูมิ ในปัจจุบันเมื่อความสนใจของการศึกษาและพัฒนาวัสดุมีมากขึ้นเพื่อสนองตอบความต้องการในการใช้งานประยุกต์ต่างๆ รวมทั้งการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโน เหล่านี้ล้วนต้องการความเข้าใจในสมบัติทางฟิสิกส์ และ โครงสร้างของวัสดุที่ความดันและอุณหภูมิต่างๆ กัน โครงการวิจัยนี้ต้องการสร้างรากฐานงานวิจัยทางด้านฟิสิกส์ภายใต้สภาวะรุนแรงในประเทศไทยโดยมุ่งเน้นที่การนำเทคโนโลยีทางด้านนี้มาศึกษาโครงสร้างของโลหะ ซึ่งเป็นการนำเอาเทคโนโลยีในการวิจัยทางด้านนี้มาใช้ในการศึกษาทางด้านวัสดุศาสตร์ซึ่งเป็นสาขาที่ได้รับความสนใจสูงแต่การศึกษาโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันนี้ยังมีน้อยมากในประเทศไทยเมื่อเทียบกับในระดับนานาชาติทั้งที่ผลการศึกษามีประโยชน์ต่อการพัฒนาเทคโนโลยีของวัสดุโดยเฉพาะกับวัสดุระดับนาโนได้อย่างชัดเจน

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของธาตุโลหะและวัสดุพื้นฐาน ซึ่งเป็นงานวิจัยต่อเนื่องจากงานวิจัยของหัวหน้าโครงการซึ่งมีผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติแล้วอย่างมากมายโดยเฉพาะอย่างยิ่งคือการระบุโครงสร้างของ Sr ภายใต้ความดันสูงนั้นจำนวนสาม โครงสร้างจากทั้งหมดที่มีการ



รายงานห้าโครงสร้างเป็นผลงานวิจัยที่หัวหน้าโครงการ [1-3] ซึ่งในจำนวนนี้เป็นวารสารที่มี Impact Factor 3.475 ถึงสองบทความด้วยกัน นอกจากนั้นแล้วยังได้มีการขยายการศึกษาไปสู่สารกึ่งตัวนำ GaAs ซึ่งเป็นวัสดุต้นแบบที่นำไปพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์แล้วพบว่าเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีช่วงกว้างของการตอบสนองต่อความยาวคลื่นแสงในช่วงต่าง ๆ มากที่สุด [4] และมีผลงานตีพิมพ์ไปแล้วถึงสองบทความ [5-6] สำหรับในส่วนของการใช้ทฤษฎีและการคำนวณเพื่อทำนายสมบัติทางฟิสิกส์ของวัสดุนั้นนอกเหนือจากการอธิบายการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สังเกตได้จากการทดลองแล้วโครงการนี้ยังต้องการขยายขอบเขตการวิจัยไปสู่การทำนายสมบัติของธาตุโลหะหมู่ IA ในสถานะของเหลวภายใต้ความดันสูงอีกด้วย ผลที่ได้จากการวิจัยนี้สามารถนำไปบูรณาการกับศาสตร์อื่นๆ ได้อย่างกว้างขวางเนื่องจากเครื่องมือที่พัฒนานี้จะเป็นเครื่องมือสำคัญในการศึกษาและสังเคราะห์วัสดุอื่นๆ ภายใต้ความดัน เช่น โลหะ และสารกึ่งตัวนำที่จะได้นำไปพัฒนาเป็นอุปกรณ์ต่างๆต่อไป หรือแม้แต่นำไปพัฒนาให้มีโครงสร้างทางเคมีที่แตกต่างออกไปเพื่อปรับสภาพการออกฤทธิ์ในร่างกายมนุษย์ให้เหมาะสมซึ่งเป็นเทคนิคใหม่ที่ได้รับการสนใจสูงและเริ่มมีการทำวิจัยโดยใช้เทคนิคนี้แล้วกับการพัฒนาบางชนิดในต่างประเทศ [7]

Diamond Anvil Cell เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สร้างสภาวะความดันสูงสำหรับการทดลองในห้องปฏิบัติการที่ได้รับความนิยมมากที่สุดในงานวิจัยทางด้านความดันเนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็ก มีความทนทานสูงและมีอายุการใช้งานยาวนานและสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการทดลองวัดค่าทางฟิสิกส์ได้หลายรูปแบบ[8] สำหรับในประเทศไทยการทดลองที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงสถานะและโครงสร้างเนื่องมาจากความดันยังมีน้อยมากและยังไม่มียานวิจัยที่มีการตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ การนำเอาเทคโนโลยีการทดลองทางด้านนี้มาใช้ในประเทศจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการพัฒนางานวิจัยทางด้านนี้ให้ทัดเทียมกับนานาชาติ ในระยะเวลาสิบปีที่ผ่านมาเทคโนโลยีทางด้านนี้ในระดับนานาชาติได้มีการพัฒนาไปอย่างมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งการศึกษาปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์สถานะของแข็งภายใต้สภาวะความดันสูง[9] เนื่องจากการเข้าใจในโครงสร้างผลึกของวัสดุเป็นพื้นฐานที่สำคัญในการศึกษาสมบัติของวัสดุหรือนำไปสู่การทำนายสมบัติในกรณีที่มีการวัดค่าทางการทดลองไม่สามารถกระทำได้ การศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงจึงเป็นส่วนสำคัญสำหรับการวิจัยวัสดุที่อยู่ภายใต้ความดัน ในช่วงเวลาไม่นานมานี้การศึกษาโครงสร้างของธาตุโลหะและสารกึ่งตัวนำภายใต้สภาวะความดันสูงได้รับการสนใจอย่างมากเนื่องจากธาตุหลายชนิดมีการเปลี่ยนทั้งโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ซิลิกอน(Si)เป็นธาตุหนึ่งที่ได้รับการสนใจอย่างมากจากการศึกษาโครงสร้างภายใต้ความดันสูงโดยมีรายงานการวิจัยพบว่าซิลิกอนมีโครงสร้างต่างๆ ที่ความดันสูงถึงหกโครงสร้างในช่วงความดันสูงถึง 50 GPa และมีการค้นพบว่าโครงสร้างสถานะที่สองที่ความดัน 12 GPa ซึ่งเป็นโครงสร้างแบบเตตระโกนอลนั้นมีสมบัติเป็นโลหะ[10,11] ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้จากการที่ความดันมีผลทำให้อะตอมเคลื่อนตัวเข้ามาอยู่ใกล้กันมากขึ้นและมีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอนเปลี่ยนไปซึ่งนอกจากมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของผลึกแล้วยังมีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติการนำไฟฟ้าด้วย สำหรับการเปลี่ยนแปลงสมบัติภายใต้ความดันสูงนี้ไฮโดรเจน (H) ซึ่งมีการทำนายว่าจะมีสมบัติเป็นโลหะที่ความดันสูงก็ได้รับการสนใจอย่างกว้างขวางใน

ทางการทดลอง[12]โดยที่ถ้าไฮโดรเจนกลายเป็นธาตุมีสมบัติเป็นโลหะจริงตามที่ได้รับการทำงานก็จะเป็ โลหะที่มีน้ำหนักเบาและมีความเป็นไปได้สูงที่จะนำวัสดุเหล่านี้ไปใช้ในเชิงอุตสาหกรรม

สำหรับงานวิจัยศึกษาโครงสร้างผลึกภายใต้สภาวะความดันสูงของธาตุโลหะหมู่ IA และ IIA ได้รับ ความสนใจอย่างกว้างขวางจากทั้งนักทดลองและนักทฤษฎีเนื่องจากภายใต้ความดันสูงโลหะเหล่านี้จะ เกิดการเปลี่ยนแปลงลำดับชั้นของอิเล็กตรอน กล่าวคือจากเดิมแบบที่มีลักษณะ s ไปเป็นแบบที่มีลักษณะ d [13-15] ซึ่งเป็นผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของพันธะในโครงผลึกจากเดิมที่เป็นแบบไม่มีทิศทางมา เป็นแบบมีทิศทาง ส่งผลให้จากเดิมที่โครงสร้างผลึกเป็นแบบชิดกันมากที่สุด (close pack) มาเป็นโครงสร้าง แบบที่อะตอมมิได้มีการจัดเรียงตัวแบบอยู่ใกล้กันมากที่สุดปรากฏการณ์นี้ทำให้ธาตุโลหะเหล่านี้เกิดการ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างอย่างมากภายใต้ความดันสูง อย่างไรก็ตามโครงสร้างทางผลึกวิทยาของธาตุ เหล่านี้ภายใต้ความดันสูงมีความซับซ้อนมากและส่วนใหญ่ก็ได้รับการระบุโครงสร้างที่ชัดเจนเมื่อไม่นาน มานี้ ยกตัวอย่างเช่น Li-III [16], Rb-IV and Rb-VI[17], Cs-V[18], Sr-III[2], Sr-IV [1], Sr-V[3] and Ba- IV[19] สำหรับโครงสร้างที่มีความแตกต่างจากกรณีทั่วไปคือในโครงสร้างของ Sr-V และ Ba-IV กล่าวคือ จากการศึกษาค้นคว้าพบว่าอะตอมของธาตุเหล่านี้มีการแยกตัวออกเป็นสองประเภทหรือมีการจัดเรียงตัว ของอิเล็กตรอนแตกต่างกันแล้วมีโครงสร้างแบบ Incommensurate ซึ่งมีลักษณะคล้ายกับโครงสร้างของซี โอไลท์และได้รับความสนใจอย่างมากมาเนื่องจากเป็นครั้งแรกที่มีการค้นพบว่าภายใต้ความดันสูงอะตอม ของธาตุชนิดเดียวกันสามารถเปลี่ยนแปลงไปเป็นอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวของลำดับชั้นของอิเล็กตรอน ต่างกันและมีโครงสร้างของผลึกคล้ายกับโครงสร้างของสารประกอบที่มีส่วนประกอบของอะตอมมากกว่า หนึ่งชนิดได้

สำหรับงานวิจัยทางด้านการแพทย์และเภสัชศาสตร์นั้นมีการใช้ Diamond Anvil Cell ในการ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของยา เช่นการปลูกผลึกของยาพาราเซตามอลที่ภายใต้ความดันสูงจากสารละลาย พาราเซตามอล[20] พบว่ามีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างที่อุณหภูมิต่ำ [7] รวมทั้งยังเสนอแนวทาง สังเคราะห์สารที่มีโครงสร้างกึ่งเสถียรที่สภาวะปกติ ภายใต้ความดันอีกด้วย สาเหตุหลักของการ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสารเหล่านี้เกิดจากปัจจัยหลักประการหนึ่งคือการที่ลำดับชั้นของอิเล็กตรอนของ อะตอมเกิดการเปลี่ยนแปลง การเข้าใจกลไกและระบบการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงนี้เป็น ส่วนสำคัญในการสังเคราะห์วัสดุที่มีสมบัติเฉพาะ และมีส่วนในการผลักดันการศึกษาทางทฤษฎีเกี่ยวกับ การเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ดังนั้นการเสริมสร้างงานวิจัยทางด้านนี้จึงเป็นส่วนสำคัญในการพัฒนา เทคโนโลยีทางด้านวัสดุศาสตร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนองโลหะและสารกึ่งตัวนำ หรือแม้แต่ในทาง เภสัชศาสตร์และการแพทย์

## บทที่ 2 ทฤษฎีพื้นฐาน

ในทางกลศาสตร์ควอนตัม สมการชโรดิงเงอร์ ประสบความสำเร็จในการอธิบายอนุภาคเดี่ยวใน ศักย์ต่างๆ สำหรับอนุภาคที่มีการเปลี่ยนแปลงตามเวลาจะถูกอธิบายด้วยสมการชโรดิงเงอร์ที่ขึ้นกับเวลา ซึ่ง ผลเฉลยมักจะถูกใช้ในการวิเคราะห์หาระดับพลังงานและคุณสมบัติอื่นๆของอิเล็กตรอนเดี่ยว อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้ไม่เหมาะสำหรับระบบที่ประกอบด้วยจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ หรือที่เรียกว่า ระบบหลายอนุภาค กลศาสตร์ควอนตัมสำหรับระบบนิวเคลียสและอิเล็กตรอนที่มีอันตรกิริยาต่อกัน สามารถแก้ปัญหาโดยใช้ สมการชโรดิงเงอร์หลายอนุภาค

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

โดย  $\hat{H}$  คือ แฮมิลโทเนียนของระบบสามารถเขียนในรูปของตัวดำเนินการ

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

เมื่อ  $M$  และ  $m$  คือ มวลของนิวเคลียสและมวลของอิเล็กตรอน ตามลำดับ  $\vec{R}$  และ  $\vec{r}$  คือ ตำแหน่งของนิวเคลียสและตำแหน่งของอิเล็กตรอน ตามลำดับ พจน์ทางขวามือในสมการ 2.2 ประกอบด้วย พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนกับนิวเคลียส พลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอน กับอิเล็กตรอน พลังงานจลน์ของนิวเคลียส และพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียส ตามลำดับ แต่ การแก้ปัญหของสมการนี้เป็นไปได้ยาก เนื่องจากถ้าระบบประกอบด้วยอนุภาค  $N$  ตัว จะทำให้ฟังก์ชันคลื่น มีระดับขั้นความเสรีถึง  $3N$  จึงมีการเสนอแนวคิดที่นิวเคลียสเคลื่อนที่ช้ามากเมื่อเทียบกับอิเล็กตรอน ดังนั้น  $\psi$  จึงขึ้นอยู่กับเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเท่านั้น เรียกการประมาณนี้ว่า การประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) [21] จากการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ ฟังก์ชัน คลื่นสามารถเขียนอยู่ในรูปของผลคูณระหว่างฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนกับฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส ทำให้พจน์ของพลังงานระหว่างนิวเคลียสกับนิวเคลียสเป็นค่าคงที่ และให้ความสำคัญในส่วนของอิเล็กตรอน ดังนั้น แฮมิลโทเนียนของระบบอิเล็กตรอนที่นิวเคลียสอยู่นิ่งสามารถเขียนได้เป็น

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j(j \neq i)} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad 2.3$$

ซึ่งแฮมิลโทเนียนนี้ยังไม่สามารถแก้ปัญหาได้โดยตรงเนื่องจากความซับซ้อนของฟังก์ชันคลื่นในระบบหลายอนุภาค การประมาณฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคจึงเริ่มมีการคิดค้นโดยทฤษฎีของฮาร์ทรี (Hartree's theory) [22] ซึ่งลดรูปฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคที่ซับซ้อนให้กลายเป็นผลคูณของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยว แต่ทฤษฎีฮาร์ทรีไม่สามารถอธิบายสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนได้ ต่อมาฮาร์ทรีและฟลอกก์ได้เสนอฟังก์ชันคลื่นของระบบหลายอนุภาคให้อยู่ในรูปของ Slater determinant ของฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนเดี่ยวเพื่อแก้ปัญหามิติปฏิสมมาตรของอิเล็กตรอน สามารถเขียนได้ในรูปเมทริกซ์ได้เป็น

$$\psi(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\bar{x}_1) & \psi_2(\bar{x}_1) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_1) \\ \psi_1(\bar{x}_2) & \psi_2(\bar{x}_2) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\bar{x}_N) & \psi_2(\bar{x}_N) & \cdots & \psi_N(\bar{x}_N) \end{vmatrix} \quad 2.4$$

ซึ่งทฤษฎีของฮาร์ทรีฟอกค์สามารถอธิบายระบบเล็ก ๆ ที่มีสมบัติปฏิสมมาตรของฟังก์ชันคลื่นและอันตรกิริยาแลกเปลี่ยน แต่ยังไม่รวมผลของสหสัมพันธ์ ระเบียบวิธีของฮาร์ทรีฟอกค์จึงไม่เหมาะที่จะใช้แก้ปัญหาระบบที่มีจำนวนอิเล็กตรอนมากๆ เนื่องจากใช้ทรัพยากรในการคำนวณมาก ดังนั้น ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory) จึงมีความเหมาะสมมากกว่าที่จะใช้แก้ปัญหาระบบหลายอนุภาคในของแข็งเนื่องจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นประกอบด้วย พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ที่มีความใกล้เคียงกับระบบจริง

ฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นหนึ่งในเทคนิคที่ได้รับความนิยมและประสบความสำเร็จในการแก้ปัญหาระบบหลายอนุภาค ซึ่งทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเป็นระเบียบวิธีที่ใช้กฎพื้นฐานทางฟิสิกส์ แต่มีการประมาณค่าในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ โดยฟังก์ชันนัลความหนาแน่นเริ่มจากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น [23]

#### ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น (Hohenberg-Kohn Theorem)

ทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์นสำหรับระบบที่มีสถานะพื้น มีทั้งหมด 2 ข้อ คือ

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

$$E = E[n(r)] \quad 2.5$$

2. ค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่แท้จริงของระบบเกิดจากค่าพลังงานที่ต่ำที่สุดของระบบ

$$E_0 = E[n_0(\bar{r})] \leq E[n(\bar{r})] \quad 2.6$$

ทำให้สามารถใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนแทนฟังก์ชันคลื่นในการแก้ปัญหามหาสมการชโรดิงเงอร์ได้

#### สมการโคห์น-ชาม (Kohn-Sham equations)

จากทฤษฎีบทโฮเซนเบิร์ก-โคห์น โคห์น-ชาม [24] เขียนพลังงานรวมของระบบในรูปฟังก์ชันนัลได้ดังนี้

$$E[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad 2.7$$

โดย  $T_s$  คือ พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

$U$  คือ พลังงานศักย์ที่ประกอบด้วยอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอน หรือ พลังงานฮาร์ทรี่ และพลังงานศักย์ภายนอกที่มาจากศักย์คูลอมบ์ของนิวเคลียส

$E_{xc}$  คือ พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ที่เกิดจากอันตรกิริยาของอิเล็กตรอน

สำหรับพจน์พลังงานจลน์และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนเป็นพจน์ที่สามารถเขียนได้ในรูปแบบเชิงวิเคราะห์ ส่วนผลทุกอย่างที่นอกเหนือจากนั้นจะรวมอยู่ในพจน์พลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ซึ่งไม่สามารถหาค่าแน่นอนตรงได้จึงมีการเสนอการประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่างๆ ซึ่งจะกล่าวในภายหลัง หลังจากนั้นโคห์นและซามได้หาค่าต่ำสุดของฟังก์ชันนัลของสมการที่ 2.7 จะได้สมการที่มีลักษณะคล้ายกับชโรดิงเงอร์ เรียก สมการ โคห์น-ซาม เขียนได้ดังนี้

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

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

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad 2.9$$

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

$V_H(\vec{r})$  คือ ศักย์ที่เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับอิเล็กตรอนหรือศักย์ฮาร์ทรี่

$V_{xc}(\vec{r})$  คือ ศักย์ที่เกิดจากการแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

เมื่อพิจารณาสมการ โคห์น-ซาม จะพบว่าศักย์ยังผลขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนทราบได้จากฟังก์ชันคลื่น และฟังก์ชันคลื่นคำนวณจากสมการ โคห์น-ซามที่ต้องทราบค่าศักย์ยังผลก่อน ดังนั้นจึงใช้วิธีการเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์ (self-consistent field) ในการแก้ปัญหสมการ โคห์น-ซาม สำหรับระบบของแข็งที่มีลักษณะเป็นคาบ จะใช้ทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) มาพิจารณาซึ่งฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนจะอยู่ในรูปของผลคูณของคลื่นระนาบ ดังสมการ

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

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

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad 2.11$$

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

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

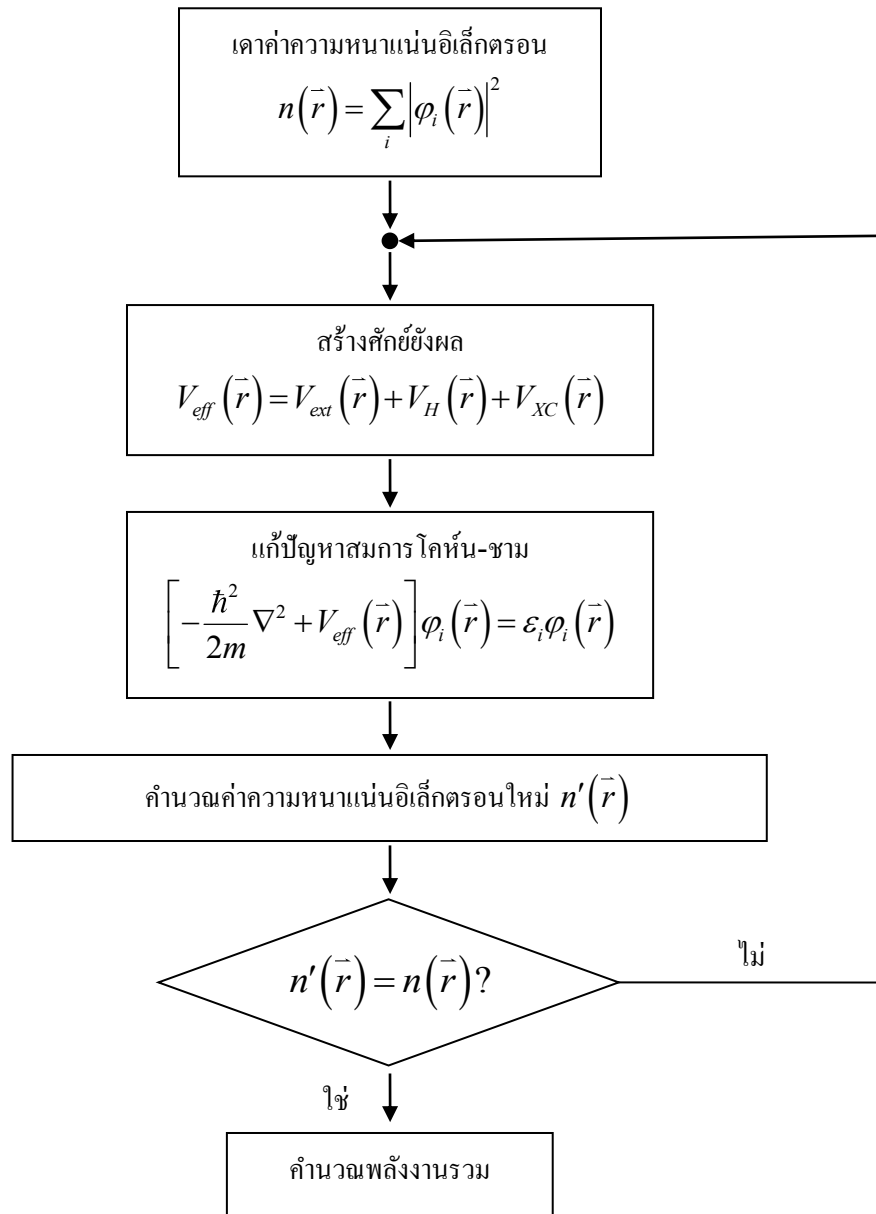
และฟังก์ชันคลื่นที่มีลักษณะเป็นคาบถูกให้นิยามเป็นผลรวมของเซตฐานคลื่นระนาบ จึงเขียนฟังก์ชันคลื่นได้ในลักษณะ

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

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

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

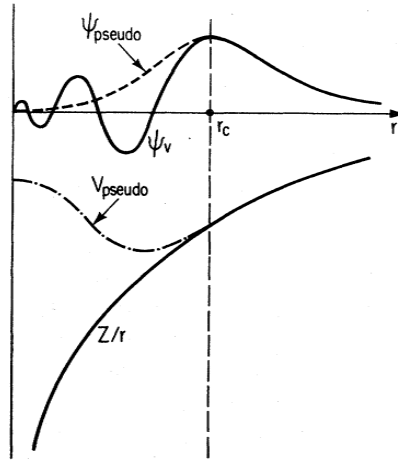
เพื่อนำไปสร้างศักย์ยังผลในสมการ 2.9 จากนั้นจึงแก้ปัญหасмการโคห์น-ฮามในสมการ 2.8 โดยใช้เมทริกซ์ ซึ่งจะได้ค่าเจาะจงออกมาและเซตคำตอบของ  $\{c_j\}$  ใหม่ จึงนำไปคำนวณหาค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่ในสมการ 2.14 แล้วเปรียบเทียบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนใหม่กับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเก่า เมื่อความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีค่าไม่ต่างจากเดิม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



ภาพที่ 2.4 แผนภาพแสดงกระบวนการวิธีเซลฟ์คอนซิสแตนท์ฟิลด์

### การประมาณค่าศักย์เทียม

เนื่องจากอิเล็กตรอนวงนอก (valence electron) มักส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมีและสมบัติทางฟิสิกส์มากกว่าอิเล็กตรอนแกน (core electron) จึงมีการเสนอศักย์เทียมมาแทนศักย์ยังผล เพื่อลดจำนวนคลื่นระนาบที่ต้องใช้ โดยลักษณะของศักย์เทียมแสดงได้ดังภาพที่ 2.5 โดยศักย์เทียมจะมีลักษณะฟังก์ชันคลื่นหลังจากระยะอิเล็กตรอนแกนเหมือนกับฟังก์ชันคลื่นจริง และความหนาแน่นของอิเล็กตรอนของศักย์เทียมที่ระยะก่อนระยะอิเล็กตรอนแกนจะเท่ากับค่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนจริง เมื่อนำมาพิจารณาในสมการ 2.13 จะเห็นว่า ลักษณะฟังก์ชันคลื่นของศักย์เทียมเป็นผลรวมของคลื่นระนาบซึ่งใช้จำนวนคลื่นระนาบน้อยกว่าฟังก์ชันคลื่นจริง



ภาพที่ 2.5 เส้นทึบแสดงฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอนทุกตัวและศักย์ที่เกิดจากนิวเคลียสกับอิเล็กตรอน เส้นประแสดงฟังก์ชันคลื่นเทียมและศักย์เทียม โดย  $r_c$  คือ ระยะของอิเล็กตรอนแกน (core electron) [25]

โดยทั่วไป ศักย์เทียม จะเขียนความหนาแน่นของอิเล็กตรอนวงนอกดังสมการ

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

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

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

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

### การประมาณค่าพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์

ในส่วนของพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์เป็นพจน์ที่ไม่สามารถหาค่าแม่นยำได้ ในงานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) [24] และแบบผลต่างทั่วไป (Generalized Gradient Approximation) [26] สำหรับการประมาณแบบความหนาแน่นเฉพาะที่ (Local density Approximation) โดยสมมุติพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง  $\vec{r}$  มี



ค่าเท่ากับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ต่ออิเล็กตรอนที่ทราบค่าแล้วในอิเล็กตรอนแก๊ส สามารถเขียนในรูปทั่วไปคือ

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

และ

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

กับ

$$\varepsilon_{XC}(n(\vec{r})) \equiv \varepsilon_{\text{hom}o}[n(\vec{r})] \quad 2.19$$

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

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

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

### พลังงานคัทออฟและ K-point

จำนวนของเซตฐาน  $(G_j)$  ถูกนิยามโดยพลังงานคัทออฟ ซึ่งถ้าจำนวนของเซตฐาน  $(G_j)$  มีมากมายไม่สิ้นสุดจะทำให้ได้ผลเฉลยจากสมการโคห์น-ฮามที่ถูกต้องแม่นยำ แต่ในทางปฏิบัติไม่สามารถทำได้เนื่องจากขอบเขตของการคำนวณ ดังนั้นจึงต้องประมาณค่าพลังงานคัทออฟที่เหมาะสม

จำนวนของ k-point เป็นสัดส่วนกับปริมาตรของเซลล์พื้นฐาน (primitive cell) ในของแข็ง จำนวนของโคห์น-ฮามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbital) ขึ้นอยู่กับขนาดของการเลือกใช้จำนวน k-point สำหรับระเบียบวิธีของมอนทอร์สท์-แพ็ค (Monkhorst-pack method) [29] สามารถเขียนฟังก์ชัน  $f(\vec{r})$  ตลอดทั้งเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ (first Brillouin zone) ได้ดังนี้

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

เมื่อ  $F(\vec{k})$  คือฟูเรียร์ทรานสฟอร์มของ  $f(\vec{r})$   
 $V$  คือ ปริมาตรของเซลล์  
 $w_j$  คือ ปัจจัยถ่วง

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

### สมการสถานะ (Equation of state)

จากการแก้ปัญหасмการโคห์น-ฮามจนได้ผลเฉลยเพื่อนำไปหาค่าพลังงานรวมของระบบที่ปริมาตรต่างๆ โดยพลังงานรวมสามารถเขียนอยู่ในรูปของปริมาตร เรียกว่า สมการสถานะ ซึ่งสมการสถานะที่นิยมใช้ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างภายใต้ความดันสูงอุณหภูมิคงที่ คือ สมการสถานะของเบริช-เมอร์นากัน (Birch-Murnaghan Equation of state) [30] โดยเริ่มจากเมอร์นากันคิดค้นสมการสถานะของเมอร์นากัน (Murnaghan Equation of state) ดังแสดงในสมการ

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \frac{(V_0/V)}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad 2.22$$

โดย  $E_0$  คือ พลังงานรวมที่ความดันเป็นศูนย์

$V_0$  คือ ปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

$B_0$  คือ ค่ามอดูลัสเชิงปริมาตรที่ความดันเป็นศูนย์

$B'_0$  คือ อนุพันธ์ของมอดูลัสเชิงปริมาตรเทียบกับความดัน ที่ความดันเป็นศูนย์

หลังจากนั้นมีการพัฒนาสมการสถานะของเมอร์นากันโดยเบริชและเมอร์นากัน ดังนี้

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0 V_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad 2.23$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการสถานะของเบริช-เมอร์นากันลำดับที่สาม (the third order Birch-

Murnaghan equation of state) จาก  $-\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = P$  ทำให้ได้สมการสถานะซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและปริมาตร คือ

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad 2.24$$

พลังงานเสรีกิบส์ (Gibbs free energy,  $G$ ) เป็นตัวแปรสถานะทางอุณหพลศาสตร์ที่ใช้ในการบ่งบอกการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุภายใต้ความดันสูงได้ จากสมการ

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

และ

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

โดย  $S$  คือ เอนโทรปี

$H$  คือ เอนทัลปี

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

### การคำนวณสมบัติทางไฟฟ้า

หลังจากการแก้ปัญหามสมการโคห์น-ฮาม จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นและศักย์ยังผล ซึ่งทำให้แฮมิลโทเนียนมีความสมบูรณ์ในสมการ 2.8 และจากทฤษฎีบทของบลอค (Bloch's theorem) ระดับพลังงานอธิบายได้ในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับ ซึ่งระดับพลังงานในแต่ละเวกเตอร์คลื่น  $\vec{k}$  สามารถหาได้โดย

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

ซึ่งการอธิบายระดับพลังงานของอิเล็กตรอนที่ดำเนินไปตามทิศทางที่มีสมมาตรสูงในเซลล์หน่วยพื้นฐานของโครงผลึกส่วนกลับเรียกว่า โครงสร้างแถบพลังงาน และความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอน (density of state) คือ จำนวนสถานะที่อิเล็กตรอนจะครอบครองได้ ซึ่งความหนาแน่นสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานใดๆ สามารถหาได้จากผลรวมของโครงสร้างแถบพลังงานที่ระดับพลังงานนั้นๆ

### การคำนวณสมบัติเชิงแสง

ในการคำนวณสมบัติเชิงแสง สามารถอธิบายได้ด้วยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถเขียนในรูปเชิงซ้อนได้

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

โดย  $\varepsilon_2$  คือ ส่วนจินตภาพของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก สามารถหาได้จาก

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

ซึ่ง ครรชนีหักท ( $N$ ) คือ อัตราส่วนของความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าภายในวัสดุนั้นเทียบกับความเร็วของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในสุญญากาศสามารถอธิบายในรูปเชิงซ้อน คือ

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

ในส่วนของจินตภาพของครรชนีหักทจะสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์การดูดกลืน

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

ซึ่งสัมประสิทธิ์การดูดกลืนจะเป็นตัวบ่งบอกพลังงานที่สูญเสียไปเมื่อคลื่นเดินทางผ่านวัสดุ และสัมประสิทธิ์การสะท้อนของพื้นผิว หาได้จาก

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

### บทที่ 3 รายละเอียดการคำนวณ

เพื่อความสมบูรณ์ ในบทนี้จะขอลำถึงรายละเอียดทางเทคนิคของการคำนวณพอสังเขป สำหรับโลหะทรอนเทียมเพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาวัสดุชนิดอื่นๆต่อไป โดยรายละเอียดการคำนวณใน วัสดุแต่ละชนิดนั้นจะบรรยายโดยละเอียดในแต่ละบทความดังแสดงในภาคผนวก สำหรับโลหะทรอนเทียมนี้ การคำนวณเบื้องต้นใช้ฟังก์ชันศักย์แบบ PAW โดยกำหนดให้อิเล็กตรอนในแถบพลังงาน 4s 4p 5s เป็น อิเล็กตรอนชั้นนอกสุด (valence states) และรัศมีของนิวเคลียสของโลหะทรอนเทียมใช้รัศมีเทียมที่ 2.5 อังสตรอม สำหรับพลังงานแลกเปลี่ยน-สหสัมพันธ์ ผู้วิจัยใช้ฟังก์ชันนัลแบบ generalized-gradient approximation (GGA) และ Spin exchange local density approximation (sx-LDA) ในการอธิบาย สำหรับ พารามิเตอร์อื่นๆ ในการคำนวณได้แก่ ค่า energy cutoff กำหนดไว้ที่ 500 eV การเลือกจุดใน irreducible Brillouin zone เพื่อการอินทิเกรตใช้วิธี Monkhorst-Pack scheme โดยเลือก 195 จุดสำหรับโครงสร้างแบบ fcc และ bcc 168 จุด สำหรับ Sr-III และ 60 จุดสำหรับ Sr-IV และ 81 จุดสำหรับ Sr-V

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

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

สมการสถานะนี้จะนำมาหาความสัมพันธ์ระหว่างพลังงาน ปริมาตร ความดัน และนำไปสู่การ คำนวณเอนทัลปีต่อไป โดยเมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรแล้วจะได้ทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทาง ไฟฟ้า เช่น โครงสร้างแถบพลังงานโดยอาศัยทฤษฎีที่ได้กล่าวไว้แล้วโดยละเอียดในบทที่สอง

## บทที่ 4 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์

### การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจาก FCC เป็น BCC

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมทั้งสองโครงสร้างที่คำนวณ ไปหารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน

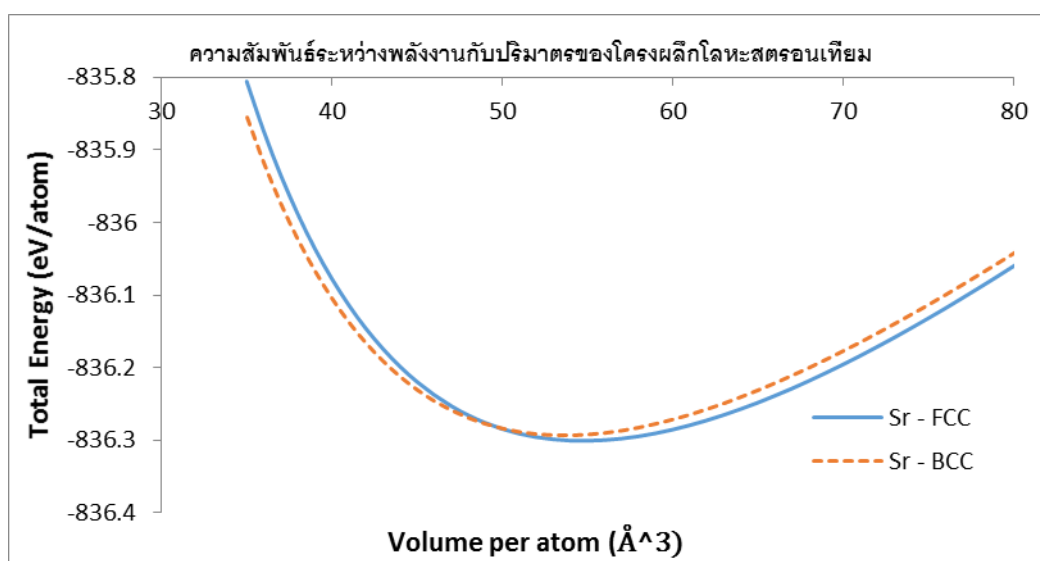
$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

โดยตัวแปรที่ได้จากการหารูปกราฟถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

	โครงสร้างแบบ FCC	โครงสร้างแบบ BCC
$B_0$ (GPa)	$6.9543 \times 10^{-2}$	$6.8208 \times 10^{-2}$
$B'_0$	3.3211	3.5021
$E_0$ (eV)	-836.2992	-836.2923
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	54.8176	53.6727

ตารางที่ 4.1 แสดงตัวแปรจากการหารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ Å<sup>3</sup>

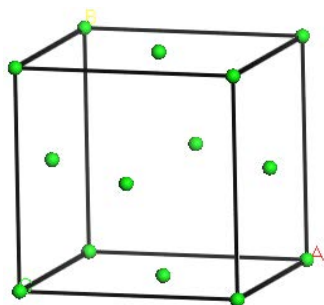
เมื่อนำชุดข้อมูลทั้งสองมาลงจุดเป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานรวมต่อหนึ่งหน่วยอะตอมและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอม



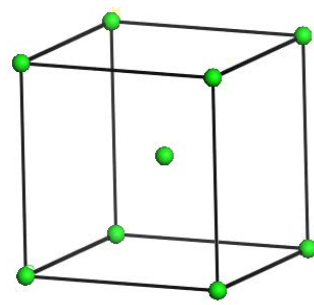
รูป 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

ในห้องปฏิบัติการ โลหะสตรอนเทียมจะมีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ สภาวะแวดล้อมปกติ แต่เมื่อบีบอัดปริมาตรของโลหะสตรอนเทียมด้วยความดันจากภายนอก โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็น BCC จากรูป 4.1 จะเห็นว่า เมื่อลดขนาดของปริมาตรจนถึงจุดที่เส้นโค้งทั้งสองตัดกัน โลหะสตรอนเทียมมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC เนื่องจากโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ BCC จะมีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยอะตอมต่ำกว่าโลหะสตรอนเทียมที่มี

โครงสร้างแบบ FCC ที่ปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ต่อหนึ่งหน่วยอะตอมเท่ากัน เมื่อพิจารณาค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะเชิงโครงสร้าง โดยคำนวณผ่านโปรแกรม Maple พบว่า โลหะสตรอนเทียมจะเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC ที่ค่าความดันประมาณ 1.02 GPa โดยตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้จากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกแบบ FCC ของโลหะ



รูปที่ 4.3 โครงสร้างผลึกแบบ BCC ของโลหะ

	ค่าที่คำนวณ ได้	ค่าที่วัดได้ จากการทดลอง [1]
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มี ลักษณะโครงสร้างแบบ FCC ณ ความดัน 0 GPa ( $\text{\AA}$ )	6.0273	6.0785
ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่มี ลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ขณะเกิดการ เปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC เป็น BCC ( $\text{\AA}$ )	4.6416	4.4069
ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยน สถานะทางโครงสร้าง (GPa)	1.02	3.50

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบข้อมูลที่มาจากการคำนวณและจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ

ที่มาของข้อมูลจากการทดลอง:

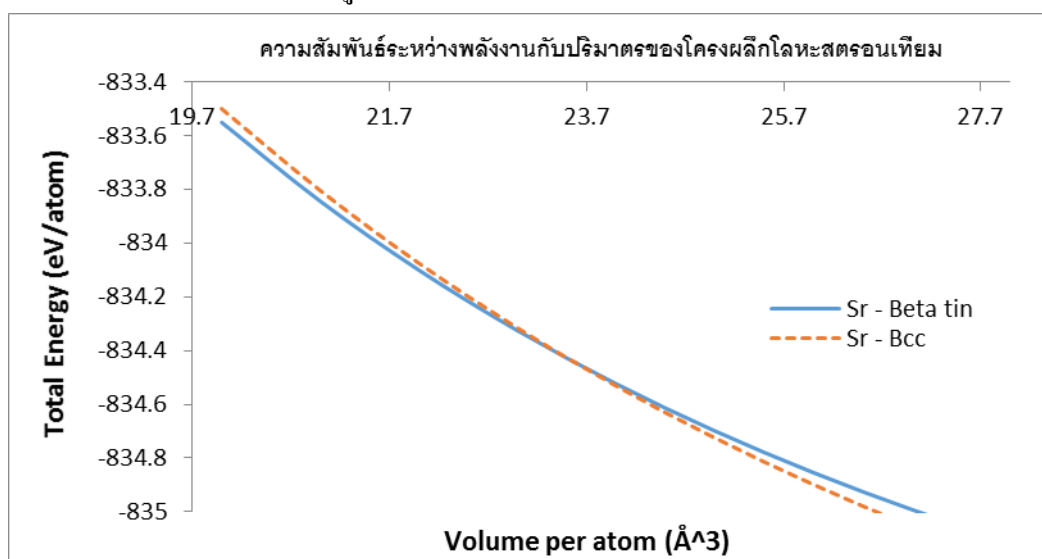
[1] T. Bovornratamaraks (2001). **High-Pressure Structural Studies of Strontium**. Ph.D. The University of Edinburgh.

จากตารางที่ 4.2 ที่สภาวะปกติ ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมที่คำนวณได้มีค่า  $6.0273 \text{ \AA}$  เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากการทดลองซึ่งมีค่า  $6.0785 \text{ \AA}$  จะเห็นว่าค่าคงที่แลตทิซที่ได้จากการคำนวณมีค่าน้อยกว่าเพียง 0.84% ของค่าที่วัดได้จากการทดลอง ทั้งนี้ค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยน

สถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ที่ได้จากการคำนวณนั้นมีค่าต่ำกว่าค่าที่วัดได้จากการทดลองประมาณ 2.50 GPa เนื่องจากว่าในการคำนวณแบบ “แอ็บ อินิซิโ” เราพิจารณาระบบที่สถานะพื้น (อุณหภูมิ 0 K) และใช้การประมาณของบอร์น-ออฟเพนไฮเมอร์ ส่งผลให้พจน์พลศาสตร์ของนิวเคลียสไม่ถูกนำมาพิจารณา ดังนั้นโดยทั่วไป ค่าความดันที่ได้จากการคำนวณจึงควรให้ค่าที่ต่ำกว่าค่าความดันที่วัดได้จากการทดลองซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ และเมื่อพิจารณาโลหะสตรอนเทียมขณะเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้าง ค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอนเทียมลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ที่คำนวณได้คือ  $4.6416 \text{ \AA}$  ซึ่งมีค่ามากกว่าเพียง 5.3% ของค่าคงที่แลตทิซที่วัดได้จากการทดลอง ดังนั้นวิธีการคำนวณแบบ “แอ็บ อินิซิโ” สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมจากโครงสร้างแบบ FCC ไปสู่โครงสร้างแบบ BCC ได้

### การเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างสู่ Sr-III

เมื่อนำชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีโครงสร้างแบบ  $\beta$  - tin ที่ได้จากการไปเข้ารูปด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน และนำมาเปรียบเทียบกับชุดข้อมูลของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC ได้กราฟดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานและปริมาตรหนึ่งหน่วยเซลล์ของโลหะสตรอนเทียม 2 โครงสร้าง

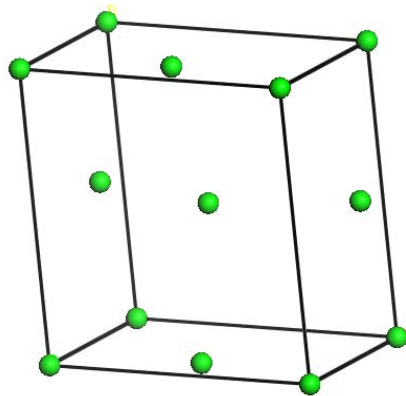


ตัวแปรที่ได้จากการเข้ารูปกราฟของทั้ง 2 โครงสร้างถูกแสดงในตารางที่ 4.3

	โครงสร้างแบบ $\beta$ - tin	โครงสร้างแบบ BCC
$B_0$ (GPa)	$7.5017 \times 10^{-2}$	$1.2568 \times 10^{-1}$
$B'_0$	2.5613	1.8934
$E_0$ (eV)	-836.0259	-836.2847
$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	52.3182	50.3188

ตารางที่ 4.3 แสดงตัวแปรจากการเข้ารูปกราฟด้วยสมการบอกสถานะของเบิร์ช-เมอร์นาแกน ในหน่วย eV และ Å<sup>3</sup>

เช่นเดียวกับการทดลองที่ 1 จากรูป 4.4 เห็นว่า หลังจากทีโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างแบบ BCC ถ้าเราเพิ่มความดันในระบบให้สูงขึ้น โลหะสตรอนเทียมจะเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างขึ้นอีกครั้งหรือมีการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้างจาก BCC ไปสู่ Sr-III ซึ่งเชื่อว่ามีลักษณะโครงสร้างแบบ  $\beta$  - tin ทั้งนี้ค่าความดันที่เหินยวนำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะทางโครงสร้าง จาก BCC ไปสู่ Sr-III เมื่อคำนวณด้วยโปรแกรม Maple พบว่าค่าความดันดังกล่าวมีค่าประมาณ 31.96 GPa ทั้งนี้การเปรียบเทียบข้อมูลที่ได้มาจากการคำนวณในโครงงานนี้กับข้อมูลที่วัดได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการถูกแสดงในตารางที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่ 4. 5 โครงสร้างผลึกแบบ  $\beta$  - tin ของโลหะสตรอนเทียม

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

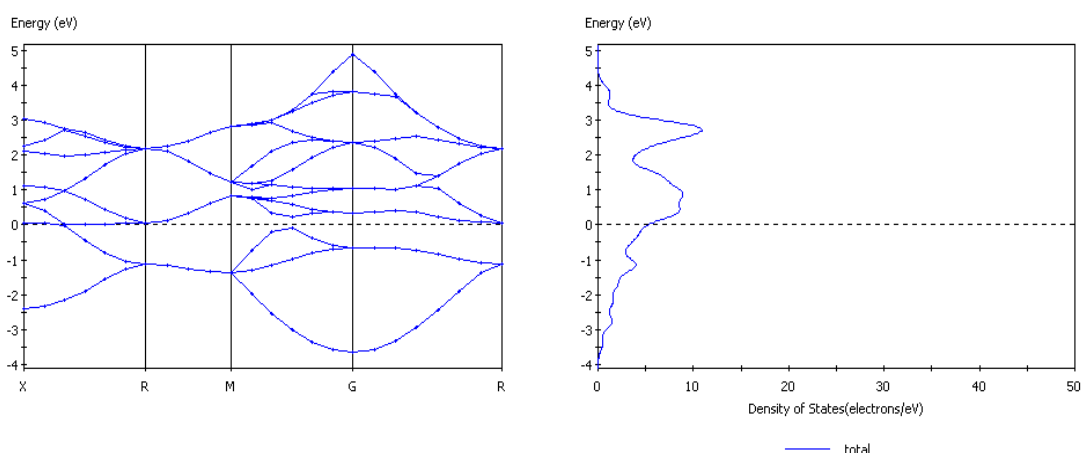
ตารางที่ 4.4 แสดงการเปรียบเทียบค่าคงที่แลตทิซของโลหะสตรอน ( $\beta$  - tin) ที่ความดัน 35 GPa

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

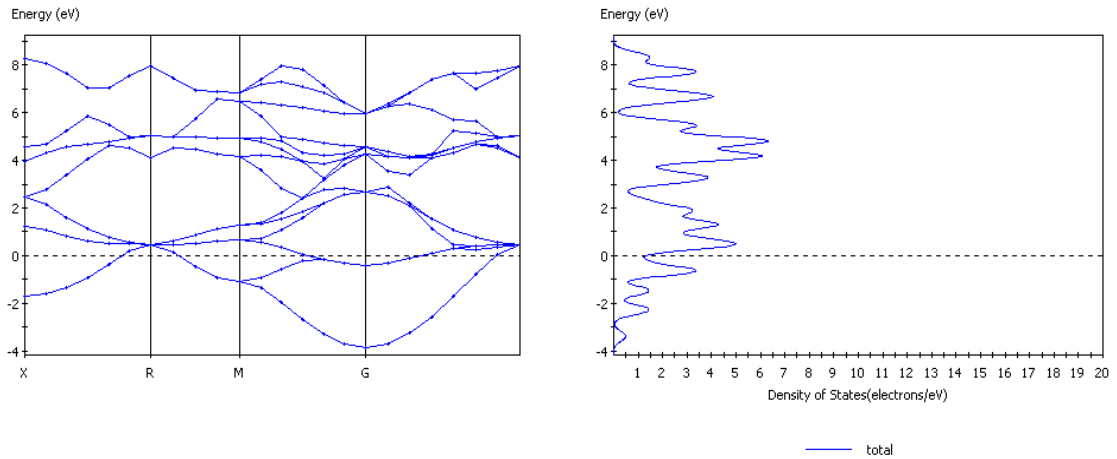
ตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบค่าความดันที่เหนี่ยวนำให้เกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก BCC สู่  $\beta$  - tin

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

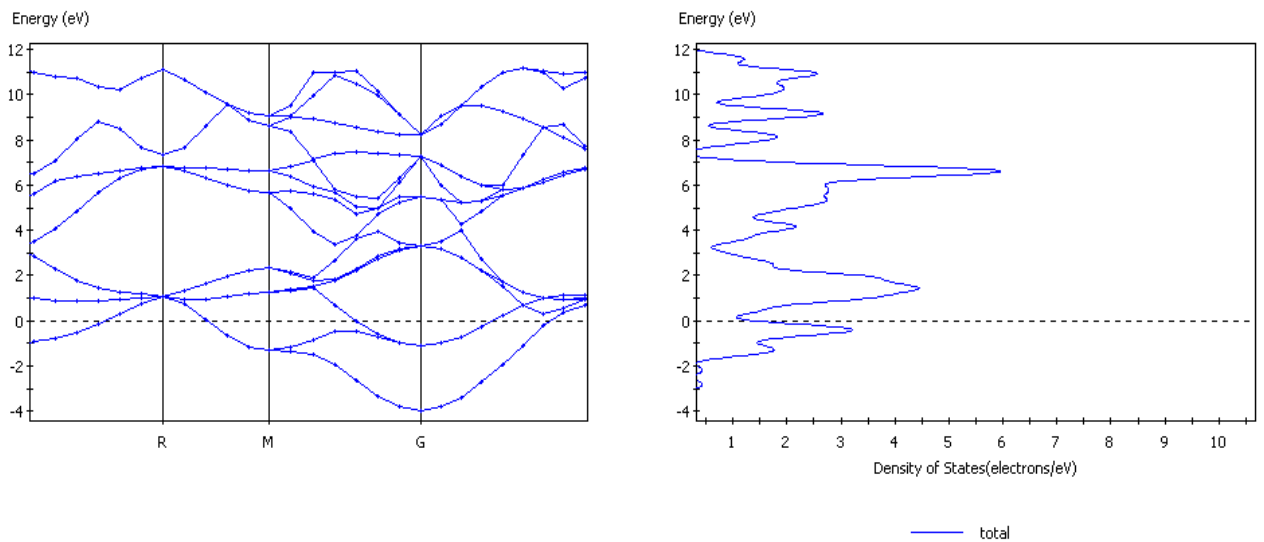
### โครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะ



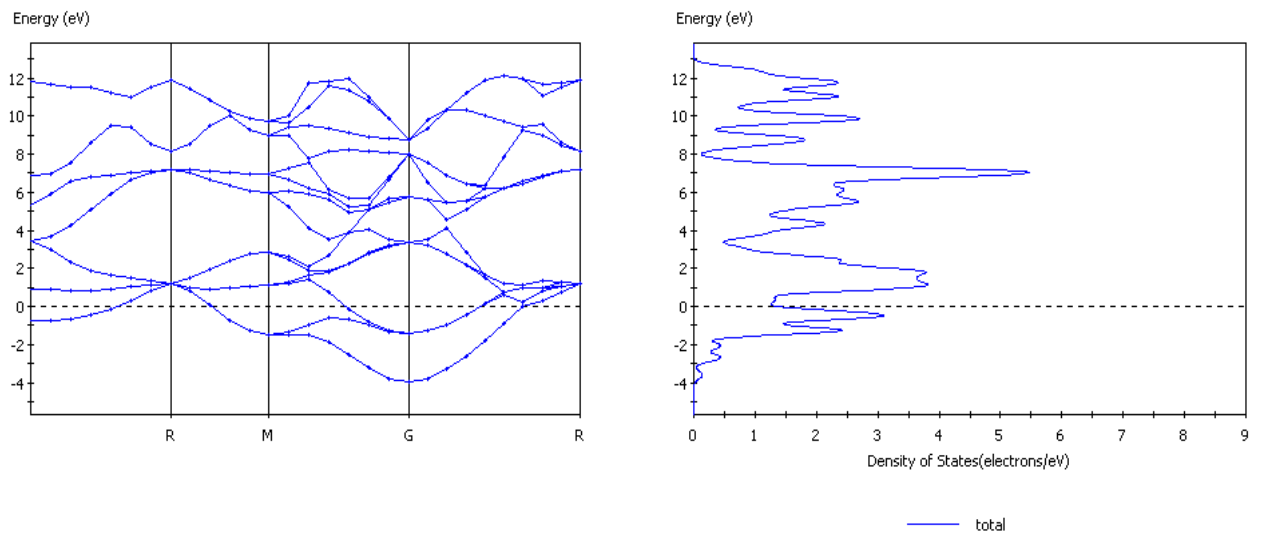
รูป 4.6 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ  
 สตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa  
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 5 electrons/eV



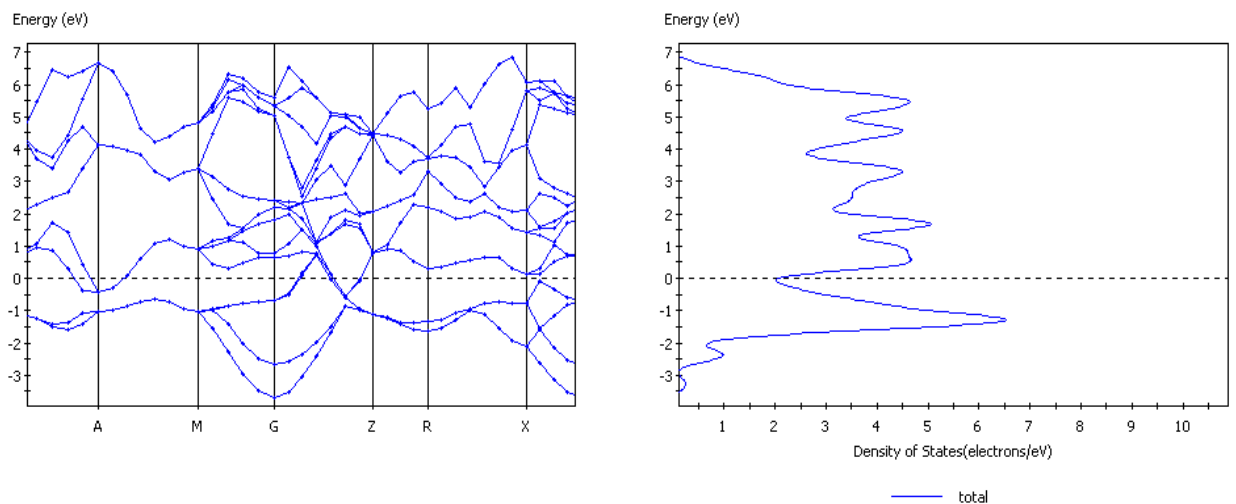
รูป 4.7 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ  
 สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa  
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



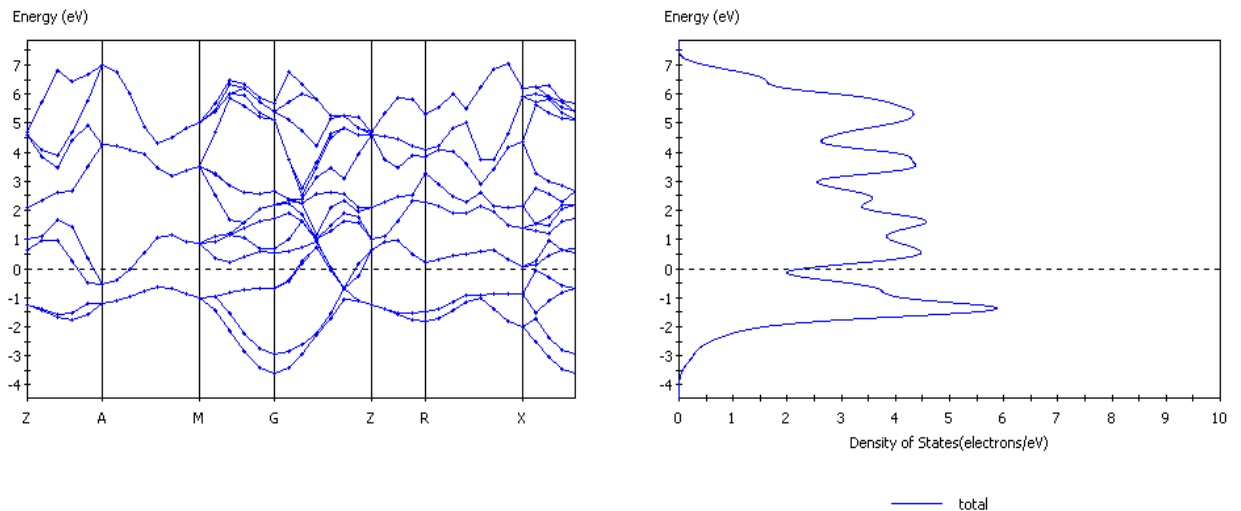
รูป 4.8 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ  
 สตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 17.0 GPa  
 โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 1 electron/eV



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



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

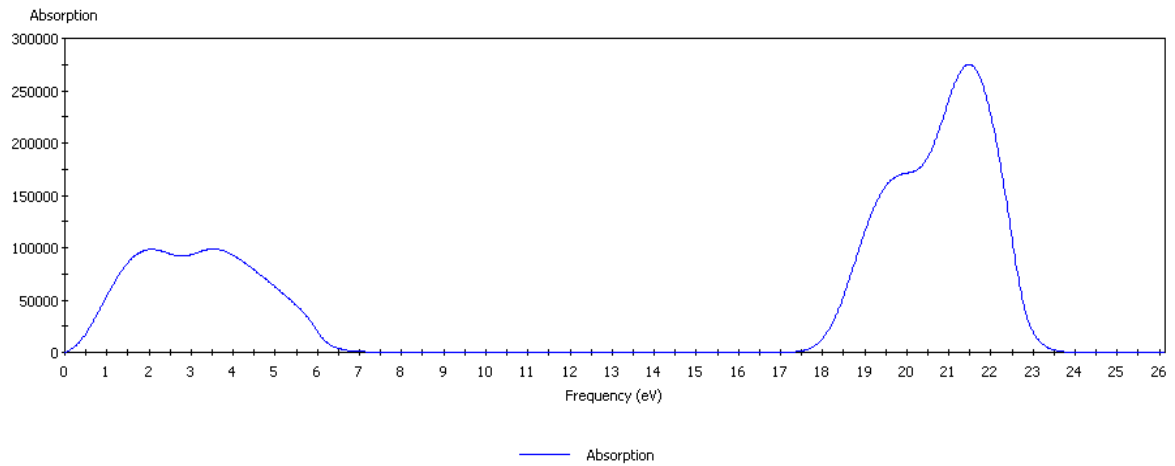


รูป 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงาน(ซ้าย) และความหนาแน่นสถานะ(ขวา) ของโลหะ  
สตรอนเทียม ( $\beta$  - tin) ที่ความดัน 37.0 GPa

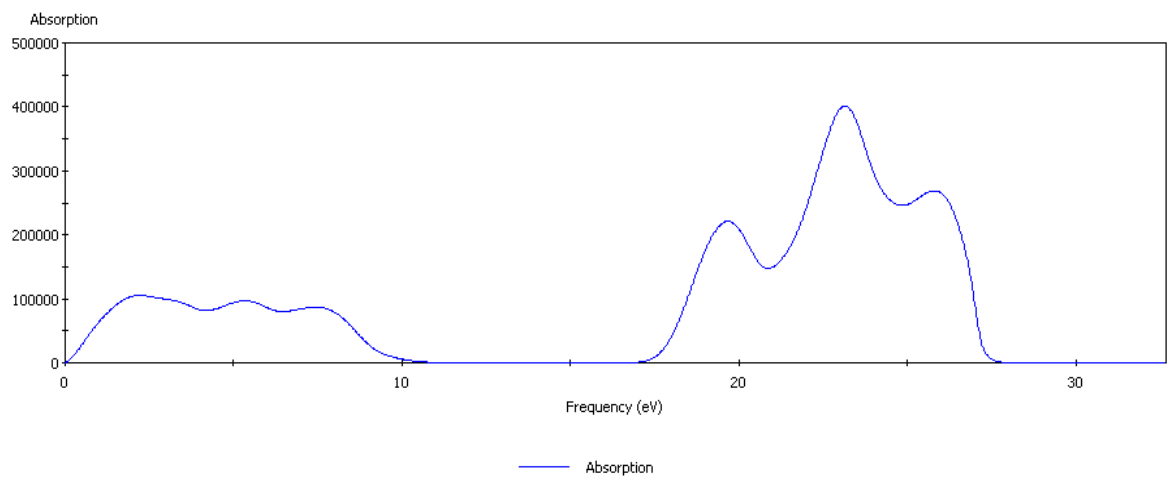
โดยความหนาแน่นของสถานะ ณ Fermi-Level (เส้นประ) มีค่า 2 electrons/eV

รูป 4.6 ถึง 4.11 แสดงโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียม ภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงานของโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันปกติ (รูป 4.6) จะเห็นว่าระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) นั้นปรากฏอยู่ที่กึ่งกลางแถบพลังงาน โดยระดับพลังงานที่อยู่ต่ำกว่าระดับพลังงาน Fermi จะถูกเติมเต็มด้วยอิเล็กตรอน ในขณะที่ระดับพลังงานที่อยู่เหนือกว่าระดับพลังงาน Fermi ขึ้นไปจะไม่มีอิเล็กตรอนอยู่เลย และไม่มีการปรากฏของช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) โครงสร้างแถบพลังงานลักษณะนี้เป็นโครงสร้างแถบพลังงานของโลหะ เพราะฉะนั้นจึงบอกได้ว่าโลหะสตรอนเทียมประพฤติตัวเป็นโลหะ ณ สภาวะความดันปกติ ซึ่งโครงสร้างแถบพลังงานลักษณะดังกล่าวยังคงปรากฏในโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ BCC และ  $\beta$ -tin (รูป 4.6 ถึง 4.11) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาความหนาแน่นสถานะของโลหะสตรอนเทียมที่มีลักษณะโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ  $\beta$ -tin พบว่าที่ระดับพลังงาน Fermi (เส้นประ) ค่าความหนาแน่นสถานะมีค่าไม่เท่ากับศูนย์ หรือก็คือมีสถานะให้อิเล็กตรอนอยู่ได้ ซึ่งให้เห็นว่าโลหะสตรอนเทียมมีสภาพความเป็นโลหะซึ่งให้ผลที่สอดคล้องจากการวิเคราะห์โครงสร้างแถบพลังงาน ดังนั้นจึงบอกได้ว่า ถึงแม้โลหะสตรอนเทียมจะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างภายใต้สภาวะความดันสูงแต่โลหะสตรอนเทียมยังคงประพฤติตัวเป็นโลหะดังเช่นที่สภาวะปกติ

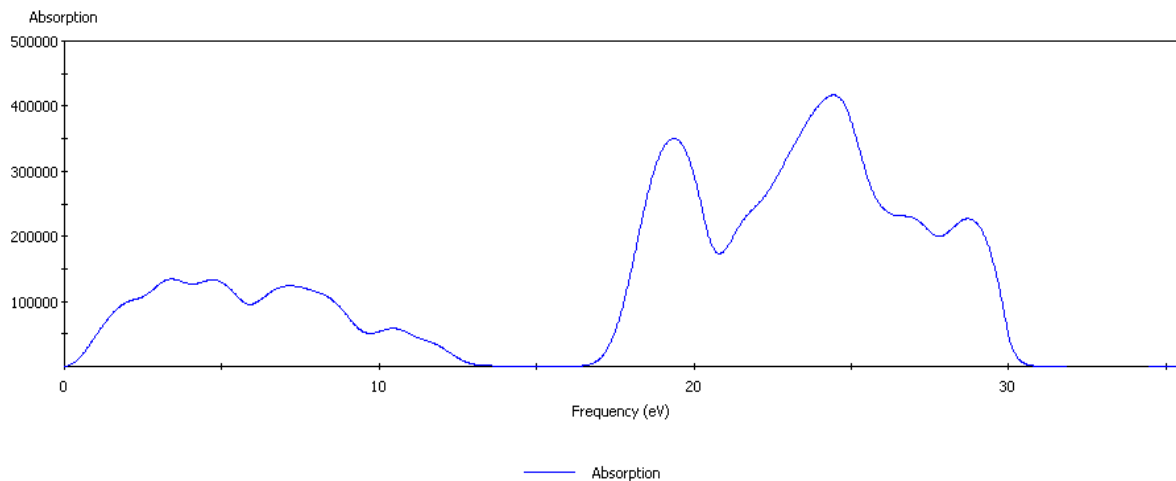
### สมบัติทางแสง (Optical properties) จากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม CASTEP



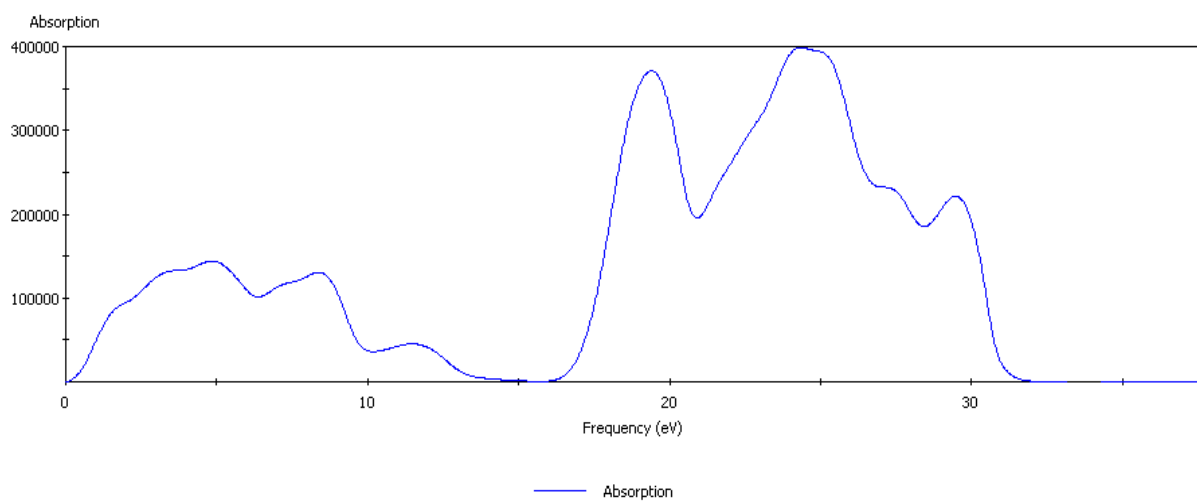
รูป 4.12 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 23.5 eV



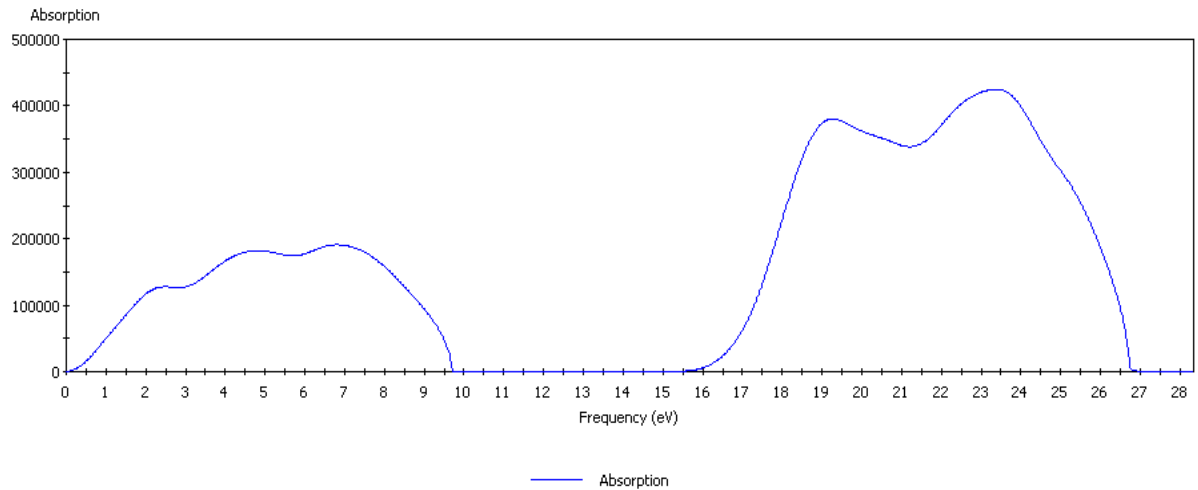
รูป 4.13 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.5 eV



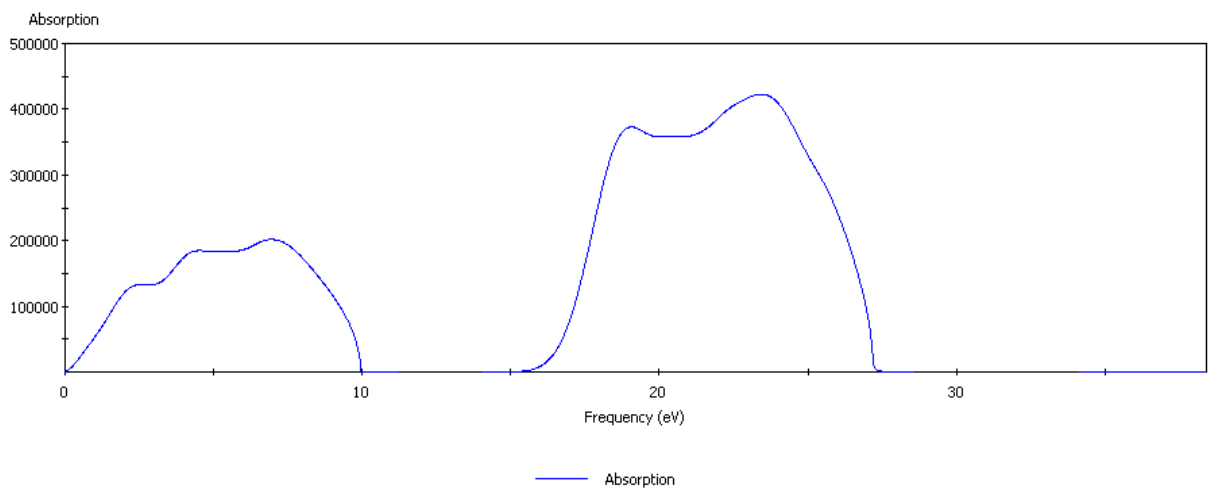
รูป 4.14 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่  
ความดัน 17.0 GPa  
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 30.5 eV



รูป 4.15 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่  
ความดัน 23.0 GPa  
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 31.5 eV



รูป 4.16 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม ( $\beta$  – tin)  
ที่ความดัน 32.0 GPa  
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 26.5 eV



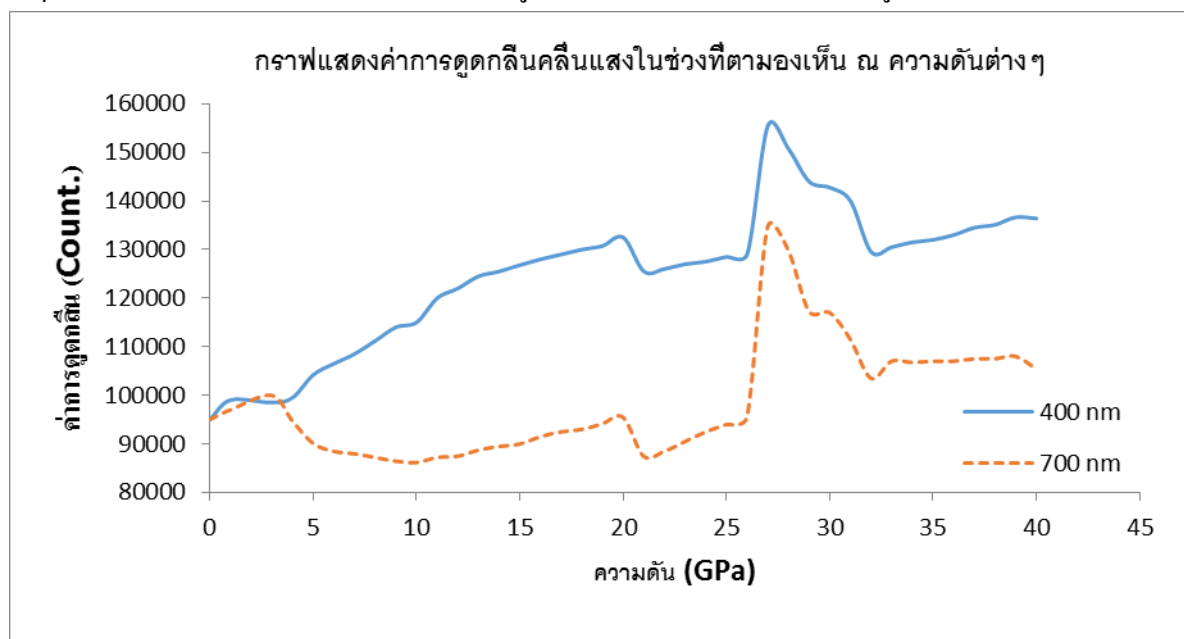
รูป 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ค่าพลังงานต่างๆของโลหะสตรอนเทียม ( $\beta$  – tin)  
ที่ความดัน 37.0 GPa  
โดยค่าพลังงานสูงสุดที่ถูกดูดกลืนมีค่าประมาณ 27.0 eV



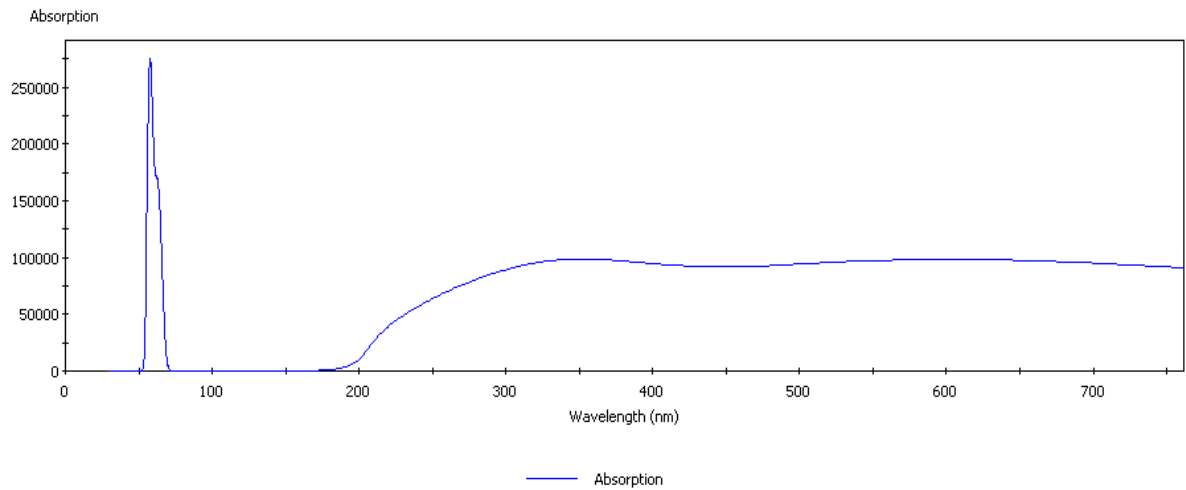
รูป 4.12 ถึง 4.17 แสดงการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันที่แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์พบว่า ค่าพลังงานสูงสุดของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่โลหะสตรอนเทียมดูดกลืนได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจาก FCC ไปเป็น BCC และมีค่าลดลงเมื่อโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างไปเป็น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

#### การดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นของโลหะสตรอนเทียม

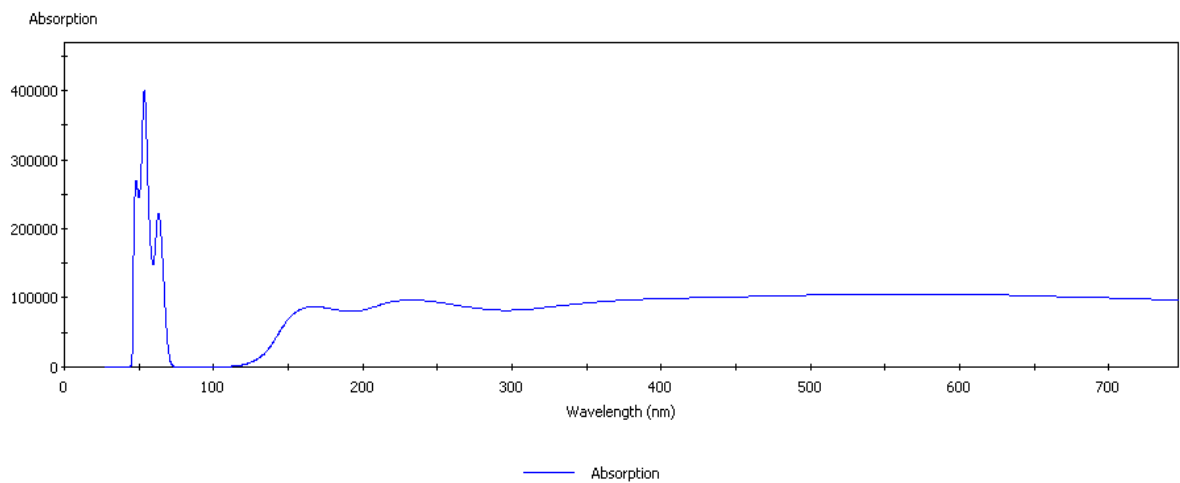
จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของโลหะสตรอนเทียมภายใต้ความดันต่างๆ เมื่อพิจารณาค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วง 400-700 nm ซึ่งเป็นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (Visible light) และนำมาลงจุดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนและความดัน ได้กราฟดังรูป 4.18



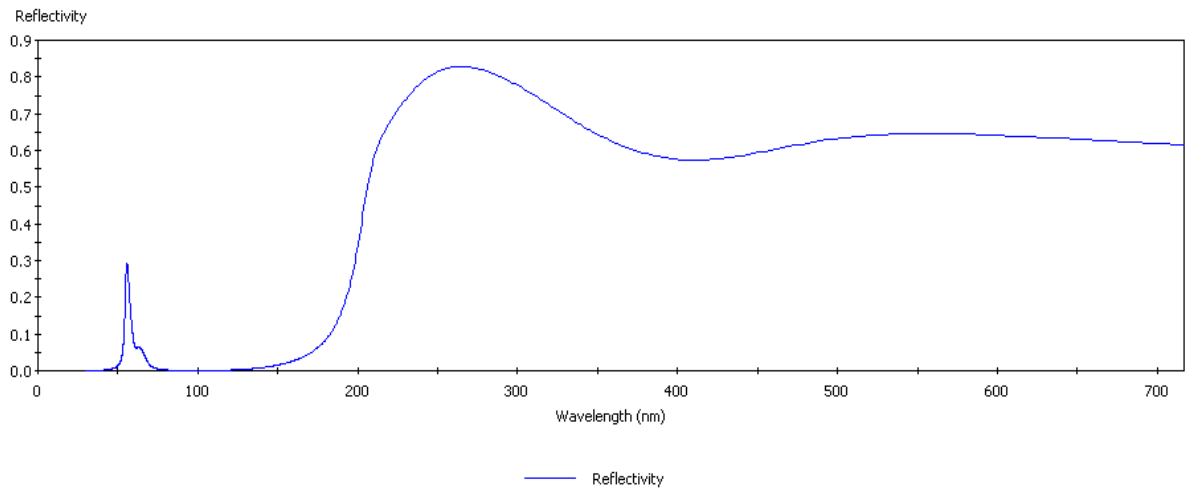
รูป 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็น ณ ความดันต่างๆ ของโลหะสตรอนเทียม



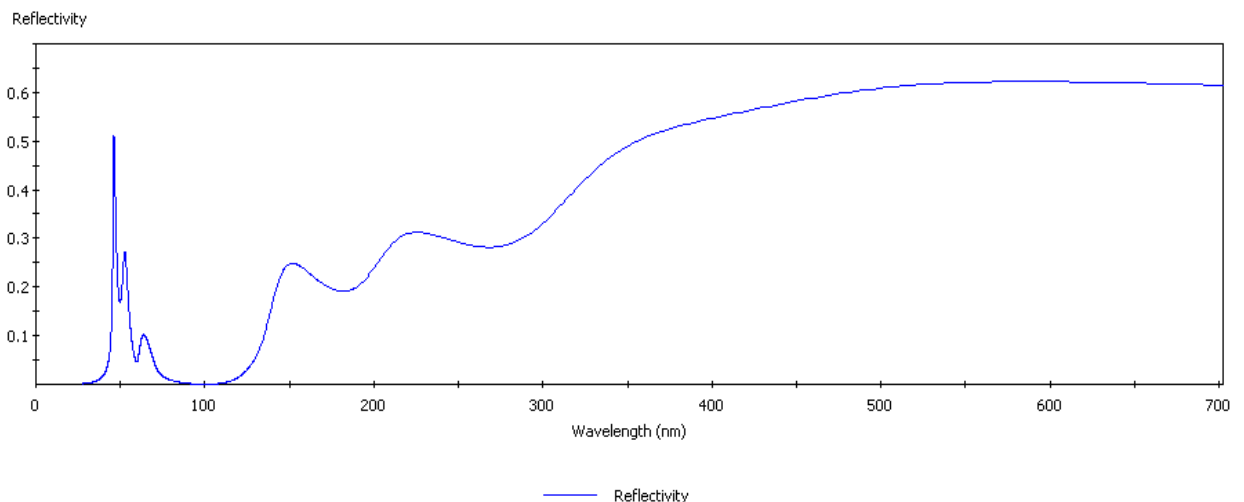
รูป 4.19 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 57.5 nm



รูป 4.20 แสดงค่าการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa โดยคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ถูกดูดกลืนได้ดีที่สุดมีค่าความยาวคลื่นประมาณ 53.5 nm



รูป 4.21 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (FCC) ที่ความดัน 0 GPa



รูป 4.22 แสดงสภาพการสะท้อนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ความยาวคลื่นต่างๆของโลหะสตรอนเทียม (BCC) ที่ความดัน 3.0 GPa

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

ตามลำดับ สำหรับวัสดุชนิดอื่นๆที่ทำการศึกษานั้นก็จะอ้างอิงแนวทางจากการใช้ทฤษฎีเหล่านี้ในการปรับปรุงโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าโดยแสดงรายละเอียดดังเช่นในภาคผนวกของรายงานฉบับนี้

#### บทที่ 4 สรุปผลการศึกษา

การคำนวณแบบ “แอ็บ อินิโห” สามารถนำมาใช้ศึกษาการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างของโลหะสตรอนเทียมภายใต้สภาวะความดันสูงได้ โดยจากการคำนวณโลหะสตรอนเทียมเกิดการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างจากโครงสร้าง fcc เปลี่ยนสู่โครงสร้างเป็นโครงสร้าง bcc ที่ความดัน 1.4 GPa และเปลี่ยนสู่โครงสร้างเป็น hcp ที่ความดัน 23.8 GPa สำหรับฟังก์ชันของ screened exchange-Local density Approximation ( sX-LDA) ฟังก์ชันนอล พบว่าเอนทัลปีของโครงสร้าง  $\beta$ -tin มีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้าง hcp ดังนั้น การใช้ฟังก์ชันของ sX-LDA ฟังก์ชันนอล ทำให้ผลของสตรอนเทียมสอดคล้องกับการทดลอง เนื่องจากผลการคำนวณฟังก์ชันของ PBE ฟังก์ชันนอล ไม่สอดคล้องกับการทดลองเมื่อพิจารณาโครงสร้างแถบพลังงานและความหนาแน่นของสถานะพบว่า โลหะสตรอนเทียมยังคงรักษาสภาพความเป็นโลหะ แม้จะมีการเปลี่ยนสถานะทางโครงสร้างเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะความดันสูง นอกจากนี้เมื่อวิเคราะห์ค่าการดูดกลืนและสภาพสะท้อนคลื่นแสงในช่วงที่ตามองเห็น (400-700 nm) โดยพิจารณาในช่วงความดันตั้งแต่ 0 ถึง 3 GPa พบว่าเราควรจะเห็นโลหะสตรอนเทียมเป็นสีเทา ทึบแสง และผิวควรมีลักษณะที่มันวาว ทั้งนี้ในช่วงความดัน 0 ถึง 40 GPa โลหะสตรอนเทียมมีค่าการดูดกลืนแสงในช่วงที่ตามองเห็นสูงสุด ที่ความดัน 27 GPa โดยค่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่น 400 และ 700 nm มีค่าเท่ากับ 155500 และ 134550 หน่วย ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจำนวนอะตอมข้างเคียงพบว่า จำนวนอะตอมข้างเคียงในโลหะสตรอนเทียมที่สภาวะความดันสูงมีค่าลดลง คือ มีจำนวนอะตอมข้างเคียงเป็น 12, 8 และ 6 สำหรับโครงสร้างแบบ FCC, BCC และ  $\beta$ -tin ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากการเปลี่ยนทางโคจรของอิเล็กตรอนจาก s-orbital ไปสู่ d-orbital นั่นเอง

นอกจากนั้นแล้วยังได้นำเครื่องมือวิจัยที่พัฒนาขึ้นทั้งในเชิงการทดลองและทฤษฎีไปประยุกต์ใช้งานในการวิจัยภายใต้สภาวะรุนแรงในวัสดุที่มีการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆเช่น วัสดุพลังงานได้แก่ วัสดุที่ใช้เก็บไฮโดรเจนในสถานะของแข็ง นั่นคือสแกนเดียมไตรไฮไดรด์ จากผลการศึกษาวิจัยพบว่า ภายใต้ความดันสูงวัสดุนี้นี้จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกและมีความสามารถในการกักเก็บไฮโดรเจนได้มากขึ้น โดยผู้วิจัยได้ระบุถึงกลไกของการเกิดคุณสมบัติดังกล่าวและมีผลงานวิจัยตีพิมพ์ทั้งสองฉบับโดยหนึ่งในนั้นได้รับการอ้างอิงจากนักวิทยาศาสตร์รางวัลโนเบล Prof. Roald Hoffmann อีกด้วย นอกจากนี้แล้วในกลุ่มของสารกึ่งตัวนำแบบประกอบผู้วิจัยได้ทำการศึกษาซิลเวอร์อินเดียมไดเซลิไนด์ซึ่งเป็นการต่อยอดงานวิจัยจากโครงการวิจัยก่อนหน้านี้ที่ได้รับการสนับสนุนจาก สกว. โดยทำการศึกษาถึงรายละเอียดเชิงโครงสร้างและกลไกการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกรวมทั้งสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงไปโดยผลงานวิจัยนี้ได้รับการตอบรับให้ตีพิมพ์แล้วดังแสดงในภาคผนวก สำหรับซึ่งคือออกไซด์ผู้วิจัยได้ศึกษาถึงการเกิดรูปร่างของผลึกระดับนาโนในรูปแบบต่างๆภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่ความดันสูงโดยอาศัยฟิสิกส์ทฤษฎีในการอธิบายพลังงานซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับการทดลองและสามารถใช้เป็นหลักการในการออกแบบรูปร่างขณะทำการสังเคราะห์ของผลึกนาโนซึ่งคือออกไซด์ได้เป็นอย่างดีและผลงานวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์เป็นจำนวนสองฉบับโดยแบ่งออกเป็นแนวคิดและทฤษฎีในการศึกษารวมทั้ง

การทดสอบกับการทดลองหนึ่งฉบับ และผลการวิจัยที่เป็นการศึกษาต่อยอดเชิงลึกเพื่อเสนอแนะแนวทางการประยุกต์ใช้งานอีกหนึ่งฉบับ โดยได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Journal of Applied Physics นอกจากนี้แล้วผู้วิจัยยังได้ศึกษาสมบัติเชิงกลของไอออนเตตระโบไรด์ภายใต้ความดันสูง โดยอาศัยความร่วมมือในการศึกษาด้านการทดลองกับผู้ร่วมวิจัยชาวต่างประเทศและนิสิตทุนโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก โดยพบว่าที่สภาวะความดันสูงวัสดุชนิดนี้จะมีความแข็งสูงมาก (Super hard materials) และมีสมบัติโปร่งใสคือแสงสามารถเดินทางผ่านได้ใกล้เคียงกับแก้ว ผลการวิจัยนี้ได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร Proceeding of the National Academy of Science ซึ่งมีค่า Impact Factor 9.674 และ สำหรับแกลเลียมอาร์เซไนด์ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงกลที่ความดันสูงมากและทำนายกลไกการเปลี่ยนแปลงโดยละเอียด

## เอกสารอ้างอิง

- [1] **T. Bovornratanaraks et al.**, *Phys. Rev. B*, **73**, 144112 (2006)
- [2] D.R. Allan, R.J. Nelmes, M.I. McMahon, S.A. Belmonte and **T. Bovornratanaraks**, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, **7**, 236 (1998)
- [3] M.I. McMahon, **T. Bovornratanaraks**, D.R. Allan, S.A. Belmonte and R.J. Nelmes, *Phys. Rev. B*, **61**, 3135 (2000)
- [4] H.W. Shock, *Appl. Surf. Science*, **92**, 606 (1996)
- [5] **T. Bovornratanaraks et al.**, *J. Phys: Condens Matter*, **22** 355801(2010)
- [6] **T. Bovornratanaraks et al.**, *J. Phys Conf. Ser.* **215** 012008 (2010)
- [7] F.P.A. Fabbiani et al. *Chem Commun.*, 3004 (2003)
- [8] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.*, **55**, 65 (1983)
- [9] R.J. Hemley, N.W. Ashcroft, *Physics Today* , 26-32, August 1998
- [10] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Phys. Rev. B*, **47**, 8337 (1993)
- [11] M. Hanfland, U. Schwarz, K. Syassen and K. Takemura, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1197 (1999)
- [12] S.T. Weir, A.C. Mitchell and W.J. Nellis, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 1860 (1996)
- [13] B. Vasvari, A.O.E. Animalu and V. Heine, *Phys. Rev. Rev.*, **154**, 535 (1967)
- [14] H.L. Skriver, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 1798 (1982)
- [15] H.L. Skriver, *Phys. Rev. B*, **31**, 1909 (1985)
- [16] M. Hanfland, K. Syassen, N.E. Christensen and D.L. Novikov, *Nature*, **408**, 184 (2000)
- [17] U. Schwarz, A. Grechnik, K. Syassen, I. Lao and M. Hanfland, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4085 (1999)
- [18] U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland and K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2711 (1998)
- [19] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon and S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4081 (1999)
- [20] F.P.A. Fabbiani et al. *Cryst. Eng. Comm* **6**(82), 504-511 (2004)
- [21] Born, M. and Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys. (Leipzig)* **84** (1927) : 457.
- [22] A. Szabo, N.S. Ostlund. Modern Quantum Chemistry. *Mineola*, New York (1996).
- [23] Hohenberg, P., and Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **136** (1964) : 864.
- [24] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140** (4A) (1965) : A1133.

- [25] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, and D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) : 1045.
- [26] Perdew, J.P., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B* 46 (1991) : 6671.
- [27] J.P. Perdew and A. Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many0electron systems. *Phys. Rev. B* 23 (10) (1981) : 5048.
- [28] . J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Physical Review Letters* 77, (1996) : 3865.
- [29] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Special Points for Brillouin-Zone Integration, *Physical Review B* 13 (1976) : 5188.
- [30] F. Birch, Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review B* 71 (1947) : 809.
- [31] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) : 2717.
- [32] M. Idiri, T. Le Bihan, S. Heathman, and J. Rebizant, Behavior of Actinide Dioxides Under Pressure:  $\text{UO}_2$  and  $\text{ThO}_2$ , *Physical Review B* 70 (2004) : 014113.
- [33] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* 53 (1984) 202.



**Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.**

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ

K. Kotmool, **T. Bovornratanaraks**, S. Chakraborty and R. Ahuja  
The effect of morphology and confinement of the high-pressure phase transition in ZnO nanostructure  
*J. Appl. Phys.*, 117, 114309 (2015). **Impact Factor 2.185**

K. Kotmool, T. Kaewmaraya, S. Chakraborty, J. Anversa, **T. Bovornratanaraks**, W. Luo, H. Gou, P. C. Piquini, T. W. Kang, H. K. Mao and R. Ahuja  
Revealing an unusual transparent phase of superhard Iron Tetraboride under high pressure  
*Proc. Natl. Acad. Sci.*, 111, 17050-17053 (2014). **Impact Factor 9.674**

P. Pluengphon, **T. Bovornratanaraks**, S. Vannarat and U. Pinsook  
Structural and mechanical properties of GaAs under pressure up to 200 GPa  
*Solid State Commun.* 195, 26-30 (2014). **Impact Factor 1.698**

K. Kotmool, **T. Bovornratanaraks** and R. Ahuja  
High-pressure phase transition of ZnO nanorods using density functional theory  
*Integrated Ferroelectrics*, 156:122-128 (2014). **Impact factor 0.371**

T. Pakornchote, U. Pinsook and **T. Bovornratanaraks**  
The hcp to fcc transformation path of scandium trihydride under high pressure.  
*J. Phys: Condens Matter*, 26, 025405 (2014). **Impact factor 2.223**

K. Kotmool, **T. Bovornratanaraks** and K. Yoodde  
*Ab initio* study of Structural Phase Transformation and Band Gap of Chalcopyrite Phase in AgInTe<sub>2</sub> under High Pressure  
Accepted by *Solid State Commun.* **Impact Factor 1.698**

T. Pakornchote, **T. Bovornratanaraks**, S. Vannarat and U. Pinsook  
Strong Influence of Off-site Symmetry Positions of Hydrogen Atoms in ScH<sub>3</sub> hcp Phases  
Submitted to *J. Appl. Phys.* **Impact Factor 2.185**

P. Tsuppayakorn-aek, W. Chaimayo, **T. Bovornratanaraks** and U. Pinsook  
Existence of the  $\beta$ -tin structure in Sr: First Evidence from Computational Approach  
Submitted to *Phys. Status Solidi B*. **Impact Factor 1.489**

ภาคผนวก

# The hcp to fcc transformation path of scandium trihydride under high pressure

T Pakornchote, U Pinsook and T Bovornratanaraks

Center of Excellence in the Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science,  
Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand  
ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya Road, 10400 Bangkok, Thailand

E-mail: [thiti.b@chula.ac.th](mailto:thiti.b@chula.ac.th)

Received 4 November 2013

Published 11 December 2013

## Abstract

We used density functional theory to calculate the phase stability of the hcp (hexagonal close packed) and the fcc (face centered cubic) structures of  $\text{ScH}_3$ . The hcp form is stable up to 22 GPa according to the generalized gradient approximation calculation. Then the fcc form becomes energetically more stable. In order to provide insight into the phase transition mechanism, we modeled the hcp to fcc transition by sliding the hcp basal planes, i.e.  $(001)_h$  planes, in such a way that the ABABAB sequence of the hcp form is altered into the ABCABC sequence of the fcc form. This sliding was suggested by the experiment. The configurations of these sliding steps are our proposed intermediate configurations, whose symmetry group is the  $Cm$  group. By using the  $Cm$  crystallography, we can match the  $d$ -spacings from the lattice planes of the hcp and fcc forms and the intermediate planes measured from the experiment. We also calculated the enthalpy per step, from which the energy barrier between the two phases at various pressures was derived. The barrier at 35 GPa is 0.370 eV per formula or 0.093 eV/atom. The movements of the hydrogen atoms during the hcp to intermediate phase transition are consistent with the result from the Raman spectra.

Keywords: scandium trihydride, high pressure, density functional theory, structural phase transition

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

## 1. Introduction

$\text{ScH}_x$  and  $\text{YH}_x$  are compound whose hydrogen concentration increases with pressure. When they become dihydrides ( $x = 2$ ), they have the fcc structure at low pressure. When the pressure increases, the hydrogen concentration increases until the compounds reach  $x = 3$  where they become trihydrides. It is known that  $\text{ScH}_3$  and  $\text{YH}_3$  have hcp structure. At higher pressure, these two trihydrides exhibit hcp to intermediate to fcc phase transitions [1–4]. In this paper, we focus on the hcp to intermediate to fcc phase transitions in  $\text{ScH}_3$ . According to the experimental results,  $\text{ScH}_3$  starts to appear at 5.3 GPa, and it has the hcp structure in the 5.3–28.9 GPa range.  $\text{ScH}_3$  transforms sluggishly into an intermediate phase in the 25–45.9 GPa range. The hcp and intermediate phases coexist between 25 and 28.9 GPa [1, 5]. Then  $\text{ScH}_3$  transforms into the fcc structure for pressure higher than 45.9 GPa. The

structure of the  $\text{ScH}_3$  intermediate phase has not hitherto been clearly identified. The x-ray diffraction pattern showed a characteristic different from the hcp and fcc ones, i.e. some atomic planes derived from the diffraction peaks cannot be assigned to any of the hcp or the fcc planes. In contrast, the  $\text{YH}_3$  intermediate phase has already been identified as a long stacking sequence of hcp basal planes, i.e.  $(001)_h$  planes. The x-ray diffraction pattern also shows a mixed characteristic, between hcp and fcc structures [6]. In another independent study, the  $\text{YH}_3$  intermediate structure has been classified as a  $C2/m$  structure [7]. For  $\text{ScH}_3$ , it was suggested that the transition from the hcp to the fcc phase is a continuous path which conserves the hcp basal planes and also the  $(110)_h$  planes [1]. The spacing of these planes decreases until  $\text{ScH}_3$  becomes fcc phase. After the phase transition, the  $(110)_h$  planes become the equivalent  $(220)_f$  planes in the fcc phase [1]. In this research, we studied the phase

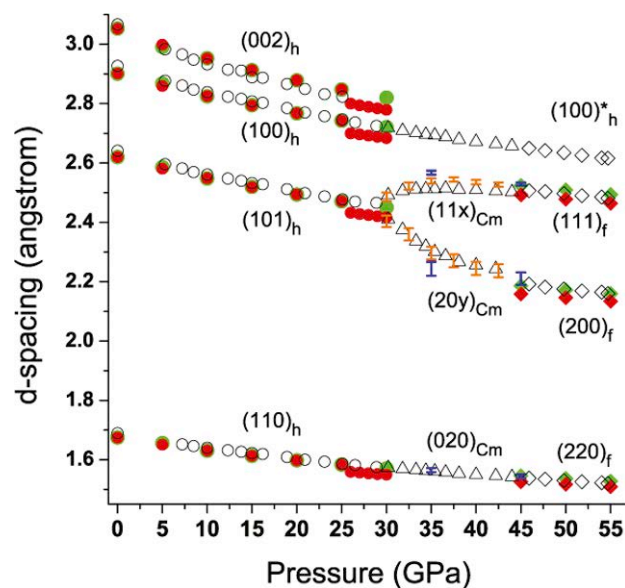
stability of the hcp and the fcc structures of  $\text{ScH}_3$ . We proposed a transformation mechanism, and constructed the transformation path of the hcp to fcc transition, and identified the intermediate phase.

## 2. The method

All the calculations in this work were performed using density functional theory (DFT) [8, 9] and the self-consistent field method, as implemented in the CASTEP code [10]. We used the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [11] functional for the generalized gradient approximation (GGA) [12], and also used the local density approximation (LDA) for comparison [13, 14]. The  $k$ -point separation of  $0.02 \text{ \AA}^{-1}$  and the energy cutoff ( $E_c$ ) of 600 eV were carefully chosen from the convergence test to guarantee the energy difference of less than 1 meV. We preliminarily found that the Sc core slightly changes under high pressure. Therefore we chose the on the fly pseudopotential whose Sc core is corrected every calculation step in order to take the effect of high pressure into account. The optimization method used the BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb–Shannon) algorithm [15]. The atomic positions of the hcp phase were taken from the inelastic neutron scattering (INS) experiment. The Sc atoms were placed at the 2c site of the  $P6_3/mmc$  (No. 194) space group.  $\text{H}_i$  and  $\text{H}_m$  label the hydrogen atoms which were placed at the 4f site near the ideal tetragonal site (T site) and at the 4e site near the metal planes (M site), respectively [2]. We strictly used this experimentally derived hcp configuration as a starting point for the hcp–fcc phase transition. For the fcc phase, the Sc atoms were placed at the 4a site of the  $Fm\bar{3}m$  (No. 225) space group. The  $\text{H}_o$  and  $\text{H}_t$  atoms were placed at the 4b site on the octahedral site (O site) and at the 8c site on the T site [16], respectively. The two structures give good agreement with the experiment in terms of the  $d$ -spacings at various pressures (see figure 1).

## 3. Results and discussion

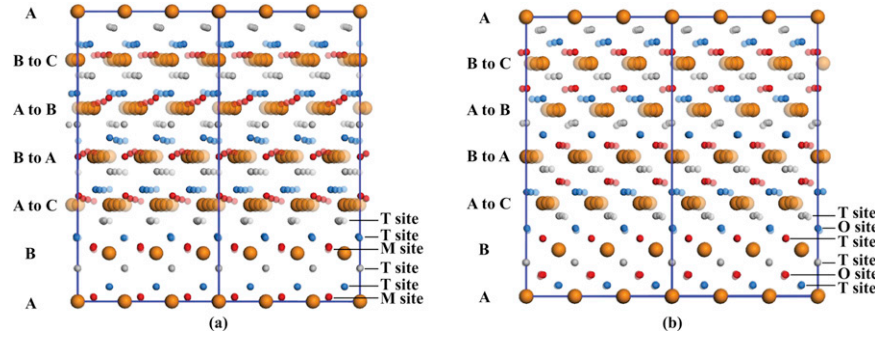
First, we investigated the phase stability of the hcp and the fcc structures. We calculated the enthalpy of  $\text{ScH}_3$  in both structures at various pressures. From the GGA calculation, the hcp form is stable at any pressure below 22 GPa, and the fcc form becomes energetically more stable from 22 GPa onwards. The Raman measurement reports indicate that the hcp form starts transforming at 25 GPa [5]. Moreover, the GGA results give excellent agreement with the experiment in terms of the  $d$ -spacing for both phases (see figure 1). For comparison, we also performed LDA calculations. Our LDA results, however, exhibit a discontinuous jump in the hcp form enthalpy at 26 GPa due to a noticeable discontinuous change in the  $4p \rightarrow 3d$  electron transfer. The molar volume is greatly contracted due to the contracted nature of the 3d wavefunction. This contracted volume, however, has not been observed experimentally. In addition, the LDA results give underestimated values of the  $d$ -spacing for both phases (see figure 1). Thus we will not pursue the LDA calculation further.



**Figure 1.** The  $d$ -spacing from the GGA (green symbols), the LDA (red symbols) and the experimental results [2] (open symbols). The graphs are divided into three parts: the left part is for the hcp phase (circles), the center is for the intermediate phase (triangles), and the right is for the fcc phase (diamonds). The blue bars are computed from the integer-indexing planes of the  $C_m$  structure. The orange bars are calculated from the non-integer-indexing planes of the  $C_m$  structure. The bars contain the  $d$ -spacing values of the configurations of the first to fifth steps.

Second, we proposed the transformation path from the hcp to the fcc structure. Ohmura *et al* suggested that the  $(110)_h$  plane is conserved [1], and possible plane movements may occur along the  $[1\bar{1}0]_h$  and the  $[110]_h$  directions. Therefore, we proposed that the hcp to fcc transformation occurs by sliding some of the  $(001)_h$  hcp basal planes in order to alter the ABABAB sequence (hcp) to the ABCABC sequence (fcc). At this stage, we limit our discussion to the Sc planes, where they can be seen in the x-ray diffraction experiment. The behavior of the surrounding hydrogen atoms will be discussed later. In the calculation, the hcp form is set up in a  $1 \times 1 \times 3$  supercell. This hcp supercell contains six layers of the  $(001)_h$  planes, referred to as ABABAB layers. During the transformation, we slid the third and the fourth layers along the  $[1\bar{1}0]_h$  direction in such a way that the AB layers become the CA layers. The fifth and the sixth layers were also slid along the  $[1\bar{1}0]_h$  direction in order to obtain the BC layers from the previous AB layers (see figures 2(a) and (b)). The total transformation displacement (TTD) of the sliding equals a third of the long diagonal of the rhombus. After complete sliding, the hcp form becomes the fcc form, and the  $(110)_h$  planes turn into the  $(220)_f$  planes, as implied by experimental observation [1].

Third, we explored the possible candidates for the intermediate phase. By dividing the TTD of the sliding into six equal steps, we slid the  $(001)_h$  planes a distance equal to a sixth of the TTD per step. At each step, we performed partial optimization in order to bring the hydrogen atoms to their local stable sites. The corresponding configuration will be referred to as a partially relaxed (PR) configuration.



**Figure 2.** Atomic movement tracks during the hcp to fcc transition. The Sc atoms are in orange and the H atoms are in red, blue, and gray. These tracks are the projection of the PR configuration onto the  $(110)_h$  planes. (a) The atomic tracks from the hcp form to the third step. (b) The atomic tracks of the fourth to sixth steps. The lighter colors label the earlier steps. The stacking planes are labeled using the standard notation A, B and C. The symmetry sites (T and M sites of the hcp form, and T and O sites of the fcc form) are indicated for reference.

At the starting point, the atomic configuration is set to the hcp form. At early steps (step number 1, 2 or 3), the atomic configuration can be viewed as a distorted hcp form. The atomic tracks from the hcp form to the third step are shown in figure 2(a). The supercell dimensions are scaled into common reduced units in order to follow the movement of the atoms only. In the first to third steps, the  $c/a$  ratio was found to be in the range of 1.74–1.80. At later steps, i.e. the fourth or fifth step, the atomic configuration can be viewed as a distorted fcc form. At the sixth step, the atomic configuration finally becomes the fcc form. In the fourth to sixth steps,  $c/a$  has dropped to 1.63–1.66. The atomic tracks of fourth to sixth steps are shown in figure 2(b). The atomic configurations of the first to fifth steps will be referred to as the intermediate configurations. In addition, we noticed that the  $Cm$  space group can cover the symmetry of these intermediate configurations. Our proposed  $Cm$  structure contains six Sc basal planes, and the beta angle is between  $108^\circ$  and  $109^\circ$ . It is advantageous that the common space group exists; this helps us find the transforming planes and calculate the associated  $d$ -spacing and compare with the experiment easily. Experiment suggested that the  $(110)_h$  planes are equivalent to the  $(220)_f$  planes, and the  $(101)_h$  planes are split into  $(111)_f$  and  $(200)_f$  planes [2]. From crystallographic consideration of our proposed intermediate configurations, we can describe the mechanism of this plane splitting as follows; from figure 3(a), we found that the  $(112)_{Cm}$  planes are equivalent to the  $(101)_h$  planes in the perfect hcp form. However, upon the transformation, the atoms in the  $(112)_{Cm}$  planes are dispersed and the  $(111)_{Cm}$  planes are formed instead. These  $(111)_{Cm}$  planes are indeed equivalent to the  $(111)_f$  planes in the perfect fcc form (see figure 3(b)). A crucial key is that the  $(\bar{1}\bar{1}1)_h$  planes also have equal  $d$ -spacing to the  $(101)_h$  planes. From figure 3(c), we found that the  $(201)_{Cm}$  planes are equivalent to the  $(\bar{1}\bar{1}1)_h$  planes in the perfect hcp form. However, upon the transformation, the atoms in the  $(201)_{Cm}$  planes are dispersed and the  $(202)_{Cm}$  planes are formed instead. These  $(202)_{Cm}$  planes are indeed equivalent to the  $(200)_f$  planes in the perfect fcc form (see figure 3(d)). Note that the conserved  $(110)_h$  planes become the  $(020)_{Cm}$  and then the  $(220)_f$  planes. It is worth discussing here that the newly forming planes of the

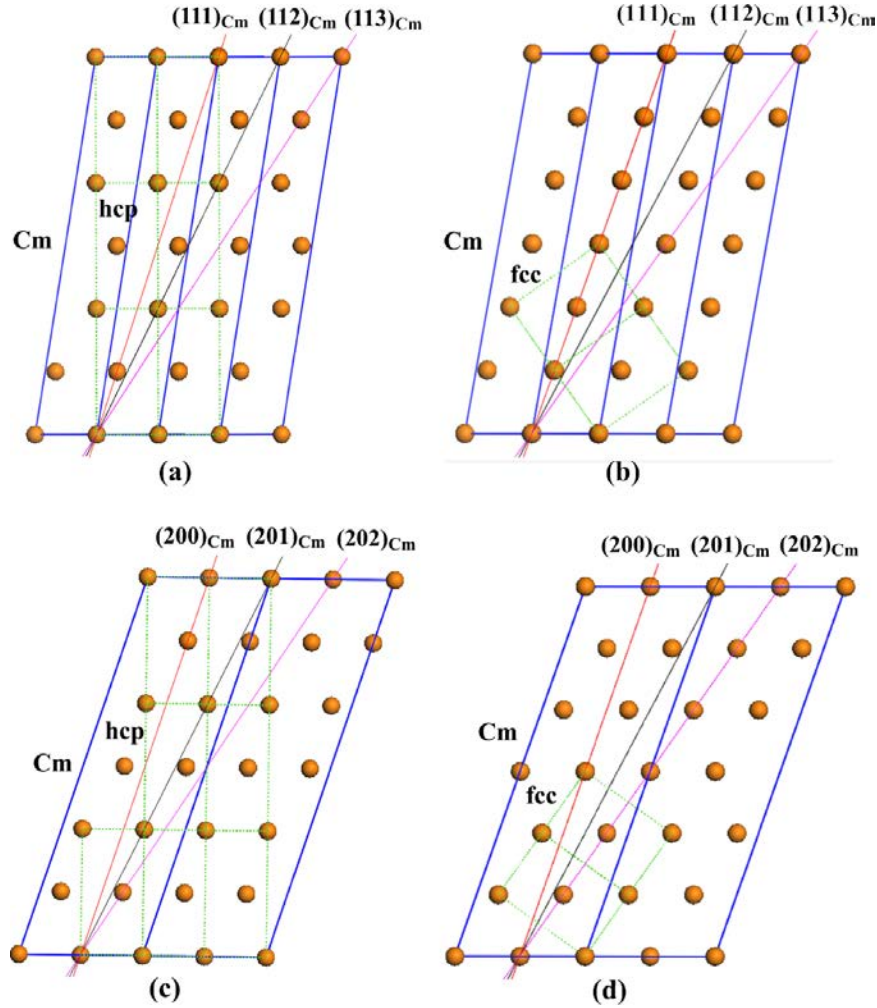
**Table 1.** The non-integer index of the newly forming planes  $(11x)_{Cm}$  and  $(20y)_{Cm}$  at various pressures.

Pressure (GPa)	$x$ in $(11x)_{Cm}$	$y$ in $(20y)_{Cm}$
25.0	2	1
30.0	1.7	1.2
32.5	1.4	1.4
35.0	1.2	1.7
37.5	1.1	1.8
40.0	1.1	1.9
45.0	1	2

intermediate phase in the  $Cm$  structure can hardly be identified using the integer index. For example, the reported  $(111)_{Cm}$  and  $(202)_{Cm}$  planes are just the closest integer-indexing planes available. The actual planes are at a slightly tilted angle with respect to these integer-indexing planes. Thus, in order to find an accurate  $d$ -spacing, we must also take the tilted angle into account. From these crystallographic relations, we can construct the  $d$ -spacing associated with some selected planes at various pressures, as shown in figure 1. The GGA results give excellent agreement for the hcp (filled circles) and the fcc (filled diamonds) phases, and give reasonable agreement for the intermediate phase (blue bars) where the  $d$ -spacing was taken from the intermediate configurations (first to fifth steps). The blue bars represent the  $d$ -spacing values from the integer-indexing planes. Some discrepancies between the calculated and the measured  $d$ -spacing values were obvious. But if we took the tilted angle into account and converted into a non-integer index, as shown in table 1, we found a much better agreement; see the orange bars in figure 1.

Fourth, we examined the bonding among the Sc and H atoms in the PR configurations, and investigated the behavior of the H atoms. We performed the population analysis and found that in the hcp form at 35 GPa, each Sc atom has +0.99 charge (Mulliken charge), and the  $H_t$  atoms have  $-0.34$  charge, and the  $H_m$  atoms  $-0.31$  charge. Thus, there is a strong ionic interaction between the Sc and the H atoms, and a strong negative charge repulsion among the H atoms. The strong ionic characteristic was also suggested by a previous work [17]. We also calculated the atomic pair distribution function. The first peak of the H pair distribution is very broad



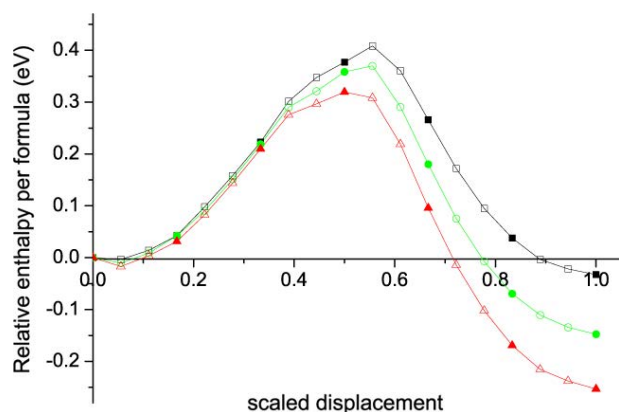


**Figure 3.** The  $C_m$  structure. For simplicity, only the Sc atoms are shown. (a) The projection of the hcp form onto the  $(010)_{C_m}$  plane. The  $(201)_{C_m}$  is equivalent to the  $(1\bar{1}1)_h$  plane. (b) The projection of the fcc form onto the  $(010)_{C_m}$  plane. The  $(202)_{C_m}$  is equivalent to the  $(200)_f$  plane. (c) The projection of the hcp form onto the  $(310)_{C_m}$  plane. The  $(112)_{C_m}$  plane is equivalent to the  $(101)_h$  plane. (d) The projection of the fcc form onto the  $(310)_{C_m}$  plane. The  $(111)_{C_m}$  plane is equivalent to the  $(111)_f$  plane. The hcp unit cells are indicated by green boxes in (a) and (c). The fcc unit cells are indicated by green boxes in (b) and (d). Other essential planes are indicated by colored lines as a guide.

and centered around 1.80–2.15 Å. In the fcc phase at 35 GPa, the Sc atom has +0.89 charge, and the two  $H_t$  atoms have −0.33 charge each, whereas the other  $H_o$  atom has only −0.22 charge. The first peak of the H pair distribution in the hcp form splits into two separate peaks in the fcc form at around 1.90–1.95 and 2.20–2.25 Å. This is the direct consequence of the bonding change. This change in bonding is also associated with the  $c/a$  drop during the phase transition. It is readily seen that the negative charge repulsion governs the behavior of the H atoms, and therefore affects the phase transition mechanism.

To further visualize the motion tracks of the H atoms along the transformation path, we labeled the H atoms in the hcp supercell as follows; the gray and blue atoms are the  $H_t$  atoms, and the red atoms are the  $H_m$  atoms (see figure 2(a)). The corresponding lighter colors label earlier steps. In general, the H atoms loosely follow their associated Sc atoms; see figures 2(a) and (b). From figures 2(a) and (b), we see that between the third and fourth steps, the gray atoms move from the T site in the hcp form into the T site in the

fcc form. Between these particular steps, in the bottom half of the hexagonal unit cell, the blue atoms move toward the T site of the fcc form, and the red atoms move toward the O site of the fcc form. In the upper half, the blue atoms move toward the O site of the fcc form, and the red atoms move toward the T site of the fcc form. This process is called site switching. In a more refined subsequent calculation, we found that this site switching occurs at the third and 1/3 steps, accompanied by the reduction of the  $c/a$  ratio. Raman spectra [5] exhibit a peak around 500  $\text{cm}^{-1}$  in the hcp phase. This peak can be observed only when the H atoms are not located at the center of the octahedron (O site). In the intermediate phase, this peak suddenly disappears which means that the H atoms at the O sites exist. The previous finding is also consistent with ours that during the site switching process some H atoms (the red ones in the bottom half and the blue ones in the upper half of the hexagonal unit cell) move toward the O sites during the hcp to intermediate transition. The discrepancy between our result and the previous interpretation [5] is that ours suggested that the  $\text{ScH}_3$  intermediate phase is not a



**Figure 4.** The enthalpy barrier. The plot shows the relative enthalpy per formula using the hcp form as the reference and the scaled displacement at each step with respect to the hcp structure. The total transformation displacement (TTD) is scaled in such a way that 0 represents the hcp structure and 1 represents the fcc form, while some value in between indicates the intermediate phase. The barriers are shown at pressures 25 GPa (squares), 35 GPa (circles), and 45 GPa (triangles), and the barrier heights relative to the hcp phase are 0.405 eV, 0.370 eV and 0.308 eV respectively.

long stacking sequence but rather some incomplete stacking configuration.

Finally, we calculated the energy of the hcp form and the intermediate configurations (first to fifth steps), and the fcc form (the sixth step). Between steps, we made a division into three additional steps, making up the total of 18 finer steps. We constructed the plot of the energy barrier between the hcp and fcc phases. The relations between the enthalpy and the scaling displacement of each step (the TTD is scaled to unity) at various pressures are shown in figure 4. We found that the configuration of the 1/3 step has a slightly lower enthalpy than the hcp form, but the difference is not significant enough to alter our prior conclusion. We found for example that the barrier height at 35 GPa is 0.370 eV per formula or 0.093 eV/atom. These energy barriers are slightly reduced as the pressure increases. It is clear that the values of the energy barrier are a bit too high for the transformation to be driven by temperature alone. There must be some sort of special mechanism at play during the intermediate configuration. For example, the energy gains from phase boundaries could also provide some excess energy to stabilize the intermediate phase. The experiment indicated that  $\text{ScH}_2$  exists even in a very rich hydrogen environment, and the hcp and intermediate phases coexist between 25 and 28.9 GPa [5]. Also, there could be a softening phonon in the  $[001]_h$  direction, and the phase transition seems to be a displacive or a martensitic transition. The Raman spectra also exhibit a shift of the lowest frequency peak to a lower frequency during the hcp to intermediate phase transition [5]. Furthermore, the INS experiment showed that the Debye–Waller factors of the Sc,  $\text{H}_t$  and  $\text{H}_m$  atoms are 0.42, 2.40 and  $1.50 \text{ \AA}^2$ , respectively, at 95 K whereas the XRD experiment was set up at room temperature. The high values of the Debye–Waller factor of the H atoms cannot be explained by their dynamics alone. Other contributions, such as the H

atom distribution around their equilibrium sites, must be taken into account [2]. The contributions were concealed in our static calculation. We suggest that a full dynamic calculation might reveal some other stabilization mechanisms of the hcp to intermediate phase transformation in  $\text{ScH}_3$ .

## Acknowledgments

We are very happy to acknowledge A Ohmura and D Y Kim for providing very useful information. We are also grateful to S Limpijumrong and S Limkumnerd for helpful discussions. This project was partially supported by the National Research Council of Thailand (NRCT) and the 90<sup>th</sup> Year Chulalongkorn Scholarship from Graduate School, Chulalongkorn University. The computing facilities were supported by Chulalongkorn University Centenary Academic Development Project (CU56-FW10) and A1B1 funding from the Faculty of Science, Chulalongkorn University. TB acknowledges TRF contract number RSA5580014. The computing facilities were partially provided by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, through the Energy Materials Physics Research Group.

## References

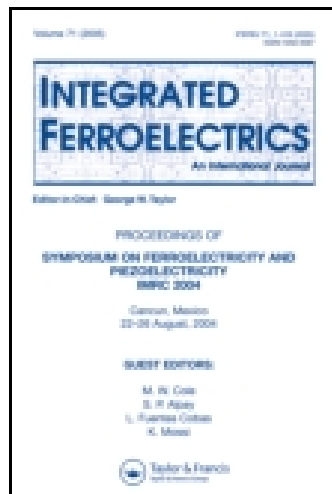
- [1] Ohmura A, Machida A, Watanuki T, Aoki K, Nakano S and Takemura K 2007 *J. Alloys Compounds* **446** 598
- [2] Antonov V E, Bashkin I O, Fedotov V K, Khasanov S S, Hansen T, Ivanov A S, Kolesnikov A I and Natkaniec I 2006 *Phys. Rev. B* **73** 054107
- [3] Palasyuk T and Tkacz M 2005 *Solid State Commun.* **113** 477–80
- [4] Machida A, Ohmura A, Watanuki T, Ikeda T, Aoki L, Nakano S and Takemura K 2006 *Solid State Commun.* **138** 436–40
- [5] Kume T, Ohura H, Takeichi T, Ohmura A, Machida A, Watanuki T, Aoki K, Sasaki S, Shimizu H and Takemura K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064132
- [6] Machida A, Ohmura A, Watanuki T, Aoki K and Takemura K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 052101
- [7] Yao Y and Klug D D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 140104
- [8] Hohenberg P and Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [9] Kohn W and Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [10] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I J, Refson K and Payne M C 2005 *Z. Kristallogr.* **220** 567–70
- [11] Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [12] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J and Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [13] Ceperley D M and Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 556
- [14] Perdew J P and Zunger A 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5048
- [15] Pfrommer B G, Côté M, Louie S G and Cohen M L 1997 *J. Comput. Phys.* **131** 233–40
- [16] Kim D Y, Scheicher R H, Mao H, Kang T W and Ahuja R 2010 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **107** 2793–6
- [17] Fujimori A, Minami F and Tsuda N 1980 *Phys. Rev. B* **22** 3573

This article was downloaded by: [Chulalongkorn University]

On: 22 June 2014, At: 18:05

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Integrated Ferroelectrics: An International Journal

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/ginf20>

### High-Pressure Phase Transition of ZnO Nanorods Using Density Functional Theory

Komsilp Kotmool<sup>a</sup>, Thiti Bovornratanaraks<sup>ab</sup> & Rajeev Ahuja<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>b</sup> ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup> Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, University of Uppsala, Box 530, SE 75121 Uppsala, Sweden

Published online: 20 Jun 2014.

To cite this article: Komsilp Kotmool, Thiti Bovornratanaraks & Rajeev Ahuja (2014) High-Pressure Phase Transition of ZnO Nanorods Using Density Functional Theory, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, 156:1, 122-128, DOI: [10.1080/10584587.2014.906866](https://doi.org/10.1080/10584587.2014.906866)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2014.906866>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors, and are not the views of or endorsed by Taylor & Francis. The accuracy of the Content should not be relied upon and should be independently verified with primary sources of information. Taylor and Francis shall not be liable for any losses, actions, claims, proceedings, demands, costs, expenses, damages, and other liabilities whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with, in relation to or arising out of the use of the Content.

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden. Terms &





# High-Pressure Phase Transition of ZnO Nanorods Using Density Functional Theory

KOMSILP KOTMOOL,<sup>1</sup> THITI BOVORNARATANARAKS,<sup>1,2,\*</sup>  
AND RAJEEV AHUJA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup>TheP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup>Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, University of Uppsala, Box 530, SE 75121 Uppsala, Sweden

*We constructed ZnO nanorods combining energy of surface and core atoms within B4 and B1 phases. Their morphologies were directly built up based on previous experiments and transformation path. ZnO nanorods were varied in diameter and length. By using density functional theory with GGA exchange-correlation functional, the surfaces were cleaved from the optimized crystal structures at various different pressures in both B4 and B1 phases. A slab model with a fixed top atomic layer was employed to achieve the surfaces under high pressure. The finding shows transition pressure increases with decreasing diameter and as well as increasing length of nanorods, which is in good agreement with previous experiments.*

**Keywords** Zinc oxide; density functional theory; high pressure; phase transition

## Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a novel metal oxide material, which has received interest due to its multiple industrial applications [1, 2]. Bulk ZnO undergoes structural phase transition under high pressure and it is well known that, wurtzite (B4) phase transforms to rocksalt (B1) phase at a pressure around 9.0-10.0 GPa [3–5]. In contrast, ZnO nanoparticles are unclear for their slightly different transition pressures ( $P_t$ ) from the bulk. Some previous studies report an increase in the transition pressure of ZnO with decreasing nanocrystal size [4–6]; on the other hand, a recent work shows that the transition pressure of nanocrystal was lower than that of the bulk [7]. In addition, certain morphologies of ZnO nanoparticle consisting of nanorod, nanowire, and nanotube, have also been widely investigated by experiments under high pressure [8–10]. Furthermore, co-existing phases of B4 and B1 appear at a wider range of pressure for smaller nanoparticles. Theoretically, deviation of physical properties of nanoparticles is influenced by a ratio of surface atoms to all atoms which is larger for smaller nanoparticles. This causes significant deviation from the bulk condition not only in terms of their optical and electrical properties, but also the

---

Received July 23, 2013; in final form January 12, 2014.

\*Corresponding author. E-mail: thiti.b@chula.ac.th

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at [www.tandfonline.com/ginf](http://www.tandfonline.com/ginf).

stability of crystal structure under high pressure. For bulk, the transition pressure can be predicted by the common tangential line of energy-volume curves of two phases, which can be provided by the recent successful tool—density functional theory (DFT). Therefore, the finite systems or the nanoparticles can be treated the same way the bulk is, in which the energy of a  $N$  atoms nanoparticle can be written as  $E_{nano} = (NE_{bulk} + \sum_i \gamma_i A_i)$ , where  $\gamma_i$  and  $A_i$  are surface free energy and surface area of facet  $i$ , respectively; moreover,  $E_{bulk}$  represents ground state energy of core atoms of nanoparticle. This equation allows us to construct energy-volume curves of a nanoparticle in order to predict its transition pressure. Traditionally, there have been a number of reports on  $\gamma_i$  of ZnO which employ slab model with vacuum thickness based on density functional theory (DFT), which corresponds to  $\gamma_i$  at zero pressure [11–15]. However, there is neither obvious evidence nor previous calculation of  $\gamma_i$  under high pressure which is an important term to associate this process completely. Therefore, this work aims to propose a new method of calculating surface free energies of material under high pressure based on DFT calculation. Firstly the transition pressure of ZnO nanorods depends on diameters and lengths will be determined. This study is based on two assumptions; (i) the average volume per atom at surface is unchanged compared to bulk at the same pressure, and (ii) nanorods do not encounter cracking or breaking under high pressure.

## Methodologies and Calculation Details

Density functional theory (DFT) based on CASTEP code [16] was employed in this study. Calculations were carried out by using generalized gradient approximation (GGA) functional, and ultrasoft pseudopotential with electron configuration are Zn:  $3d^{10}4s^2$ , and O:  $2s^22p^4$ . The energy convergence technique was tested as reliable value of  $E_{cut} = 500$  eV and approximately fixed accurate spacing between the two  $k$ -points of  $0.035 \text{ \AA}^{-1}$ . The slab model with vacuum thickness of  $10 \text{ \AA}$  (It was firstly tested with justifying from the energy convergence of the vacuum thicknesses for all surfaces) was used to calculate surface free energies of B4 and B1 phases. Due to the vacuum region represent zero pressure, and this is a limitation of the model, especially in the case of surfaces under high pressure. However, the new technique was proposed to overcome this limitation. Firstly, surfaces were cleaved from relaxed bulk of B4 and B1 phases at various pressures in order to build the crystals slab. Two bottom atomic layers were frozen to represent the core atomic region in nanocrystal as well as the top one to regulate pressure at the interfacial vacuum. Meanwhile, a number of atomic layers between those were optimized. These were based on the assumption that the average volume per atom at surface and core were not different which should be identical to the ambient volume of bulk and nanocrystal of ZnO from the previous experiments [4–6]. However, the method would require enough atomic layers to increase the volume of relaxing atoms. Therefore, the number of atomic layers was carefully increased to converge themselves. The surface energies of our method were also justified by comparing to previous works undertaken at zero pressure. Surface free energy can be written as follow;

$$\text{and} \quad \gamma = (E_{slab} - NE_{bulk})/A_{slab} \quad (1)$$

$$E_{slab} = [E_{slab}^{relax} - (E_{slab}^{unrelax} - NE_{bulk})/2] \quad (2)$$

where  $E_{slab}^{relax}$  is total energy of slab crystal that is relaxed under our assumptions,  $E_{slab}^{unrelax}$  is total energy of slab crystal calculated by single point energy, and  $N$  is the number of atoms of slab crystal. Since this work employed asymmetry slab model which is a method

requiring lower computational resource, is, therefore, a process of correcting energy of two bottom atomic layers to be more realistic core atoms. ZnO nanorod was built up based on experiments in which the B4-nanorod was enclosed by planes with  $\{1010\}$  and  $\{0001\}$  for six-side faces and two-base faces, respectively. Based on a previous transformation path proposed by S. Limpijumrong and S. Jungthawan [17] the morphology of B1 phase was surrounded by two-side faces of  $\{100\}$ , four-side faces of  $\{110\}$ , and two-base faces of  $\{001\}$ . Stability and transition pressure of a nanoparticle can also be considered in terms of the difference in enthalpy of two phases at a specific pressure, which in this work can be expressed as;

$$\Delta H_{nano} = H_{B4-nano} - H_{B1-nano} = \Delta E_{nano} + P \Delta V_{nano} \quad (3)$$

phase transition will occur when  $\Delta H_{nano} = 0$ . Therefore, the equation could be rewritten by setting  $P = P_{t-nano}$ , and expanding the term  $\Delta E_{nano} = \Delta E_{bulk} + [(\sum_i \gamma_i A_i)_{B4} - (\sum_i \gamma_i A_i)_{B1}]$ . As a result, we found that;

$$P_{t-nano} = -(\Delta E_{bulk} / \Delta V_{nano}) + [(\sum_i \gamma_i A_i)_{B1} - (\sum_i \gamma_i A_i)_{B4}] / \Delta V_{nano} \quad (4)$$

Based on our assumption and other experiments, putting  $\Delta V_{nano} \approx \Delta V_{bulk}$ , transition pressure of a nanoparticle can be shown to have the relationship with transition pressure of bulk and the difference in surface energy of the two phases, as follow;

$$P_{t-nano} \approx P_{t-bulk} + [(\sum_i \gamma_i A_i)_{B1} - (\sum_i \gamma_i A_i)_{B4}] / \Delta V_{bulk} \quad (5)$$

equation (5) clearly indicates that a change in transition pressure of a nanoparticle (either increasing or decreasing when compared to the bulk size), depends only on difference in energy of atomic surfaces of B1 and B4 phases, relating both surface free energy and surface area at  $P_{t-bulk}$  which also directly concerns with volume reduction.

## Results and Discussions

Firstly, structural phase transition from B4 to B1 of bulk ZnO was analyzed by examining conventional energy-volume curves which were derived from Birch-Murnaghan equation of state [18]. The transition pressure was predicted to be 10.97 GPa which is in good acceptance to experimental range [3–5], as well as volume reduction was about 16.7%. Surface free energies,  $\gamma_{(hkl)}$  of B4 phase have been widely investigated by using first principle methods, but the report values vary in a relatively wide range. On the other hand, experimental evidence was extremely limited. Experimental value of  $\gamma_{(B4)}$ , obtained by applying the sessile drop method governed by the Young's equation shown the result of around 0.3–0.7 J/m<sup>2</sup> [19]. Computationally, for the B4 phase, the figure for polar surface of Zn-(0001) and O-(0001), have been predicted to be in a range of 1.4–2.2 J/m<sup>2</sup> and  $\gamma_{(0001)}$  was also higher than  $\gamma_{(000\bar{1})}$  [11–13, 15]. For non-polar surface of (1010), it appeared to be in between 0.9–1.3 J/m<sup>2</sup> [12, 14–15]. On the other hands, there has been no report for any surface free energy of high-pressure B1 phase of ZnO. Surface free energies of B4 and B1 phases obtained as a result of this study are shown in Table 1. In the case of B4 phase  $\gamma_{(0001)}$  and  $\gamma_{(1010)}$  are obviously in a range of previous calculations. Moreover,  $\gamma_{(0001)}$  is also slightly higher than  $\gamma_{(000\bar{1})}$ . To summarize, these indicate our model could perform surface free energy under high pressure reliably. In the case of B1 phase,  $\gamma_{(110)}$  is larger

**Table 1**  
Surface free energies of B4 and B1 phase at zero pressure

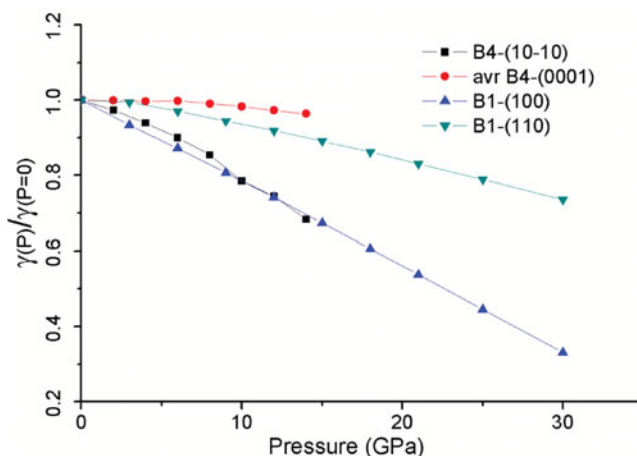
Facet		Surface free energy, $\gamma_{(hkl)}$ (J/m <sup>2</sup> )	
		This work	Others
B4	O-(000 $\bar{1}$ )	1.50(4)	1.90 <sup>c</sup> , 2.0 <sup>b</sup> , 1.7 <sup>e</sup>
	Zn-(0001)	1.59(0)	1.38 <sup>a</sup> , 1.94 <sup>b</sup> , 2.0 <sup>b</sup> , 2.2 <sup>e</sup>
	(10 $\bar{1}0$ )	0.94(3)	0.9 <sup>e</sup> , 1.16 <sup>b</sup> , 1.3 <sup>d</sup>
B1	(100)	0.62(3)	—
	(110)	1.40(6)	—

The superscripts <sup>a</sup> to <sup>e</sup> are represented ref. 11 to 15, respectively.

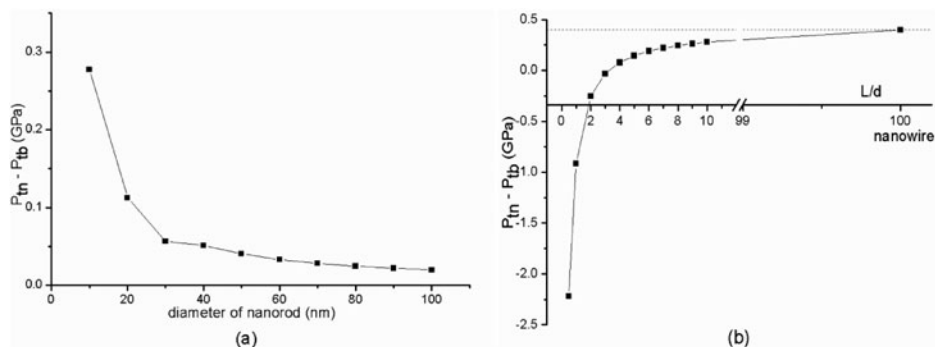
than twice  $\gamma_{(100)}$ . This implies nucleation of {100} of B1 could be easily induced during transition-pressure range when compared to another.

Figure 1 shows the relationship between  $\gamma(P)/\gamma(P = 0)$  and pressure (GPa). A small change in surface free energies of polar surface of Zn-(0001) and O-(0001) is observed when pressure is increased. On the other hand, those of non-polar surfaces of both B4 and B1 phases decrease at higher pressure, especially those of B4-(10 $\bar{1}0$ ) and B1-(100) which is reducing rapidly. However, this findin is in good agreement with the nature when a material is under high pressure; it will be compressed directly at its boundary and passing through the core atoms, leading to strengthen of bonding. As a result, the surfaces atomic configuration will become closer than those of the core atoms. This subsequently lowers the surface free energy and the surface becomes more stable at higher pressure.

We built up energy of nanorods by directly combining energy of surface and core atoms together. The energy-volume curves can be performed by this method which leads to transition pressure of various diameters (d) and lengths (L) of nanorods, as shown in Fig. 2. The findin indicates that transition pressure increases with reducing diameter, as shown in Fig. 2(a). The difference is quite small at diameter larger than 20 nm, while it becomes more



**Figure 1.** Ratio of each surface free energy at high pressure with its own at zero pressure.



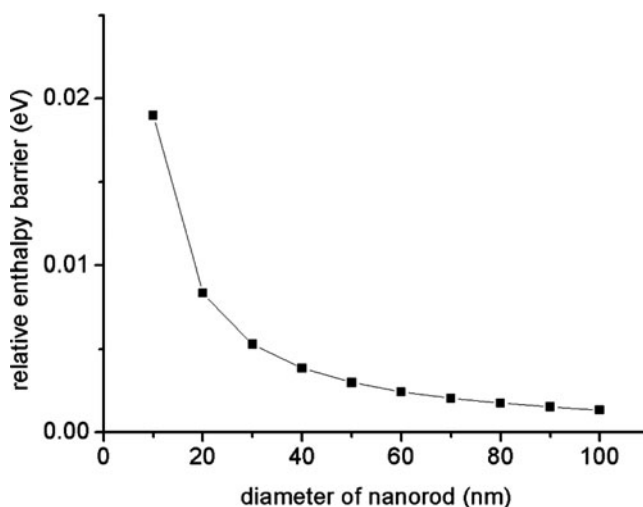
**Figure 2.** Difference in transition pressure of nanorods versus other parameters; (a) diameter of nanorod with a fixed  $L/d$  at 10, (b) a length of nanorods with a fixed diameter at 10 Å.

significant when the diameter is smaller than 20 nm. This could be accurately observed. However, there is experimental evidence which was carried out by using *in situ* high-pressure energy dispersive X-ray diffraction [10]; it was found that the transition pressure of ZnO nanorods with 10 nm diameter and 80 nm length was higher than that of bulk by around 1.0 GPa. Furthermore, Fig. 2(b) obeys effect of length to 10 nm of diameter, this is a remarkable finding. The transition pressure of nanorod increases with increasing length until  $L/d$  reaches 100. Above transition pressure of bulk, where the pressure converges to 0.4 GPa, the rod can be represented as a nanowire. In contrast, the transition pressure decreases instantly after  $L/d$  reaches 4, and it becomes even lower than the transition pressure of bulk after  $L/d$  is about 2 times. This finding can be clearly explained by the transition at two cross-section surfaces, from B4-(0001) and B4-(0001) to B1-(001) and B1-(001). Because  $\gamma_{(0001)}$  is almost three times higher than  $\gamma_{(001)}$  at high pressure; consequently, this situation could be easier than the transition at side surfaces, and shifting enthalpy barrier at lower pressure of two phases of nanorod closing together when its length decreases. Finally, this leads to a decrease in transition pressure. However, the nanoparticles with  $L/d$  lower than 2, will be rather corresponding to hexagonal prism or hexagonal tablet. In addition, this finding probably explains the recent finding on the lower transition pressure of nanocrystal compared with that of the bulk condition by confirming both angle-dispersive X-ray diffraction and photoluminescence spectra technique [7]. Unfortunately, their certain size and morphology could not be identified.

Moreover, significant evidence, which explains the co-existence of phases B4 and B1 in nanorods at wider range of pressure, was also found. The relative enthalpy barrier which is the difference in enthalpy barriers of nanorods and bulk can be shown as;

$$\delta(\Delta H) = \Delta H_{bulk} - \Delta H_{nano} = (H_{B4} - H_{B1})_{bulk} - (H_{B4} - H_{B1})_{nano} \quad (6)$$

this relationship is considered at 20 GPa because it is higher than all of transition pressure of nanoparticles ever reported. In Fig. 3, the result shows that enthalpy barrier of bulk is higher than that of nanorods, especially at the diameter of 30 nm and the difference grows rapidly. This finding indicates that the co-existing phases of B4 and B1 could appear in a wider range of pressure with decreasing nanorod's diameter. It is also in good agreement with those reported in literature [8–10].



**Figure 3.** The relationship between relative enthalpy barrier of nanorods with grounding by enthalpy barrier of bulk, and their diameter with fixed  $L/d$  at 10 and a pressure of 20 GPa.

## Conclusions

We successfully modeled ZnO nanorods under high pressure based on density functional theory. Calculations of energy of surface and core atoms were carried out separately at various pressure points. They were directly combined to build up nanorods with different diameter and length. The transition pressures of nanorods with a diameter of 10–100 nm were higher than bulk, and convergent to the highest value when increase its length until it becomes a nanowire. However, its transition pressure would decrease below that of bulk when the length was decreased until below 20 nm for nanorod with diameter of 10 nm. Our findings could also give an explanation of co-existing phases which appears in wide-range pressure in the nanoparticles. These findings are in good agreements with the previous experiments.

## Funding

The authors would like to express their gratitude to the Thailand Research Fund for financial support through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0277/2552), and the funding with contract No. RSA5580014, to undertake this work. We also would like to thank the Department of Physics, Chulalongkorn University for all the payment support in the 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science. Computing facilities have been partially provided by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University through the Energy Materials Physics Research Group.

## References

1. S. C. Minne, S. R. Manalis, and C. F. Quate, Parallel atomic force microscopy using cantilevers with integrated piezoresistive sensors and integrated piezoelectric actuators. *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3918–3920 (1995).

2. X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, T. Zhai, H. Zeng, X. Xu, M. Liao, and D. Golberg, ZnO and ZnS Nanostructures: Ultraviolet-Light Emitters, Lasers, and Sensors. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **34**, 190–223 (2009).
3. S. Desgreniers, High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Phys. Rev. B* **58**, 14102–1405 (1998).
4. S. K. Ravhi, L. C. Andrew, and F. N. Malcolm, *Curr. Appl. Phys.* **7**, 135–138 (2007).
5. J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward, and D. Frost, Structural stability in nanocrystalline ZnO. *Europhys. Lett.* **50**, 48–53 (2000).
6. J. Z. Jiang, Phase transformations in nanocrystals. *J. Mater. Science.* **39**, 5103–5110 (2004).
7. A. Duzynska, R. Hrubik, V. Drozd, H. Teisseyre, W. Paszkowicz, A. Reszka, A. Kaminska, S. Saxena, J. D. Fidelus, J. Grabis, C. J. Monty, and A. Suchocki, The structural and optical properties of ZnO bulk and nanocrystals under high pressure. *High Pressure Research: An International Journal*, iFirst, 1–10 (2012).
8. Z. Dong, K. K. Zhuravlev, S. A. Morin, L. Li, S. Jin, and Y. Song, Pressure-Induced Structural Transformations of ZnO Nanowires Probed by X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem. C* DOI: 10.1021/jp205467h.
9. S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, C. S. Xu, Y. X. Liu, *et al.*, Photoluminescence study of ZnO nanotubes under hydrostatic pressure. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 133127 (2006).
10. X. Wu, Z. Wu, L. Guo, C. Liu, J. Liu, X. Li, and H. Xu, Pressure-induced phase transformation in controlled shape ZnO nanorods. *Solid State Communications* **135**, 780–784 (2005).
11. H. Meskine and P. A. Mulheran, Simulation of reconstructions of the polar ZnO(0001) surfaces. *Phys. Rev. B* **84**, 165430 (2011).
12. A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and M. N. Harrison, *Phys. Stability of polar oxide surfaces. Rev. Lett.* **86**, 3811–3814 (2001).
13. Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, and Z. Hongtao, First-principles of wurtzite ZnO (0001) and (000) surface structures. *J. Semicond.* **31**, 082001 (2010).
14. N. L. Marana, V. M. Longo, E. Longo, J. B. L. Martins, and J. R. Sambrano, Electronic and Structural Properties of the (1010) and (1120) ZnO Surfaces. *J. Phys. Chem. A* **112**, 8958–8963 (2008).
15. U. Diebold, L. V. Koplitzb, and O. Dulub, Atomic-scale properties of low-index ZnO surfaces. *Appl. Surf. Science* **237**, 336–342 (2004).
16. S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift fuer Kristallographie* **220**, 567–570 (2005).
17. S. Limpijumpong and S. Jungthawan, First-principles study of the wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO: A case of a low-transformation barrier. *Phys. Rev. B.* **70**, 054104 (2004).
18. F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals. *Phys. Rev. B* **71**, 809–824 (1947).
19. J. G. Li, Some observations on wetting in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO system. *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 400–403 (1994).





# Structural and mechanical properties of GaAs under pressure up to 200 GPa

Prayoonsak Pluengphon<sup>a,\*</sup>, Thiti Bovornratanaraks<sup>b,c</sup>,  
Sornthep Vannarat<sup>d</sup>, Udomsilp Pinsook<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Division of Physical Science, Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University, Samutprakarn 10540, Thailand

<sup>b</sup> Extreme Conditions Physics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>c</sup> ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand

<sup>d</sup> Large-Scale Simulation Research Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 February 2014

Received in revised form

28 May 2014

Accepted 22 June 2014

by H. Akai

Available online 27 June 2014

### Keywords:

A. GaAs

B. *Ab initio* calculation

D. High pressure

D. Transformation path

## ABSTRACT

*Ab initio* calculations were performed for investigating the high pressure phases of GaAs up to 200 GPa. By comparing the minimum free energies of structures, we found the thermodynamically stable phases of GaAs under pressure beyond GaAs-III (*Imm2*) with space groups *Pmma* and *P4/nmm* at the pressure range of 88–146 GPa and 146–200 GPa, respectively. For discussing the difference results of GaAs IV and V in previous studies, we found that *Pmma* and *P4/nmm* are the lower symmetric phases of *P6/mmm* and *CsCl*-like, respectively. For analyzing the *Pmma* → *P4/nmm* phase transition, we observed the approximated path and found that the barrier of transformation from *Pmma* to *P4/nmm* in direction [110] is 0.035 eV. The graph of density of states shows no energy gap in stable phases at 130 and 160 GPa, indicating that *Pmma* and *P4/nmm* are the metallic phases. The contour plots of the electron density difference show some valence electron sharing in *Pmma* which is higher than in *P4/nmm*. Moreover, the results of elastic parameters and modulus ratio suggested that the *Pmma* phase is a ductile material, while the *P4/nmm* phase is a brittle due to the increasing of shear modulus.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Gallium arsenide (GaAs) which is one of III–V binary compound semiconductors is widely used in many applications such as solar cell fabrications and diode devices. Stable phase at ambient pressure of GaAs is the zinc blende (ZB) phase (space group *F-43m*), which is similar to the other III–V binary compounds such as GaP, InP and InAs [1]. In previous studies of GaAs high-pressure phases, it has been suggested that GaAs–ZB transforms to an orthorhombic phase near 17 GPa [2,3]. By studying the X-ray-diffraction pattern from synchrotron radiation, Weir et al. [4] suggested that the evolution of GaAs structures under high pressure is the following: GaAs-I (ZB) → GaAs-II (*Pmm2*) → GaAs-III (*Imm2*) → GaAs-IV (*P6/mmm*), with the transitions pressures of 17, 24, and 60 GPa, respectively. The simple hexagonal phase (space group *P6/mmm*) in GaAs-IV from the experiment is similar to the ambient pressure phase of GaSb [5,6]. Zhang and Cohen [7] studied the equilibrium lattice parameters and internal parameters of GaAs-II by using *ab initio* pseudopotential calculations within the local density functional (LDA) in the form of Perdew

and Zunger. They found that GaAs-II is orthorhombic structure which is thermodynamically favored over the rocksalt (*Fm3m*) structure. Later, McMahon and Nemes [8] used the angle-dispersive powder diffraction technique and confirmed that the structure of GaAs-II is a *Cmcm* space group. Mujica and Needs [9] using first principle calculations confirmed that GaAs-II in *Cmcm* structure is more stable than *Pmm2*. Durandurdu and Drabold [10] performed a local-orbital quantum molecular dynamic method with a 216-atom model of GaAs. They used norm-conserving pseudopotentials and Harris functional, and found that the GaAs ZB phase transforms to *Cmcm* at 23.5 GPa, and *Cmcm* phase changes to *Imm2* structure at 57 GPa. From the study of the electronic density of states (EDOS), they concluded that both *Cmcm* and *Imm2* phases of GaAs are semimetals. The stability of vibration modes in both high-pressure phases was confirmed by studying the phonon density of states (PDOS). For very high pressure phases (> 80 GPa), Garcia and Cohen [11] studied the 3d states in Ga compounds with core relaxation effects and predicted that body-centered cubic structure should be stable phase of GaAs above 125 GPa. However, Kim et al. [12] suggested the instability of the *CsCl*-like structure (space group *Pm-3m*) in most III–V semiconductors by using the density-functional linear response method. They focused on InP and InSb in the normalized volume ( $V/V_0$ ) in range 0.55–0.40. They concluded that the ionic

\* Corresponding author.

E-mail address: [prayoonsak@gmail.com](mailto:prayoonsak@gmail.com) (P. Pluengphon).

compounds such as GaP, GaAs, InP, and InAs are dynamically unstable at high pressures with respect to transverse-acoustic phonon. They suggested two candidate structures that replaced the CsCl-like structure at very high pressure are  $P4/nmm$  and  $Pmma$ .

From the literature reviews, the theoretical and experimental investigations of GaAs in I, II and III phases under high pressure have been widely conducted. However, the studies of structural and mechanical properties under extremely high pressure (80–200 GPa) in GaAs-IV and V phases are not yet completed. In this work, the thermodynamic stability of GaAs in IV and V phases are discussed up to 200 GPa. The relations of similar structures ( $Pmma$ - $P6/mmm$  and  $P4/nmm$ -CsCl-like) were explained. We predicted the mechanism of path transformation in GaAs from  $Pmma$  to  $P4/nmm$  which is well above the experimental observation. In order to analyze the physical properties of GaAs IV and V, the elastic parameters, namely, the bulk modulus and shear modulus are studied to classify the metallization of the phases IV and V.

## 2. Calculation details

In this work, the *ab initio* calculations are performed based on the density functional theory (DFT) as implemented in the CASTEP code [13,14]. In DFT, all ground states properties of a solid system such as the electron density, effective potential and total energy were evaluated by self-consistently solving the Kohn–Sham equations. First of all, the exchange–correlation functionals which contained in Kohn–Sham equations were observed by comparing the results with the previous experiments. At ambient pressure condition (0 GPa), the cutoff energy and k-point grid were used at 500 eV and  $6 \times 6 \times 6$ , which gave the energy convergence at 5 meV/atom. The lattice parameters ( $a=b=c$ ) in ZB at ambient pressure were determined as 5.576 and 5.729 Å by using the LDA functional and the generalized-gradient approximation of Perdew–Burke–Ernzerhof (GGA-PBE) functionals [15–17]. Bulk modulus of GaAs from the experiments [18,19] is 74.7 GPa, while the calculation results are 75.5 GPa (LDA) and 60.3 GPa (GGA-PBE) as shown in Table 1.

From Table 1, we found that the LDA functional gives a better agreement with the experimental results than the GGA-PBE. The LDA functional was therefore selected for the rest of this study. The ultrasoft pseudopotentials that included the electronic configurations  $3d^{10}4s^24p^1$  for Ga and  $4s^24p^3$  for As were used. The cutoff energy of 500 eV was found to be suitable for calculating the geometry optimizations, single point energies and elastic parameters. Forces on the optimized atomic positions were calculated by using the Hellmann–Feynman theorem [20]. The Brillouin zone integration was performed using the Monkhorst–Pack grids [21] of  $6 \times 6 \times 6$  for ZB,  $10 \times 10 \times 8$  for  $Cmcm$ ,  $12 \times 12 \times 10$  for  $Imm2$ ,  $10 \times 10 \times 5$  for  $P6/mmm$ ,  $10 \times 10 \times 10$  for CsCl-like and  $6 \times 6 \times 11$  for  $P4/nmm$  and  $Pmma$  structures. These were sufficient to converge the total energies to within 5 meV per atom for all structures. For the example of study the effect of k-point on the wide pressure range, the Fig. 1 shows the k-point of the example structure (CsCl-like) in the pressure 120, 160 and 200 GPa. The total

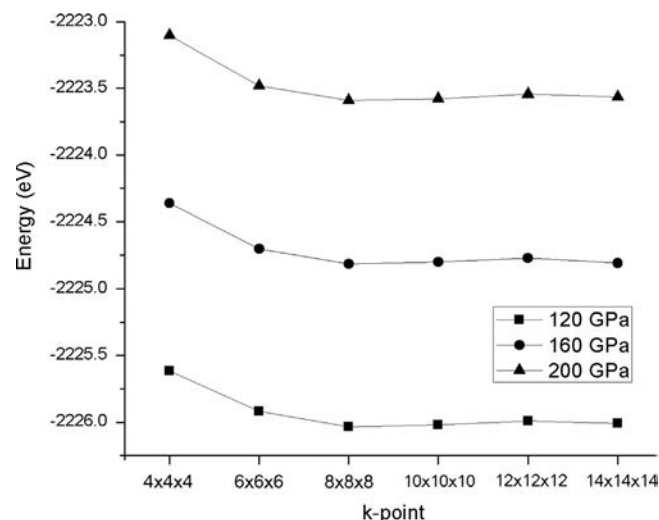


Fig. 1. Graph of total energy (y-axis) and k-point (x-axis) of GaAs in the example (CsCl-like) structure shows that the total energies converged at k-point set  $8 \times 8 \times 8$  in a wide pressure range (120–200 GPa).

energies confirmed that the k-point set  $10 \times 10 \times 10$  which was used to calculate in CsCl-like still converges in this pressure range. The total energies in the wide pressure range were observed and found that these k-point sets still converge in this pressure range. However, the k-point in a direction ( $k$ ) of some space groups was carefully varied under wide pressure range by controlling actual spacing ( $1/k$ ) at about 0.04 Å in all dimensions ( $x$ ,  $y$  and  $z$ ).

## 3. Results and discussion

For finding the mechanism of GaAs phase transitions, we optimized the possible space groups to find the total energy per primitive cell ( $E$ ) and their volume ( $V$ ) at a given pressure ( $P$ ). The total energies of GaAs structures in ZB,  $Fm-3m$ ,  $Cmcm$ ,  $Cinnabar$  ( $P3_121$ ),  $Imm2$ ,  $P6/mmm$ , CsCl-like,  $P4/nmm$  and  $Pmma$  were observed.  $E$ – $V$  curves were fitted by using the third order Birch–Murnaghan equation of state [22,23]. For analyzing phase stabilities, the enthalpy ( $H$ ) per a formula unit of a GaAs space group was calculated from the relation  $H=E+PV$ , which is the free energy of system at 0 K. The enthalpies of GaAs structures were compared under pressure up to 200 GPa. The  $Fm-3m$  structure has also been observed with remarkably higher in energy compared to the ZB (about 4 eV). Our calculation found that the *Cinnabar* and *Fm-3m* phases are not stable structures under this condition (0 K) because ZB transforms directly to the  $Cmcm$  without going through the *Cinnabar* phase that has the higher free energy ( $> 1$  eV). We found the minimum enthalpy structures between 0 and 200 GPa as shown in Fig. 2, which consist of GaAs I-ZB (0–12 GPa), GaAs II- $Cmcm$  (12–37 GPa), GaAs III- $Imm2$  (37–88 GPa), GaAs IV- $Pmma$  (88–146 GPa) and GaAs V- $P4/nmm$  (146–200 GPa), respectively. Therefore, for lower pressure range, we report the transition sequence from ZB  $\rightarrow$   $Cmcm$   $\rightarrow$   $Imm2$  which confirmed Durandurdu and Drabold's work [10]. We found that the enthalpy of ZB compared to the  $Cmcm$  and the volume reduction during the ZB- $Cmcm$  phase transition is larger than those of the  $Cmcm$ - $Imm2$ . This can be understood since the ZB to  $Cmcm$  transition is a structural reconstruction, but  $Cmcm$ - $Imm2$  transition is a distortion from the orthorhombic structure.

Under extremely high pressure ( $P > 80$  GPa), we found that  $Imm2$  changes to the  $Pmma$  space group with atomic positions Ga (0.25, 0.00, 0.75) and As (0.25, 0.50, 0.75) at 88 GPa which confirms the suggestion of Kim et al. [12]. However, the experiment of

Table 1

The lattice parameter and bulk modulus of GaAs–ZB at ambient pressure from DFT calculations compared with the previous experiments [18,19].

Parameter/Method	Exp.	LDA	GGA-PBE
Lattice parameter (Å)	5.653 (Ref. [18])	5.576	5.729
Bulk modulus GPa	74.7 (Ref. [18,19])	75.5	60.3

Weir et al. [4] suggested that GaAs-IV is  $P6/mmm$ . Therefore, we also analyze the relation of 2 space groups between  $Pm\bar{m}a$  and  $P6/mmm$ . In Table 2, atomic positions of Ga and As in  $Pm\bar{m}a$  were compared with the primitive basis of  $P6/mmm$  at the same pressure. We found that the  $Pm\bar{m}a$  in GaAs is the similar structure with  $P6/mmm$  but it has lower symmetry than  $P6/mmm$ ; as a result,  $Pm\bar{m}a$  gave lower free energies in all pressure as shown the  $H$ - $P$  curves in Fig. 2. In addition, the Fig. 2 indicated that the  $P4/nmm$  structure is the thermodynamically stable phase above  $Pm\bar{m}a$  ( $P > 146$  GPa) in good agreement with Kim et al. suggestion [12]. We found that the atomic

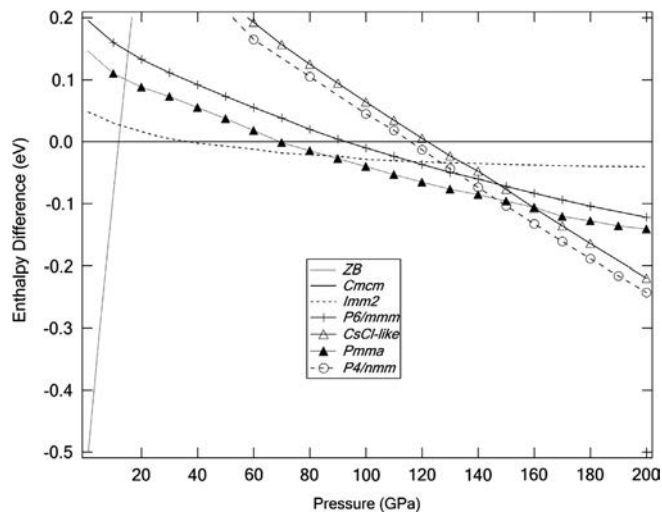


Fig. 2. The enthalpy difference of GaAs high-pressure phases compared with the enthalpy's  $Cm\bar{c}m$  phase.

**Table 2**  
Atomic positions and lattice parameters in  $Pm\bar{m}a$  and  $P4/nmm$  at 146 GPa when were compared with the primitive basis of space groups  $P6/mmm$  and  $CsCl$ -like, respectively.

Space group	Lattice parameters	Angles	Ga	As
$P6/mmm$	(2.336,2.336,4.356)	(90,90,120)	(0,0,0)	(0,0,0.50)
$Pm\bar{m}a$ (in basis $P6/mmm$ )	(2.331,2.345,4.353)	(90,90,119.7)	(0,0,0)	(0,0,0.50)
$CsCl$ -like	(2.728,2.728,2.728)	(90,90,90)	(0,0,0)	(0.50,0.50,0.50)
$P4/nmm$ (in basis $CsCl$ -like)	(2.775,2.775,2.629)	(90,90,90)	(0,0,0)	(0.50,0.50,0.50)

positions of Ga (0.00, 0.00, 0.00) and As (0.00, 0.50,  $z$ ) give minimum free energy in  $P4/nmm$  structure at  $z=0.498$ . At a constant pressure (such as 140 GPa), the enthalpy difference (such as between  $Pm\bar{m}a$  and  $P6/mmm$  structures) is about 0.025 eV per a GaAs formula unit (see in Fig. 2), while the accuracy of energy calculation is 0.010 eV per formula unit of GaAs. We found that the tiny differences of free energies are larger than the error of energy calculations. Therefore, we can separate the distinguish structures between  $Pm\bar{m}a$  and  $P6/mmm$ . When we analyze atomic positions of  $P4/nmm$  compared with the primitive basis of  $CsCl$ -like space group as shown in Table 2, we concluded that  $P4/nmm$  structure in stable condition is similar to  $CsCl$ -like structure.

In Fig. 3, we explore the nature of  $Pm\bar{m}a \rightarrow P4/nmm$  transition mechanism. In the similar method that we have reported in  $CuInSe_2$  [24] and  $Cu(In,Ga)Se_2$  [25], we analyze the transformation path between two phases as follows. Firstly, we investigate the transition pressure of  $Pm\bar{m}a \rightarrow P4/nmm$  which was predicted at 146 GPa where the enthalpy of two structures are equal. Secondly, we analyze the transformation path from  $P6/mmm$  structure. We knew that the atomic positions in  $P4/nmm$  at minimum free energy are the distorted structure from  $CsCl$ -like. We estimate that the As-plane was shifted from Ga-plane in direction [110] and the space group of GaAs was changed from  $Pm\bar{m}a$ , shown in Fig. 3(a). Lattice parameters and angles in the unit cell were optimized and controlled the pressure at 146 GPa. We found that the enthalpy of system increases along the distance of As-plane from Ga-plane. Finally, the As-plane was shift to the center of unit cell; as a result, the space group was change to  $P4/nmm$ . The barrier of free energy in  $Pm\bar{m}a \rightarrow P4/nmm$  is estimated to be 0.035 eV per formula unit of GaAs, this approximate path shown in Fig. 3.

In addition, we would like to explain the extensive detail on the metallization of GaAs in  $Pm\bar{m}a$  and  $P4/nmm$  phases. In Fig. 4, we

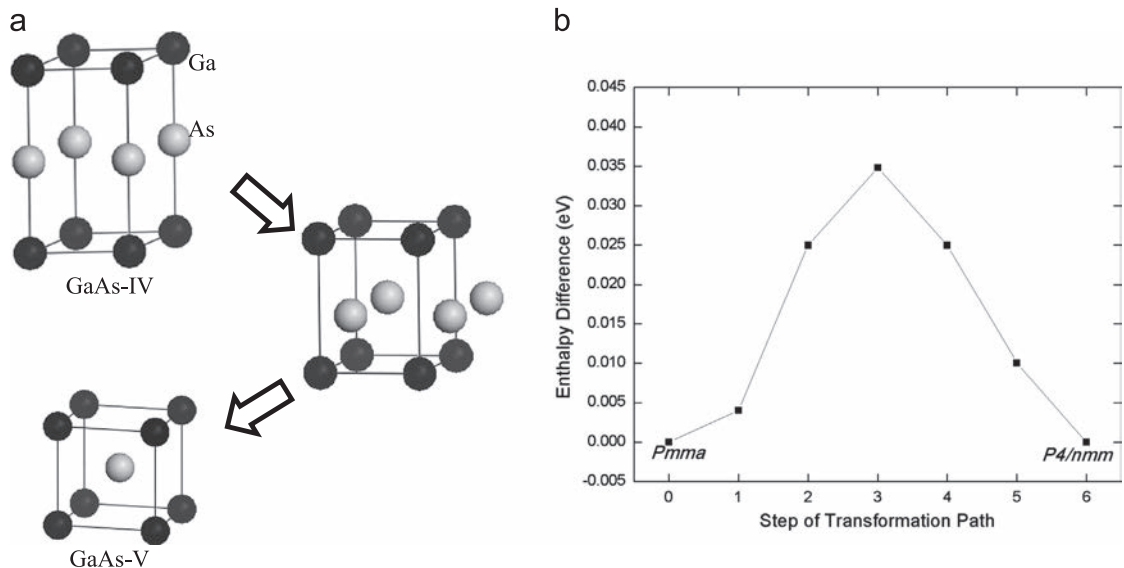


Fig. 3. (a) The simple model of structural evolution during the phase transition from  $Pm\bar{m}a$  to  $P4/nmm$  phases in direction [110] was estimated. (b) The enthalpy barrier during phase transformation from GaAs IV to GaAs V at 146 GPa in this estimated path is 0.035 eV.



compared the electronic density of states (EDOSs) of GaAs in ZB (0 GPa), *Imm2* (50 GPa), *Pmma* (130 GPa) and *P4/nmm* (160 GPa) structures. The EDOSs show that GaAs-ZB at 0 GPa is a semiconductor as it has an energy gap, GaAs-*Imm2* at 50 GPa is a semimetal in agreement with the previous suggestion of Durandurdu and Drabold [10]. In *Pmma* and *P4/nmm* phases, the graphs of EDOSs are continuous along the energy axis, thus they are in the metallic phases. For studying the chemical bonding, we calculated the electron density difference in the high pressure phases, i.e. *Pmma* (130 GPa) and *P4/nmm* (160 GPa) and the results are shown in Fig. 5. The contour plots show the difference of electron densities (between  $-0.1$  and  $0.3$ ) from the chemical bonding in each GaAs lattice, relative to electron densities in isolate atoms. The electron density difference of GaAs is the difference between the electron density of the total GaAs system and the unperturbed electron densities of Ga and As. The electron density difference shows the changes in the electron distribution due to the formation of all chemical bonds. It is useful for illustrating how chemical bonds are formed across the whole system as the electron density difference can help identifying the types of chemical bonds, such as covalent bonding, metallic bonding etc. These show that the chemical bonding in *Pmma* has higher electron sharing (orange and yellow zone) at cavity between Ga (gray ball) and As (violet

ball) compared with in *P4/nmm*. Therefore, the covalent bonding in *Pmma* is higher than in *P4/nmm*. However, we found from the results of total electron density difference that high electron sharing in *Pmma* is anisotropy due to appearing in any planes while it is not found in all planes of *P4/nmm*. The plane of high electron sharing in *Pmma* is shown in Fig. 5. The covalent bond was found in some planes of *Pmma*, but EDOS and band structure which indicate the macroscopic properties of system show that *Pmma* is the metallic phase. By studying the population analysis and Hirshfeld charges, it confirmed that the ionic charge in *P4/nmm* is higher than in *Pmma*. The covalent bond does not necessarily appear only in insulator. For example, the bonds in some metals such as  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  and  $\text{SnCl}_4$  are covalent bonds at ambient pressure but these materials can have free electrons as well. In GaAs-*Pmma*, the difference of the electronegativity between Ga and As is less than of Be and Cl; therefore, it is possible to have the covalent bond in *Pmma* phase. The chemical bonds in *Pmma* and *P4/nmm* excited the population of Ga ( $3d^{10}4s^24p^1$ ) and As ( $3d^{10}4s^24p^3$ ), which the states 4s transformed to 4p (s to p). The elastic properties such as elastic constants ( $C_{ij}$ ), bulk modulus ( $B$ ) and shear modulus ( $G$ ) were studied for determining the physical properties of GaAs in *Pmma* and *P4/nmm* phases. At the beginning, the elastic parameters in ambient pressure phase were observed by using LDA functional as shown in Table 3. We found that the LDA functional gives a good agreement with the previous experiments [18,19,29] more than using GGA-PBE. The elastic properties of materials can be estimated by using the Voigt–Reuss–Hill procedure [30–32]. Voigt and Reuss equations are the upper and lower limits of true crystalline constants, while the mean value from the Voigt ( $B_V$ ,  $G_V$ ) and Reuss ( $B_R$ ,  $G_R$ ) approximation is the Hill ( $B_H$ ,  $G_H$ ) modulus. In this work, the Hill modulus of GaAs is reported as shown in Table 3. For analyzing type of material, it is classified as brittle material if the ratio of  $B/G$  less than 1.75, and it is a ductile material when the ratio greater than 1.75 [33,34]. Shear modulus of GaAs increases highly when *Pmma* changes to *P4/nmm*. GaAs- *P4/nmm* increases the resistance from the tangential force. From the  $B/G$  ratio in Table 3, we can conclude that GaAs in *Pmma* phase is ductile material, while *P4/nmm* phase is a brittle.

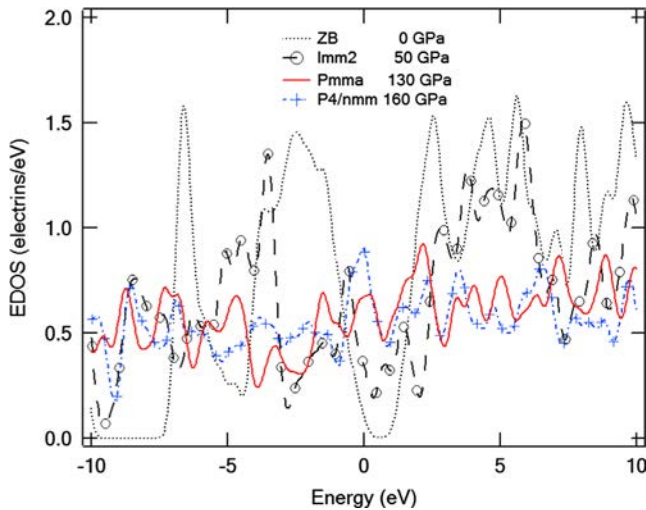


Fig. 4. (Color online) Comparisons of the electronic density of states of GaAs in ZB (0 GPa), *Imm2* (50 GPa), *Pmma* (130 GPa) and *P4/nmm* (160 GPa) structures.

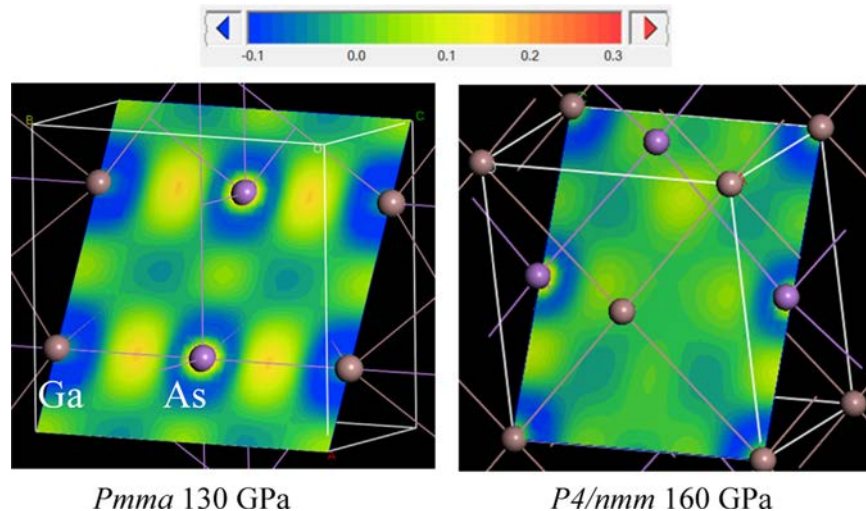


Fig. 5. (Color online) Comparison of the electronic density difference (the value between  $-0.1$  and  $0.3$ ) of GaAs in *Pmma* (130 GPa) and *P4/nmm* (160 GPa) structures.

#### 4. Conclusions

We performed *ab initio* calculations in CASTEP code for studying the transitions pressure and stability of high pressure phases of

**Table 3**Elastic parameters in a unit GPa of GaAs-ZB (0 GPa), GaAs-*Pmma* (100, 120 and 145 GPa) and GaAs-*P4/nmm* (160, 170, 180 and 200 GPa).

Phase	<i>P</i> (GPa)	<i>C</i> <sub>11</sub>	<i>C</i> <sub>12</sub>	<i>C</i> <sub>13</sub>	<i>C</i> <sub>23</sub>	<i>C</i> <sub>22</sub>	<i>C</i> <sub>33</sub>	<i>C</i> <sub>44</sub>	<i>C</i> <sub>55</sub>	<i>C</i> <sub>66</sub>	<i>B</i>	<i>G</i>	<i>B/G</i>
ZB	0	120	53	53	53	120	120	62	62	62	75	48	1.56
<i>Pmma</i>	100	958	121	279	157	1080	1010	120	264	67	462	157	2.94
	120	1073	145	320	199	1230	1135	121	292	69	529	163	3.25
	145	1165	109	505	298	1413	1168	148	364	69	615	174	3.53
<i>P4/nmm</i>	160	1265	295	403	403	1265	1148	432	432	415	653	425	1.54
	170	1323	310	427	427	1323	1188	449	449	418	685	438	1.56
	180	1380	325	454	454	1380	1228	469	469	421	717	451	1.59
	200	1489	353	510	510	1489	1307	512	512	430	781	477	1.64

GaAs between 0 and 200 GPa. The stability of GaAs structures were considered by comparing the minimum free energy or enthalpy of system. From observation by using LDA functional, we found that the high-pressure phases of GaAs are ZB (0–12 GPa), *Cmcm* (12–37 GPa), *Imm2* (37–88 GPa), *Pmma* (88–146 GPa) and *P4/nmm* (146–200 GPa), respectively. The difference results from theoretical and experimental reports were concluded that *Pmma* and *P4/nmm* are the distorted structures of *P6/mmm* and *CsCl*-like, respectively. The lower symmetric phases gave the minimum free energies in Fig. 2. Transformation path from *Pmma* to *P4/nmm* phases was estimated and found that *P6/mmm* changes to *P4/nmm* in direction [110]. The enthalpy barrier of this path is 0.035 eV. In addition, physical properties of the metallic phases GaAs were examined by analyzing the elastic parameters. The continuous of EDOSs show the metallization of *Pmma* and *P4/nmm* phases. The electron density difference contour plots show that the sharing electron in *Pmma* is higher than in *P4/nmm*. This indicates that *Pmma* has the characteristic of the covalent bond. From the modulus ratio, it can be concluded that *Pmma* phase is a ductile material, while the *P4/nmm* phase is a brittle.

## Acknowledgments

P. Pluengphon would like to acknowledge the research funding from Faculty of Science and Technology, Huachiew Chalermprakiet University. T. Bovornratanaraks acknowledges the financial support from Asahi Glass Foundation, National Research Council of Thailand, Thailand Research Fund contract number RSA5580014. Computing facilities are supported by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University, through the Energy Material Physics Research Group.

## References

- [1] A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz, R.J. Needs, *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003) 863.
- [2] S.C. Yu, I.L. Spain, E.F. Skelton, *Sol. Stat. Commun.* 25 (1978) 49.
- [3] M.A. Baublitz, A.L. Ruoff, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 6179.
- [4] S.T. Weir, T.K. Vohra, C.A. Vanderborg, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 1280.
- [5] S.B. Zhang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 7604.
- [6] S.T. Weir, Y.K. Vohra, A.L. Ruoff, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4543.
- [7] S.B. Zhang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 1450.
- [8] M.I. McMahon, R.J. Nelmes, *Phys. Status Solidi B* 198 (1996) 389.
- [9] A. Mujica, R.J. Needs, *J. Phys.: Cond. Matt* 8 (1996) L237.
- [10] M. Durandurdu, D.A. Drabold, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 045209.
- [11] A. Garcia, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 6751.
- [12] K. Kim, V. Ozolins, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 60 (1999) R8449.
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992) 1045.
- [14] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, *J. Phys.: Condens. Matt* 14 (2002) 2717.
- [15] J.P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 (1981) 5048.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [17] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [18] S. Saib, N. Bouarissa, *Sol. Stat. Electron.* 50 (2006) 763.
- [19] McSkimin H.J. Jayaraman, A. Andreatch, P. Bell, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 2362.
- [20] R.P. Feynman, *Phys. Rev.* 56 (4) (1939) 340.
- [21] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [22] F. Birch, *Phys. Rev.* 71 (1947) 809.
- [23] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244.
- [24] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, K. Yoodee, D. Ruffolo, U. Pinsook, *Sol. Stat. Commun.* 152 (2012) 775.
- [25] P. Pluengphon, T. Bovornratanaraks, S. Vannarat, U. Pinsook, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 095802.
- [29] A.M. Teweldeberhan, J.L. Dubois, S.A. Bonev, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 235503.
- [30] W. Voigt *Lehrbuch der Kristallphysik* (Teubner:Leipzig) 716, 1928 (in German).
- [31] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [32] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [33] S.F. Pugh, *Phil. Mag.* 45 (1953) 833.
- [34] M. Aftabuzzaman, A.K.M.A. Islam, *J. Phys.: Condens. Matter* 23 (2011) 105701.

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

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

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

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

**First principles-based electronic structure calculations of superhard iron tetraboride (FeB<sub>4</sub>) under high pressure have been undertaken in this study. Starting with a “conventional” superconducting phase of this material under high pressure leads to an unexpected phase transition toward a semiconducting one. This transition occurred at 53.7 GPa, and this pressure acts as a demarcation between two distinct crystal symmetries, metallic orthorhombic and semiconducting tetragonal phases, with *Pnnm* and *I4<sub>1</sub>/acd* space groups, respectively. In this work, the electron–phonon coupling-derived superconducting *T<sub>c</sub>* has been determined up to 60 GPa and along with optical band gap variation with increasing pressure up to 300 GPa. The dynamic stability has been confirmed by phonon dispersion calculations throughout this study.**

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

The shorter interatomic distances of metal under external pressure consequently increase the valence and conduction band widths, which leads to the enhancement of free electron-like behavior. The development of creating immensely substantial pressure at laboratories enables us to observe the core electrons overlapping under enormous compression and dramatically influences the electronic properties of normally free electron metals such as Li and Na (1–3). The metal-to-insulating phase transformation has been contrived both experimentally and theoretically for both the normal metals while exerting pressure on them. This observation propelled us to investigate the electronic and structural phase transformation of the experimentally synthesized superhard material iron tetraboride (FeB<sub>4</sub>) under high pressure (4–8). The intriguing factor of choosing FeB<sub>4</sub> is that the material was proposed as a “conventional” Fe-based superconductor, in contradiction to the discovery of an “unconventional” Fe-based superconductor because of its large electron–phonon coupling. Here we report the exotic phase transition of FeB<sub>4</sub> from metal to semiconductor at 53.7 GPa, even though we started with the metallic orthorhombic phase *Pnnm* of FeB<sub>4</sub>, which shows the superconducting temperature *T<sub>c</sub>* up to 60 GPa. The new phase after 53.7 GPa has *I4<sub>1</sub>/acd* space group symmetry with a finite fundamental band gap, which increases along with pressure monotonically. All of the considered structures have been tested to have a thermodynamic stability from phonon dispersion calculations. The reason behind the phenomena could be the overlap of atomic cores at higher pressure ranges, which increases the hybridization of valence electrons and their repulsive interactions with core electrons. The immediate technological outcome of this scenario of metal-to-semiconducting phase transition could be to search for a transparent state of a material that is a metal under

ambient conditions. This drastic change of electronic and structural properties can be observed in other materials as well, and hence this can open a field of studying them from a high-pressure perspective.

## Results and Discussion

We have started compressing the *Pnnm* structure, which has equilibrium lattice constants *a*<sub>0</sub> = 4.52 Å, *b*<sub>0</sub> = 5.27 Å, and *c*<sub>0</sub> = 3.00 Å. Using the Birch–Murnaghan equation of state, the equilibrium cell volume (*V*<sub>0</sub>), bulk modulus (*B*<sub>0</sub>), and the first derivative (*B*<sub>0</sub>') are fitted to be 35.80 Å<sup>3</sup> per formula unit (f.u.), 270.1 GPa, and 3.64, respectively, reproducing well the experimental values (*V*<sub>0</sub> = 36.38 Å<sup>3</sup>/f.u., *B*<sub>0</sub> = 252.5 GPa, and *B*<sub>0</sub>' = 3.53) (5). While compressing the initial structure (Fig. 1), we have found that after 53.7 GPa another possible structure has emerged that is more energetically favorable as far as the enthalpy contribution is concerned. The new structure that has been predicted by the evolutionary algorithm (USPEX) (9, 10) has the symmetry *I4<sub>1</sub>/acd* tetragonal phase. The first-order phase transition occurred while transforming from *Pnnm* to *I4<sub>1</sub>/acd* with the relative volume contraction of 4%. The *I4<sub>1</sub>/acd* phase has *B*<sub>0</sub> = 311.5 GPa and *B*<sub>0</sub>' = 3.87 with the lattice constants *a* = 4.84 Å, *c* = 9.73 Å, and the atomic positions of Fe (16c) at (0.500, 0.000, 0.000) and of B (32g) at (0.125, 0.130, 0.062) at 53.7 GPa. The other possible structure with the second-lowest enthalpy is the *P4<sub>2</sub>/nmc* phase, which possesses *B*<sub>0</sub> = 307.0 GPa and *B*<sub>0</sub>' = 3.95 with the lattice constants *a* = 3.46 Å, *c* = 4.87 Å with the atomic positions of Fe(2a) at (0.00, 0.00, 0.00)

## Significance

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

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

The authors declare no conflict of interest.

<sup>1</sup>To whom correspondence may be addressed. Email: mao@gl.ciw.edu or rajeev.ahuja@physics.uu.se.











## The effect of morphology and confinement on the high-pressure phase transition in ZnO nanostructure

Komsilp Kotmool, Thiti Bovornratanaraks, Sudip Chakraborty, and Rajeev Ahuja

Citation: [Journal of Applied Physics](#) **117**, 114309 (2015); doi: 10.1063/1.4915113

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4915113>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/117/11?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

---

### Articles you may be interested in

[Tunable electronic properties of ZnO nanowires and nanotubes under a transverse electric field](#)

J. Appl. Phys. **113**, 034301 (2013); 10.1063/1.4775767

[A comparative density functional study of the high-pressure phases of solid ZnX, CdX, and HgX \(X = S, Se, and Te\): Trends and relativistic effects](#)

J. Chem. Phys. **137**, 034705 (2012); 10.1063/1.4730300

[Radially dependent effective piezoelectric coefficient and enhanced piezoelectric potential due to geometrical stress confinement in ZnO nanowires/nanotubes](#)

Appl. Phys. Lett. **101**, 013104 (2012); 10.1063/1.4731779

[Indirect optical transition due to surface band bending in ZnO nanotubes](#)

J. Appl. Phys. **108**, 103513 (2010); 10.1063/1.3511345

[Geometry dependent current-voltage characteristics of ZnO nanostructures: A combined nonequilibrium Green's function and density functional theory study](#)

Appl. Phys. Lett. **95**, 192101 (2009); 10.1063/1.3259657

---

A promotional banner for the Journal of Applied Physics. It features the AIP logo and the journal title at the top. Below this, the text 'Meet The New Deputy Editors' is centered. At the bottom, there are three circular headshots of the new deputy editors, each with their name written to the right: Christian Brosseau, Laurie McNeil, and Simon Phillpot. The background is a textured orange and yellow pattern.

# The effect of morphology and confinement on the high-pressure phase transition in ZnO nanostructure

Komsilp Kotmool,<sup>1</sup> Thiti Bovornratanaraks,<sup>1,a)</sup> Sudip Chakraborty,<sup>2</sup> and Rajeev Ahuja<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Center of Excellence in Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup>Condensed Matter Theory Group, Department of Physics, University of Uppsala, Box 530, SE 75121 Uppsala, Sweden

<sup>3</sup>Applied Materials Physics, Department of Materials and Engineering, Royal Institute of Technology (KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden

(Received 7 November 2014; accepted 5 March 2015; published online 20 March 2015)

The transition pressure ( $P_t$ ) of the B4-to-B1 phase transformation of zinc oxide nanoparticle (n-ZnO) structures was investigated in terms of their size and morphology. Nanorods, nanopencils, nanopyramids, nanowires, and nanotubes of the B4 phase in various sizes were directly built up by accounting for the atomic basis of the core and surface regions. The previously proposed transformation path was performed for constructing shapes and sizes compatible with B1 phases. Using systematic density functional theory, the surfaces were cleaved from the optimized crystal structures at different pressures in both the B4 and B1 phases. A method for calculating the surface energy at different pressures is proposed using an asymmetric slab model. Using the proposed model, the transition pressure of n-ZnO structures was found to significantly depend on their morphology and size, which is in good agreement with the available experimental reports.

© 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4915113>]

## I. INTRODUCTION

The evolution of nanoscale materials, which is the decrement of the system size to lower their dimensions, has become a center of attraction due to their vivid and unique properties that are influenced by their intrinsic nanoscale size. Many recent studies have confirmed a change in the high-pressure parameters, such as the transition pressure, with nanoscale effect and that this can affect the stability of the crystal structure. The wide spread applications of useful metal oxide materials at the nanoscale, such as zinc oxide nanoparticles (n-ZnO), have attracted significant attention from both the scientific and industrial communities.<sup>1</sup> The well known phase transformation of wurtzite (B4) to rocksalt (B1) occurs at a pressure of around 9.0–10.0 GPa,<sup>2–4</sup> but the sensitive deviation of the transition pressure ( $P_t$ ) of the ZnO nanocrystals from their bulk form has never been extensively investigated. An increase in the  $P_t$  of ZnO nanocrystals with decreasing system size has been reported in earlier works,<sup>3–5</sup> but in contrast a proportional decrease in the  $P_t$  of ZnO nanocrystals with decreasing particle size was found,<sup>6</sup> which strengthened the obvious influence of the system size effect. The surface energy of the rounding facets can contribute to this change. Unfortunately, it is relatively difficult to identify the rounding facets for spherical or aggregate shaped nanocrystals. However, certain morphologies of n-ZnO consisting of nanorods (NRs), nanowires (NWs), and nanotubes (NTs) have been evaluated for their  $P_t$  by angle-dispersive X-ray diffraction (ADXRD), energy-dispersive XRD (EDXRD), and photoluminescence under high pressure (Table II),

revealing a slightly higher  $P_t$  compared to the bulk material.<sup>7–11</sup> A theoretical study recently predicted the transition pressure of ZnO NWs of various diameters;<sup>12</sup> but the results were in contrast with the experimental reports<sup>7</sup> in which the predicted transition pressure of the NWs decreased with reducing diameter size. Moreover, molecular dynamics (MD) simulation revealed that the facets were dependent on the transformation pressure from B4 to B1 in the ZnO nanocrystals.<sup>13</sup> However, the effect of the surface energy was not incorporated in these studies. The recent report of the high pressure phase transition in ZnO NRs<sup>14</sup> showed remarkably different results compared to the experimental reports for both the deviation of the  $P_t$  from bulk ZnO and the possibility of co-existing B4 and B1 phases in the studied pressure range. However, the study was insufficient to be able to confirm and provide a generally reasonable argument for the structural phase transition of n-ZnO. Therefore, the present work is mainly focused on investigating the dependence of the high-pressure phase transition on the different morphologies and sizes of n-ZnO. In addition, a systematic method of calculating the material surface energy under high pressure is proposed.

## II. COMPUTATIONAL METHODOLOGY

Throughout this study, the *ab-initio* quantum theory calculation based on density functional theory (DFT) was employed. The CASTEP code,<sup>15</sup> which is based on this formalism, was used to perform all the electronic structure calculations. The thermodynamic stability of the competing phases in the n-ZnO was predicted by comparing the enthalpy at a specific pressure and the stable phase was deduced from the lower enthalpy structure. The  $P_t$  of this

<sup>a)</sup>Electronic mail: thiti.b@chula.ac.th; Also at ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand



then corresponds to the common tangential line of the energy-volume curves of the two phases. Calculations were performed using the generalized gradient approximation functional (GGA-PBE)<sup>16</sup> and ultrasoft pseudopotential with the electronic configurations of Zn:  $3d^{10}4s^2$ , and O:  $2s^2p^4$ . The cutoff energy ( $E_{cut}$ ) of the planewave was set to 500 eV and, with the Monkhorst-Pack grid of an approximate  $0.035 \text{ 2}\pi/\text{\AA}$  spacing, was tested as to if it satisfied the energy converging criteria. The slab model with a  $10 \text{ \AA}$  vacuum was also tested for energy convergence with respect to the vacuum thicknesses, and the surface energies of the B4 and B1 phases were determined based on this constant vacuum. In order to simulate the surfaces of ZnO under a high pressure using this slab model, a systematic approach was developed and detailed in this report. First, the surfaces of the bulk B4 or B1 phase, which were optimized by full geometry relaxation at various pressures, were cleaved. An asymmetry slab model was employed to preserve the computational resources. Two bottom atomic layers were fixed to express the core atomic boundary of the nanostructure. To obtain the pressure effect reasonably at the interface with the vacuum region, the atoms at the top layer of the slab were carefully fixed, while the all the other atoms were geometrically relaxed. The proposed method then requires a number of atomic layers to increase the space sufficiently to relax the atoms. Hence, to obtain the appropriate number of atomic layers, they were carefully increased until convergence of the individual surface energy was revealed in order to compare the surface energy of a fully relaxed top layer at high pressure. This method allows the non-deviation of the average volume per formula unit of ZnO at the surfaces to be compared with the core region. Therefore, the relationship between the energy and volume of the n-ZnO structure can easily be given, where the energy of N atoms of the nanostructure can be represented as  $E_{nano} = (NE_{bulk} + \sum_i \gamma_i A_i)$ , where  $\gamma_i$  and  $A_i$  are the surface energy and the surface area of facet  $i$ , respectively. The core atomic energy of the nanostructure is represented by  $E_{bulk}$ . The surface energy of arbitrary facets can be written

$$\gamma = (E_{slab} - NE_{bulk})/A_{slab}, \quad (1)$$

$$E_{slab} = [E_{slab}^{relax} - (E_{slab}^{unrelax} - NE_{bulk})/2], \quad (2)$$

where  $E_{slab}^{relax}$  and  $E_{slab}^{unrelax}$  are the total energy of the slab crystal that is relaxed in the proposed method and calculated using the single point energy regime, respectively. Since an asymmetric slab model was employed, this method consumes less computational resources compared to the symmetrical slab method that keeps the middle layers and allows relaxation of two sides of the slab. Therefore, the surface energy and  $E_{slab}$  were modified, as shown in Eqs. (1) and (2), where Eq. (1) is the expression for  $\gamma$  of the relaxed side of slab. On the other hand, the two bottom layers are fixed with dangling bonds and, therefore, mathematically terminated by the last two terms in parentheses of Eq. (2). Moreover, the n-ZnO diameter was varied from 5 nm upwards, which is large enough to avoid the contribution of atoms at the edge and corner as well as the size dependence of surface energy, as explicitly reported previously for various nanomaterials.<sup>17–19</sup>

The geometry of n-ZnO with a B4 phase that consists of two ancestral types is shown in Fig. 1(inset). Both the cross sections are hexagonal surrounded by  $\{10\bar{1}0\}$  and the longitudinal axis is aligned along  $[0001]$ . Type I, has an end cap bounded by the polar-surfaces of  $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ , while Type II is terminated by  $[0001]$  without a cap. The modified morphologies of type I can be considered to be nanopencils (NPs) and nanopyrramids (NPys) by varying the length ( $L$ ) magnitude. Type II (not capped by the hexagonal pyramid) is the shape of a hexagonal NR, and can be the ancestor of NTs, nanotabets (NTbs), and NWs by removing the hexagonal core for the first offspring, and changing the length ( $L$ ) per diameter ( $d$ ) for the last two kinds.

### III. RESULTS AND DISCUSSIONS

In order to perform the electronic structure calculation of the ZnO surface under high pressure, we started using the proposed methodology (fixed-topped layer) at a zero pressure by comparing it with the surface energy obtained from the fully relaxed method, which is a conventional method generally implemented for surface structures at ambient pressure. In the case of (0001) (only the Zn atoms at the top layer were fixed), which is shown in Fig. 1, increasing the number of layers increased the surface energy of the Zn with the two bottom layers being fixed in both the fully relaxed and fixed top layer models. The surface energies of both methods increased with an identical tendency and reached convergence at the seventh calculated layers, with 1% difference in  $\gamma$  between them. This situation supports the validity of our proposed method compared to the conventional one and so it should be reasonable under a high pressure as well when a sufficient number of calculated layers are employed. The surface energies of the other planes at zero pressure were calculated and are shown in Table I. In the case of the B4 phase, the slightly higher  $\gamma$  value obtained using the present method

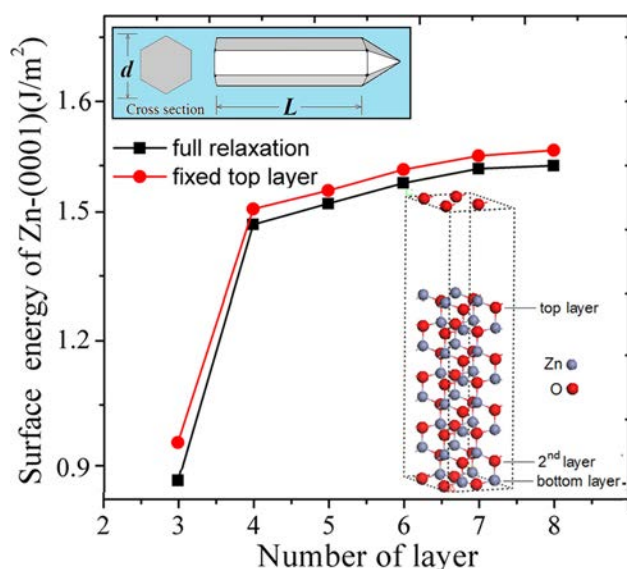


FIG. 1. Comparison of the surface energy at  $P=0$  GPa with the number of layers between the fixed-top layer case with the traditional case (fully relaxed). (Inset) The geometry of the cross section and side view of the ancestral n-ZnO.

TABLE I. Surface energies of the B4 and B1 phases of n-ZnO at zero pressure.

Facet	Surface energy, $\gamma_{(hkl)l}$ (J/m <sup>2</sup> )		
	Fixed-top layer	Full relaxation	Other works
B4 phase			
(10 $\bar{1}$ 0)	0.94(3) <sup>a</sup>	0.90(1)	0.8, <sup>g</sup> 0.9, <sup>f</sup> 1.16, <sup>c</sup> 1.3 <sup>c</sup>
O-(000 $\bar{1}$ )	1.50(4) <sup>a</sup>	...	1.7, <sup>f</sup> 1.7, <sup>g</sup> 1.90, <sup>d</sup> 2.0 <sup>c</sup>
Zn-(0001)	1.59(0) <sup>a</sup>	1.57(7)	1.38, <sup>b</sup> 1.7, <sup>g</sup> 1.94, <sup>d</sup> 2.0, <sup>c</sup> 2.2 <sup>f</sup>
O-(10 $\bar{1}$ $\bar{1}$ )	2.09(8)	...	...
Zn-(10 $\bar{1}$ 1)	2.36(5)	2.25(1)	...
B1 phase			
(100)	0.62(3) <sup>a</sup>	0.61(2)	...
(110)	1.40(6) <sup>a</sup>	1.39(4)	...
O-(111)	3.45(1)	...	...
Zn-(111)	3.60(3)	3.60(0)	...

<sup>a</sup>Results from Ref. 14.<sup>b-g</sup>Results from Refs. 20 to 25.

was still comparable with the fully relaxed method, and was within the range of other previous reports<sup>20–25</sup> for all the considered surfaces. These evidences clearly support that the proposed method can be performed for the evaluation of  $\gamma$  of n-ZnO at a high pressure. In the B1 phase, the proposed method also gave higher  $\gamma$  values, as in the B4 phase, and so indicated that the proposed method could also be employed for evaluation of the surfaces of the B1 phase.

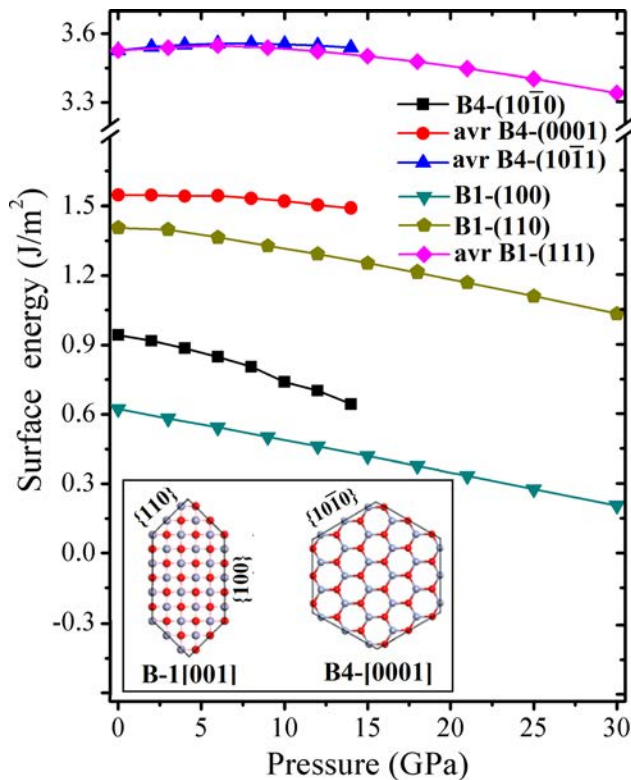


FIG. 2. Surface energies of the B4 and B1 phases of n-ZnO versus the pressure. The values of B4-{0001} and B4-{10 $\bar{1}$ 0}, B1-{100} and B1-{110} were taken from Ref. 14. (Inset) Cross section of the NPs of the B4 and B1 phases of the n-ZnO, which correspond to the atomic-transformation path. The color balls of blue and red denote the Zn and O atoms, respectively.

The  $\gamma$  values of the B4 and B1 phases of n-ZnO were computationally determined from ambient pressure up to 14 GPa and 30 GPa, respectively. The electronic structure calculations in this pressure range were consistently derived along with the fitting parameters using the Birch-Murnaghan equation of state,<sup>26</sup> and were previously confirmed by the

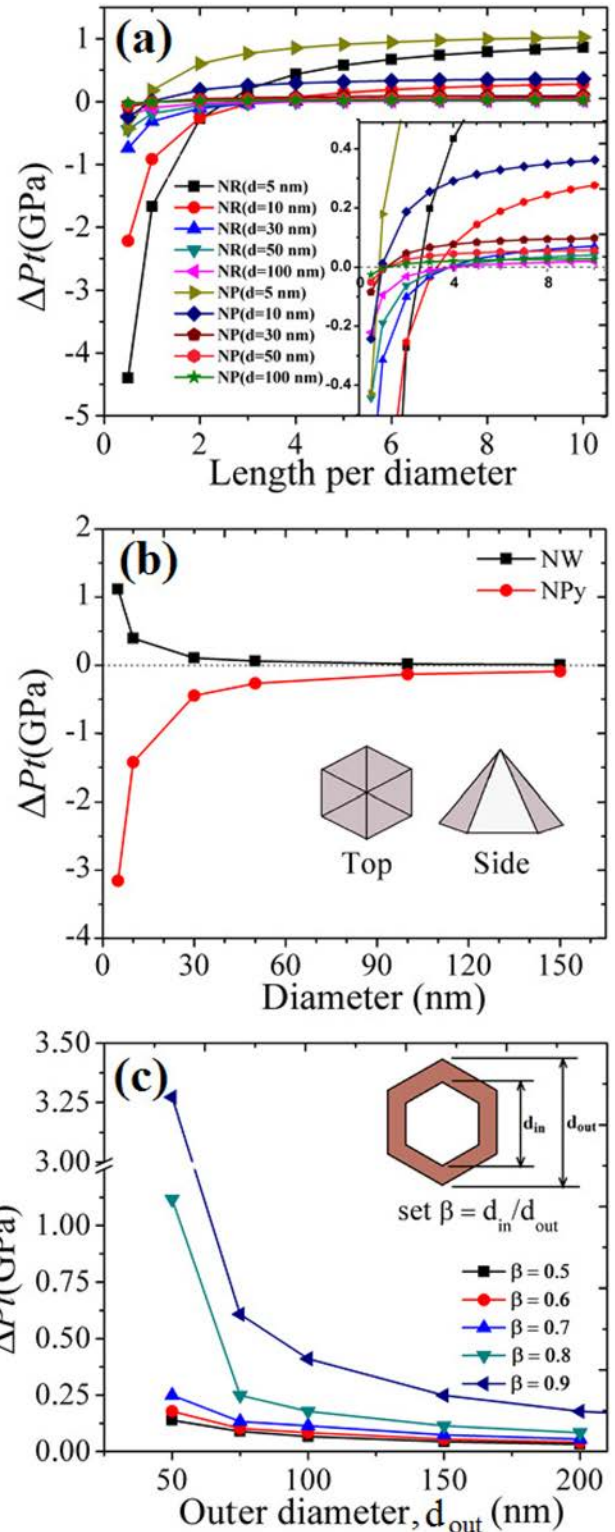


FIG. 3. Relationship between the relative transition pressure ( $\Delta P_t = P_t(\text{nano}) - P_t(\text{bulk})$ ) versus the size of the n-ZnO with (a) NR and NP, (b) NW and Npy, and (c) NT (different outer diameters) morphologies.

bulk size calculation. The tendencies of  $\gamma$  values of all calculated surfaces are shown in Fig. 2, where the tendency of  $\gamma$  for non-polar surfaces obviously contradicts the case for polar surfaces. The  $\gamma$  values are dramatically decreased with the increasing pressure for the non-polar surfaces but they are gradually reduced for the polar surfaces. In order to understand this phenomenon, a surface energy of material at  $P=0$  GPa can be assumed that it is mainly dominated by dangling bonds of the relaxed surface atoms. For bulk materials under compression, their internal energy increased and their volume decreased. Therefore, it is reasonable to assume that the tendency of the  $\gamma$  value for a surface under compression would be the result of the combination of two different and opposing effects: the reduction of  $\gamma$  by conservation of the dangling bonds and the increase of  $\gamma$  from the decreasing surface area. Even though the results in this work did not quantitatively weigh both effects. However, one could imply the more influential effect which significantly contributes to the tendencies of  $\gamma$  values especially in non-polar surfaces. In polar surfaces, another effect influencing the gradually decreasing of  $\gamma$  values with the increasing pressure would be introduced which is the electrical polarity between Zn and O-terminated surfaces. This would be strengthened at high pressure because of the reduction of slab thickness. As a result, the  $\gamma$  values of polar surfaces are increasing under compression. Moreover, all the calculated polar surfaces, and in particular, the relaxed bilayer of B4- $\{0001\}$ , were unreconstructed by relaxation. This was in good agreement with the previously reported calculations<sup>21,25</sup> in which they were the most contracted at the outer bilayer at 43% and 34% for the O and Zn-terminated surfaces, respectively. This may imply a stabilizing mechanism of these polar surfaces by charge transfer, as previously suggested.<sup>21,25</sup>

The cross-sections of the B4 and B1 phases of all the different n-ZnO morphologies are shown in the inset of Fig. 2. The lowest transformation path barrier of ZnO proposed previously<sup>27</sup> was used to construct the high pressure B1 phase, which is surrounded by two and four surfaces of  $\{100\}$  and  $\{110\}$ , respectively. This was also confirmed using MD simulation.<sup>13</sup> These allow us to construct a B4 and its compatible B1 nanostructure by combining the atomic

basis at the core region and rounding the facets. Consequently, the energy and volume per formula unit of n-ZnO could be generated directly for calculating the transition pressure. In this calculation, the  $P_t$  of bulk was calculated to be 10.97 GPa, which is in good agreement with previous experimental values.<sup>2-4</sup>

According to our method, the  $P_t$  of various sizes and morphologies of n-ZnO can be directly calculated from the energy and volume profiles of the B4 and B1 phases to find their identical enthalpies at those pressures. The relationship between the relative transition pressure ( $\Delta P_t$ ) and the size of the nanostructures is shown in Fig. 3. In the case of NRs and NPs, the calculations revealed that at an L/d ratio of 0.5 the system seemed to adopt a hexagonal NTb structure for the NRs, and with additionally hexagonal NPy or bullet-like structures for the NPs. All the transition pressures were lower than those of the bulk ZnO and especially at  $d=5$  nm, when the  $\Delta P_t$  values were around  $-4.5$  and  $-0.4$  GPa for NRs and NPs, respectively. The  $\Delta P_t$  of NRs, which the majority of the atomic surface of the B4 phase is occupied by on the surface of  $\{0001\}$ , is much higher than another. According to the transformation path, the surface of B4- $\{0001\}$  would transform to B1- $\{001\}$ , which is a non-polar surface of the B1 phase with a much lower surface energy ( $0.62$  J/m<sup>2</sup>) than that of the B4- $\{0001\}$  phase ( $1.50$ – $1.59$  J/m<sup>2</sup>). This indicates that those surface atoms could be the easiest path of inducing a high-pressure phase transition from the B4 to the B1 phase. However, the  $P_t$ s of both phases increased with an increasing diameter and length, and finally equalled the  $P_t$  of the bulk ZnO at an L/d ratio of around 1–5 (inset, Fig. 3(a)). At an L/d ratio of 10, the transition pressures of the NRs and NPs were higher than those in the bulk ZnO, and this could be also explained in a similar manner as above. The increasing number of surface atoms at the most stable surface  $\{10\bar{1}0\}$  of the B4 phase could enhance the  $P_t$ . The six facets of B4- $\{10\bar{1}0\}$  would transform to two and four facets of  $\{100\}$  and  $\{110\}$ , respectively. In addition, the  $P_t$  of the NRs and NPs were also close to each other at an L/d ratio of 10, because this led to a smaller difference in the pyramidal cap at the end of the NPs and the flat side of Zn- $\{0001\}$  in the NRs. The cases when the L/d ratio was 100, the

TABLE II. Comparison of the  $\Delta P_t$ s from selected points in this work and from the available experimental and theoretical results in the literature. Each  $\Delta P_t$  is relative to the  $P_t(\text{bulk})$  value reported in the same reference, except those denoted by <sup>‡</sup> that used  $P_t(\text{bulk})=9.5$  GPa.

Morphology	Gain size (nm)	$\Delta P_t$ (GPa)	Method	Reference
Nanorod	10 (L/d = 8)	1.0	EDXRD	11
	150 (L/d = 80)	1.0	EDXRD	11
	10 (L/d = 8)	0.3	DFT with presented method	This work
	5 (L/d = 10)	1.0	DFT with presented method	This work
Nanowire	d = 50–100	4.2 <sup>‡</sup>	ADXRD	7
	d = 100	2.5 <sup>‡</sup>	Photoluminescence	8
	NA	–3.3 to –1.3	DFT with supercell method	12
	5	1.2	DFT with presented method	This work
	10	0.4	DFT with presented method	This work
Nanotube	$d_{\text{out}}-d_{\text{in}}=100$	1.5 <sup>‡</sup>	Photoluminescence	9
	d = 10–70	1.0 <sup>‡</sup>	EDXRD	10
	$d_{\text{out}}=50$ ( $\beta=0.8$ )	0.6	DFT with presented method	This work
	$d_{\text{out}}=75$ ( $\beta=0.9$ )	1.5	DFT with presented method	This work



NRs (or NPs) corresponded to NWs, and when the L/d ratio was 0, the NPs corresponded to hexagonal NPys, which are shown in Fig. 3(b)). The  $P_t$  of the NWs was higher than the bulk ZnO by around 1.2 GPa for  $d=5$  nm, and its relative value with the bulk ZnO ( $\Delta P_t$ ) converged to zero with increasing diameter. On the other hand, for the NPys, which is the cap of the B4 phase, their six facets of  $\{10\bar{1}1\}$  transformed to the two facets of  $\{101\}$  and four facets of  $\{111\}$  of the B1 phase. The  $P_t$  of NPys was lower than the bulk ZnO by around 3.2 and 1.5 GPa for  $d=5$  and 10 nm, respectively. These are extremely interesting, especially for NPys in which further experimental work is required for clarification because they have  $P_t$  values that largely deviate from the bulk ZnO and in the opposite tendency from the other n-ZnO structures. In Fig. 3(c), the case of NTs are shown where  $L \gg d$  and the ratio of the inner and outer diameter ( $\beta = d_{in}/d_{out}$ ) was varied from 0.5 to 0.9. The NTs were investigated over a diameter range of 50 to 200 nm. The calculated  $P_t$  values were clearly higher than the NWs with the same diameter. This is not surprising because the number of surface atoms at the B4- $\{10\bar{1}0\}$  were increasing with the additional inner diameter of the NTs. Consequently, this strongly supports that the surface atoms at B4- $\{10\bar{1}0\}$  could be a main cause driving the enhancement of the transition pressure in these ZnO nanostructures.

#### IV. CONCLUSIONS

In conclusion, the proposed method for calculating the surface energy of materials at a high pressure based on a systematic DFT revealed the B4-to-B1 phase transition of n-ZnO in relation to the  $P_t$  and their shapes and sizes. The findings revealed that the nanoscale phase transitions driven by surface energy differences were the main cause of the  $P_t$  deviation of the n-ZnO from the bulk ZnO. The transition from the six facets of B4- $\{10\bar{1}0\}$  to the two and four facets of  $\{100\}$  and  $\{110\}$ , respectively, enhanced the value of  $P_t$ . On the other hand, it decreased in the transition of B4- $\{0001\}$  to B1- $\{001\}$ . This can explain the increased  $P_t$  in NWs,<sup>7,8</sup> NTs,<sup>9,10</sup> and NRs.<sup>11</sup> Comparison of our results with other experimental and theoretical results is shown in Table II. Moreover, this finding also predicted the reduction of  $P_t$  with decreasing size of n-ZnO in NTs and NPys. Thus, the proposed method provided theoretical explanations and highlights the usefulness of the morphology and size dependence of the  $P_t$  in n-ZnO.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to the Thailand Research Fund for financial support through the RGJ-Ph.D. Program (Grant No. PHD/0277/2552), and to the 90th Year Chulalongkorn Scholarship. T.B. acknowledges TRF

(RSA5580014), NRCT and Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund (REF) of Chulalongkorn University (CU) (RES560530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR), REF, CU, through the Energy Materials Physics Research Group. This work was partially supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand (WCU-016-FW-57), Office of the Higher Education Commission. S.C. and R.A. would like to acknowledge the Carl Tryggers Stiftelse for Vetenskaplig Forskning (CTS), Swedish Research Council (VR) and Swedish Energy Agency for financial support.

- <sup>1</sup>X. Fang, Y. Bando, U. K. Gautam, T. Zhai, H. Zeng, X. Xu, M. Liao, and D. Golberg, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **34**, 190 (2009).
- <sup>2</sup>S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* **58**, 14102 (1998).
- <sup>3</sup>R. S. Kumar, A. L. Cornelius, and M. F. Nicol, *Curr. Appl. Phys.* **7**, 135 (2007).
- <sup>4</sup>J. Z. Jiang, J. S. Olsen, L. Gerward, and D. Frost, *Europhys. Lett.* **50**, 48 (2000).
- <sup>5</sup>J. Z. Jiang, *J. Mater. Sci.* **39**, 5103 (2004).
- <sup>6</sup>A. Duzynska, R. Hrubik, V. Drozd, H. Teisseyre, W. Paszkowicz, A. Reszka, A. Kaminska, S. Saxena, J. D. Fidelus, J. Grabis, C. J. Monty, and A. Suchocki, *High Press. Res.* **32**, 354 (2012).
- <sup>7</sup>Z. Dong, K. K. Zhuravlev, S. A. Morin, L. Li, S. Jin, and Y. Song, *J. Phys. Chem. C* **116**, 2102 (2012).
- <sup>8</sup>W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 153117 (2005).
- <sup>9</sup>S. J. Chen, Y. C. Liu, C. L. Shao, C. S. Xu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 133127 (2006).
- <sup>10</sup>D. Hou, Y. Ma, C. Gao, J. Chaudhuri, R. G. Lee, and H. Yang, *J. Appl. Phys.* **105**, 104317 (2009).
- <sup>11</sup>X. Wu, Z. Wu, L. Guo, C. Liu, J. Liu, X. Li, and H. Xu, *Solid State Commun.* **135**, 780 (2005).
- <sup>12</sup>Z. Gao, Y. Gu, and Y. Zhang, *J. Nanomater.* **2010**, 462032.
- <sup>13</sup>X. Dong, F. Liu, Y. Xie, W. Shi, X. Ye, and J. Z. Jiang, *Comput. Mater. Sci.* **65**, 450 (2012).
- <sup>14</sup>K. Kotmool, T. Bovornrattanaraks, and R. Ahuja, *Integ. Ferroelectr.* **156**, 122 (2014).
- <sup>15</sup>M. D. Segall, P. L. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, *J. Phys.: Condensed Matter* **14**, 2717 (2002).
- <sup>16</sup>J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992); J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- <sup>17</sup>G. Ouyang, X. Tan, and G. W. Yang, *Phys. Rev. B* **74**, 195408 (2006).
- <sup>18</sup>G. Ouyang, X. L. Li, X. Tan, and G. W. Yang, *Phys. Rev. B* **76**, 193406 (2007).
- <sup>19</sup>G. Ouyang, C. X. Wang, and G. W. Yang, *Chem. Rev.* **109**, 4221 (2009).
- <sup>20</sup>H. Meskine and P. A. Mulheran, *Phys. Rev. B* **84**, 165430 (2011).
- <sup>21</sup>A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. S. Turner, G. Thornton, and M. N. Harrison, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3811 (2001).
- <sup>22</sup>Z. Yufei, G. Zhiyou, G. Xiaoqi, C. Dongxing, D. Yunxiao, and Z. Hongtao, *J. Semicond.* **31**, 082001 (2000).
- <sup>23</sup>N. L. Marana, V. M. Longo, E. Longo, J. B. L. Martins, and J. R. Sambrano, *J. Phys. Chem. A* **112**, 8958 (2008).
- <sup>24</sup>U. Diebold, L. V. Koplitzb, and O. Dulub, *Appl. Surf. Sci.* **237**, 336 (2004).
- <sup>25</sup>B. Meyer and D. Marx, *Phys. Rev. B* **67**, 035403 (2003).
- <sup>26</sup>F. Birch, *Phys. Rev.* **71**, 809 (1947).
- <sup>27</sup>S. Limpitjumnong and S. Jungthawan, *Phys. Rev. B* **70**, 054104 (2004).



Thiti Bovornratanaraks &lt;thiti.b@gmail.com&gt;

---

**SSC-D-14-00884R2 - Decision on your Submission**

1 message

---

**Solid State Communications** <sscom@elsevier.com>

Thu, Jul 9, 2015 at 12:43 AM

To: thiti.b@gmail.com, thiti.b@chula.ac.th

Ms. Ref. No.: SSC-D-14-00884R2

Title: Ab initio Study of Structural Phase Transformations and Band Gap of Chalcopyrite Phase in AgInTe<sub>2</sub> under High Pressure  
Solid State Communications

Dear Dr. Bovornratanaraks,

I am pleased to confirm that your paper "Ab initio Study of Structural Phase Transformations and Band Gap of Chalcopyrite Phase in AgInTe<sub>2</sub> under High Pressure" has been accepted for publication in Solid State Communications.

When your paper is published on ScienceDirect, you want to make sure it gets the attention it deserves. To help you get your message across, Elsevier has developed a new, free service called AudioSlides: brief, webcast-style presentations that are shown (publicly available) next to your published article. This format gives you the opportunity to explain your research in your own words and attract interest. You will receive an invitation email to create an AudioSlides presentation shortly. For more information and examples, please visit <http://www.elsevier.com/audioslides>.

Thank you for submitting your work to this journal.

With kind regards,

James R. Chelikowsky  
Editorial Board Member  
Solid State Communications

Comments from the Editors and Reviewers:



# ***Ab initio* Study of Structural Phase Transformations and Band Gap of Chalcopyrite Phase in AgInTe<sub>2</sub> under High Pressure**

**K. Kotmool<sup>1</sup>, T. Bovornratanaraks<sup>1, 2\*</sup>, and K. Yoodde<sup>1, 2</sup>**

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

<sup>2</sup>ThEP Center, CHE, 328 Si-Ayuttaya Road, Bangkok 10400, Thailand

E-mail: [thiti.b@chula.ac.th](mailto:thiti.b@chula.ac.th)

## **Abstract**

An *ab initio* study of structural phase transformations under high pressure was performed on a ternary semiconductor, AgInTe<sub>2</sub>. Based on DFT within both LDA and GGA exchange-correlation, US-PP, and plane wave basis set, was employed for this work. Transition pressures and calculated parameters with transformation pathway was identified to be; chalcopyrite → cd-B1 → cd-*Cmcm*, were in good agreement with experiments. We also predicted a higher pressure phase based on supercell with size 2×2×2 of B2 structure in which all the configurations of cation structures were accounted to compare and clarify its cations-disordered state. The predicted structure probably appeared at around 40 GPa from cd-*Cmcm* to cd-B2. Evaluating band gap from band structure calculation, NC-PP was employed in chalcopyrite at a pressure range of 0 – 4 GPa to improve a very narrow band gap of US-PP, and this failure will be discussed. Partial density of state (PDOS), and electronic population analysis were also calculated to finely investigate the electronic transition around the Fermi level. Our calculated results were in good agreement with experiments. The direct energy gap ( $E_g$ ) was linearly proportional to pressure with increasing rate of 46.4 and 44.6 meV/GPa. In addition, at ambient conditions,  $E_g$  was equal to 1.02 eV and 0.95 eV for GGA and LDA, respectively. Band structures from all the calculations have shown a higher second band gap ( $E'_g$ ), which could occur due to crystal-field splitting.

**Key words:** A: Ternary compound

B: ab-initio calculation

C: Phase transition

D: High Pressure

E :Density Functional Theory

## **1. Introduction**

The chalcopyrite semiconductors (I-III-VI<sub>2</sub>, s.g.  $I\bar{4}2d$ ) have received attention due to their applications in a number of optoelectronic devices such as detectors and solar cells [1-3]. The crystal structure of chalcopyrite is analogous with the zinc blende semiconductor (II-VI) which doubles zinc blende with replacement and modification of atomic position of II by I and III in ratio of 1:1. In addition, some physical properties of chalcopyrites and their analogous binaries showed some correlation. In particular, recent implementation on electrical properties and phase transformation under high pressure shows that diamond anvil cell can exist up to several million atmospheres. Similar to those in the same group, AgInTe<sub>2</sub> is one of chalcopyrites which is utilized in a number of industrial applications [4-6] with the direct band gap reported to be 1.02 eV [7]. Our previous study has reported the structural phase transition of AgInTe<sub>2</sub> under pressure up to 26 GPa that is the highest pressure reached experimentally for this material. We found that the structure at high pressure became cations-disordered (cations-disorder will be represented by cd in this paper), in which cation sites were occupied by both group I and III cations with a 0.5:0.5 occupancy ratio. The transformation pathway of AgInTe<sub>2</sub> was  $I\bar{4}2d \rightarrow \text{cd-B1} \rightarrow \text{cd-}Cmcm$  and this occurred at pressure around 3-4 GPa and 21.7 GPa, respectively [8, 9]. This was identical with other chalcopyrites such as CuInSe<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub>. However, so far there have been only few studies of this material both experimentally and theoretically, in particular, the study of band gap under high pressure.

This work aims to investigate the structural phase transitions of AgInTe<sub>2</sub> under high pressure using *ab initio* based on density functional theory. In addition, a new higher pressure phase, cations-disorder of CsCl-like structure (cd-B2) has been predicted. We also carried out electronic band structure, PDOS and population analysis of chalcopyrite under pressure up to 4 GPa to finely investigate the electronic transition around the Fermi level.

## 2. Calculation details

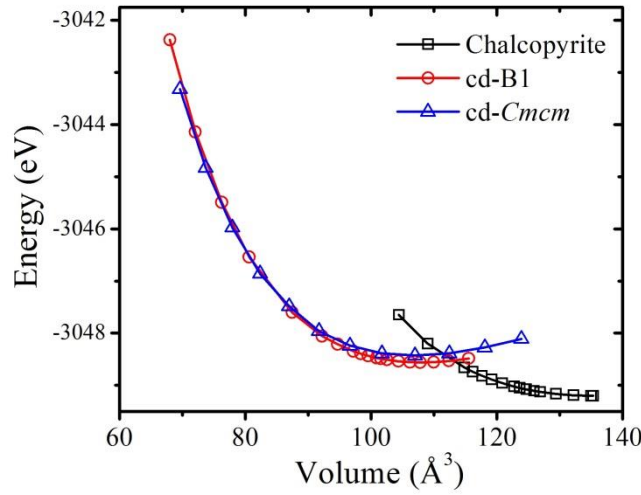
*Ab initio* study based on the density functional theory (DFT) within CASTEP code [10] were employed in this work where the meticulous method of electronically structural stability and band structure of AgInTe<sub>2</sub> under high pressure were performed. In the case of the structural stability calculation, using the standard conventional exchange-correlation functional; local-density approximation (LDA) [11] and Generalize gradient approximation (GGA) [12], ultrasoft pseudopotential (US-PP) with electrons configuration of Ag: 4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>, In: 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup> and Te: 5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup>. The plane wave basis was set as  $E_{\text{cut}} = 400$  eV and k-points mesh was fixed accurately at  $0.035 \, 2\pi/\text{\AA}$  for all the structures which were confirmed by energy convergence technique. The calculated structures of both AgInTe<sub>2</sub> were selected from the experiments and its analogous binary compound [8, 13]. For chalcopyrite structure, cell parameters were optimized at each pressure by using BFGS algorithms with force convergence tolerance of 0.01 eV/Å. For the high pressure phases, the supercell structures were also constructed from  $2 \times 2 \times 2$  cells for these cation-disordered structures in which the atomic positions of cations (Ag and In) were randomly selected from the same symmetric operation positions. Lattice parameters were chosen based on previous experimental results [8, 9]. The corresponding fraction coordinates were Ag and In: (0.00, 0.00, 0.00) and Te: (0.50, 0.50, 0.50) for cd-B1 structure, and Ag and In: (0.00, 0.67, 0.25) and Te: (0.00, 0.19, 0.25) with  $a/c = 1.032$  and  $b/c = 1.013$  for cd-*Cmcm* phase. For the predicted B2 phase, we also confirmed its cations-disordered state by comparing all possible cation configuration structures whose supercell size was  $2 \times 2 \times 2$ , where the number of basis of cations were 4 for both Ag and In. Moreover, spin-unpolarised state of all calculated phases were confirmed by including spin-polarised calculation at sampling points through the entire pressure range.

The relationship between the total energy and volume were fitted to the Birch-Murnaghan equation of state [14]. The DFT calculations were treated at absolute zero temperature. Therefore, the more stable phase existing in each pressure range could be determined from the minimum Gibbs free energy which can be written in terms of enthalpy as  $G(T = 0) = H = E + PV$ . In the case of band structure calculation, the energy gap between chalcopyrite phases at the pressure 0 and 4 GPa were performed using both ultrasoft and norm-conserving pseudopotential. However, a more expensive resource of pseudopotential, norm-conserving pseudopotential (NC-PP), with  $E_{\text{cut}}$  of 800 eV which employed electrons configuration difference with another (Ag: 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>5s<sup>1</sup>, In: 4d<sup>10</sup>5s<sup>2</sup>5p<sup>1</sup> and Te: 5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup>), has provided a band gap very close to the experimental results. The full band structure, PDOS, and population analysis were carried out to clarify the electronic transition phenomena of individual electronic state.

## 3. Results and Discussions

### 3.1 Structural Phase Transitions

The calculation results of GGA and LDA exchange-correlation functional were fitted to the Birch-Murnaghan equation of state which only a fitting of GGA was shown in Figure 1. The energy-volume curves have obviously indicated that chalcopyrite was the most stable phase at ambient conditions, and lattice constants and two distortion parameters were compared with available experiments [8, 15] as shown in table 1. Chalcopyrite phase obviously transformed to cd-B1 which was confirmed by considering their commonly mutual tangential line; but the second transition from cd-B1 to cd-*Cmcm* was difficult to perform in the same way. However, a stable phase can be identified as the one with the minimum enthalpy in a given pressure range. The enthalpy-pressure curves were also reproduced by the Birch-Murnaghan equation of state, which were shown in Figure 2. Both GGA and LDA results were in agreement with experiments which had reported the transformation pathway to be;  $I\bar{4}2d \rightarrow \text{cd-B1} \rightarrow \text{cd-Cmcm}$ . The transition pressures, lattice constants, bulk moduli and volume reductions of all phases were shown in Table 2., almost of them by using GGA were found to be closer to experiment than in case of LDA, except for the volume of chalcopyrite at ambient conditions which deviated from experiment in ref. 8 by about 9 %.



**Figure 1.** The energy-volume curves of chalcopryrite, cd-B1, and cd-*Cmcm* phase obtained by GGA implementation.

**Table 1.** The comparison between lattice constants, tetragonal distortion, and anion displacement of chalcopryrite phase from experiments and DFT calculations.

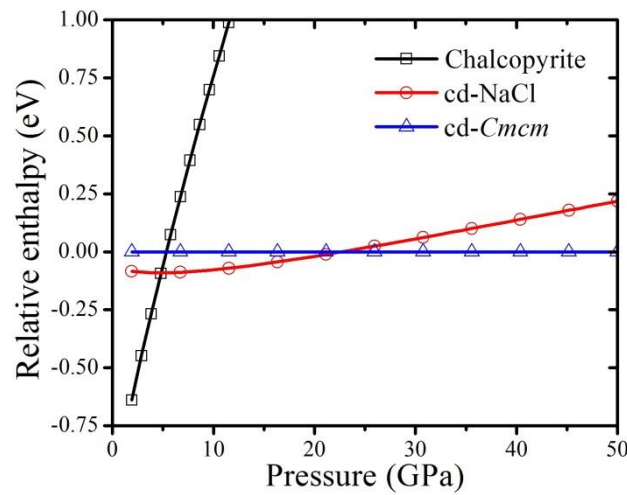
	lattice constants (Å)		$u$	$\eta$
	$a$	$c$		
LDA <sup>a</sup>	6.35	12.63	0.24	1.99
GGA <sup>a</sup>	6.58	12.99	0.24	1.97
Exp <sup>b</sup>	6.39	12.61	0.24	1.97
Exp <sup>c</sup>	6.41	12.56	0.25	1.96

<sup>a</sup> this work

<sup>b</sup> reference 8

<sup>c</sup> reference 16

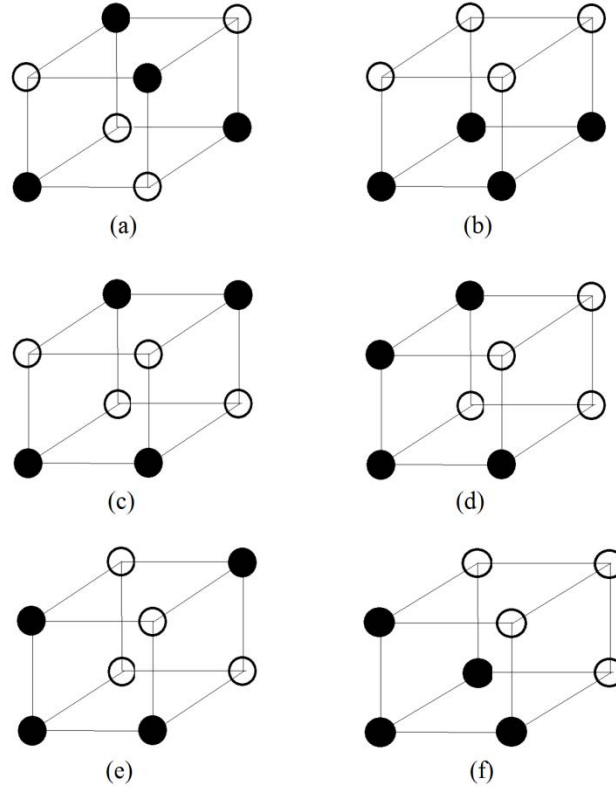
It was predicted in CdTe by Ahuja *et al* that *Cmcm* phase transforms to B2 phase at 28 GPa [18]. Moreover, B2 phase was also found in PbX (X = S, Se and Te) from both experimental and theoretical studies [17, 18] with a transition pathway shown as zinc-blende  $\rightarrow$  NaCl  $\rightarrow$  *Cmcm*  $\rightarrow$  CsCl. This work revealed that an existence of B2 phase was expected at pressure around 40 GPa. Furthermore, its cations-disordered state was confirmed by comparing all possible cation configuration structures within supercell size of  $2 \times 2 \times 2$ , where the number of basis of cations are 4 for both Ag and In. A list of all the possible configurations of B2 phase was shown in Figure 3.



**Figure 2.** The relative enthalpy-pressure curves of chalcopryrite, cd-B1, and cd-*Cmcm* phases which were grounded by enthalpy of cd-*Cmcm* by using GGA implementation. The intersection point is compatible with a transition pressure.

**Table 2.** The comparison between available parameters of ambient and high-pressure phases found from the experiment and those in theories. The lattice constants shown were performed at ambient conditions, 6.25, and 21.70 GPa for chalcopyrite, cd-B1, and cd-*Cmcm*, respectively.

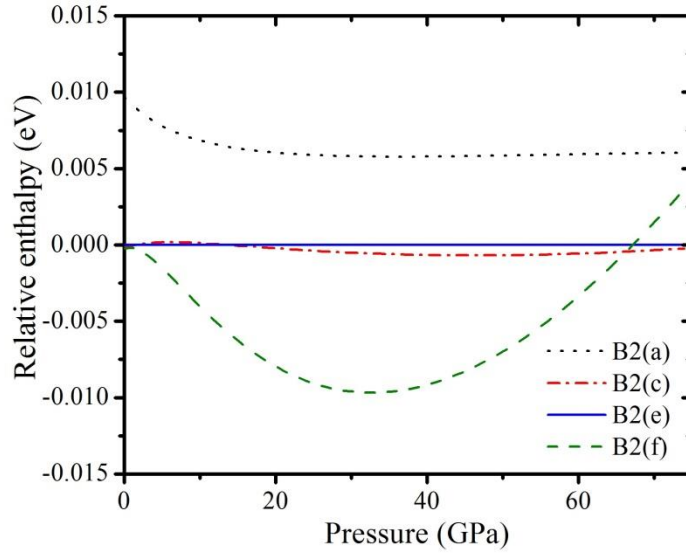
Phase	Lattice constants(Å)			$P_t$ (GPa)	$B_0$ (GPa)	$\Delta V/V_0$ (%)
	$a$	$b$	$c$			
CH Exp.	6.39		12.61	-	34.01	-
LDA	6.35		12.63	-	50.84	-
GGA	6.58		12.99	-	37.36	-
B1 Exp.	5.87			3-4	57.51	13
LDA	5.72			1.49	77.63	20
GGA	5.85			3.02	63.05	15
<i>Cmcm</i> Exp.	5.56	5.74	5.58	21.70	N/A	-
LDA	5.48	5.55	5.39	22.02	69.14	1
GGA	5.59	5.66	5.50	21.65	53.78	1



**Figure 3.** All configurations of B2 phase within supercell size of  $2 \times 2 \times 2$  are depicted. In each cell, only eight cations are present, and each cations is enveloped by eight nearest neighbors of Te [not shown here]. Ag and In are represented by solid and hole circles, respectively.

Firstly, all the configurations were calculated by total energy method at a fixed volume in order to consider and compare their stability. We found that there were four interesting phases consisting of B2(a), B2(c), B2(e) and B2(f) which significantly revealed their lower energy than the other two phases. The four phases were also calculated to obtain the energy-volume relationship by using geometry optimization method with identical setup to the previous phases. The first one, B2(a) became cubical Heusler structure (s.g.  $Fm\bar{3}m$ ), the second and third, B2(c) and B2(e) became tetragonal structure (s.g.  $P4/mmm$ ), and the last one, B2(f) became cubic (s.g.  $Pm\bar{3}m$ ).

The relationship between relative enthalpy and pressure of B2 phases were shown in Figure 4. The B2(f) phase was to have the lowest enthalpy, whereas the highest one was B2(a) which was also the highest symmetry phase with an complete exchange between Ag and In atoms in all three dimensions. However, at 40 GPa, the largest difference enthalpy of B2(a) and B2(f) phases in the order of 0.015 eV/atom was equivalent to thermal energy at 174 K. This finding can be referred to a possibility of appearance of co-existing phase of B2(a), B2(c), B2(e), and B2(f) at room temperature. Therefore, this situation could lead to cation-disordered state of B2, or cd-B2. This could directly be influenced by previous cation-disordered structure; cd-*Cmcm* could still be transformed to a cation-disorder of B2 structure.

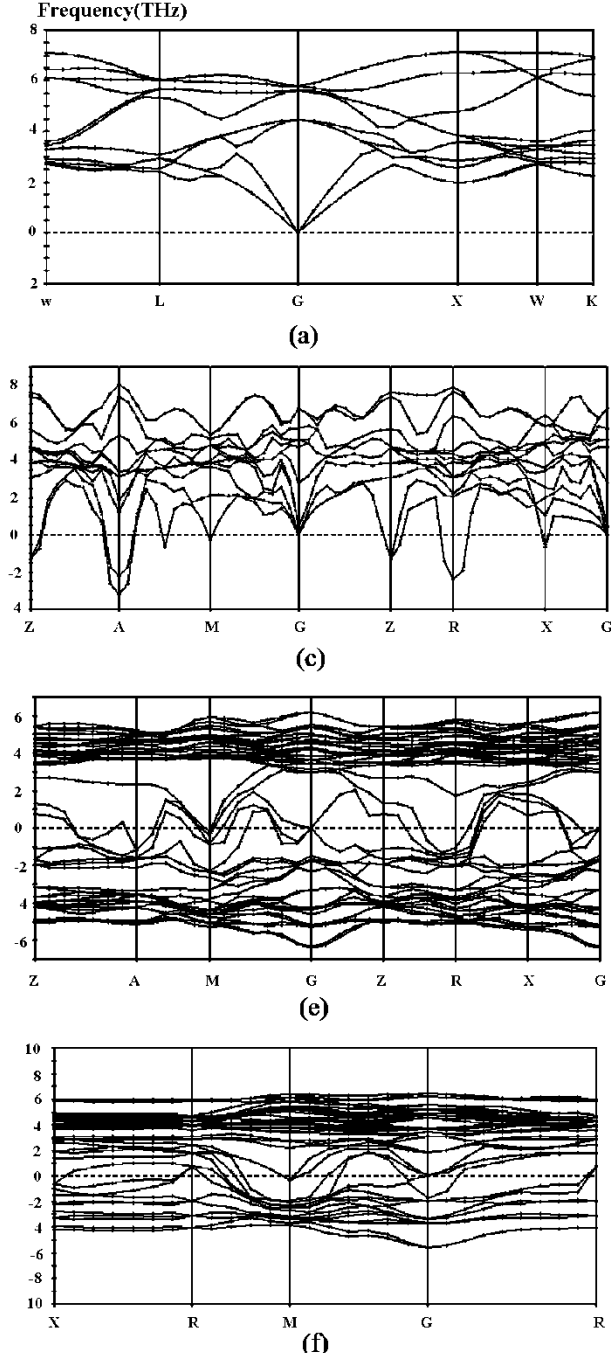


**Figure 4.** The relative enthalpy-pressure curves of B2(a), B2(c), B2(e), and B2(f) phases which were grounded by enthalpy of B2(e).

Furthermore, phonon dispersions of the four atomic configurations of B2 were performed by using the finite displacement technique with ultrasoft pseudopotential, shown in Figure 5. These calculations revealed that a non-minus frequencies phase was B2(a) which also was the highest enthalpy phase, whereas the lower enthalpy phases with minus frequencies were not stable. This evidence supported the cations-disordered state of B2. However, phonon dispersion of B2(a) phase which undergoes a complete exchange of Ag and In atoms in all three dimensions could probably roughly represent vibrational property of the cd-B2. Nevertheless, the existence of cd-B2 was expected at a rather low transition pressure for method of high pressure technique recently. Therefore, this prediction should be proved by the evidence of further experiment.

### 3.2 Band structure and energy gap of chalcopyrite

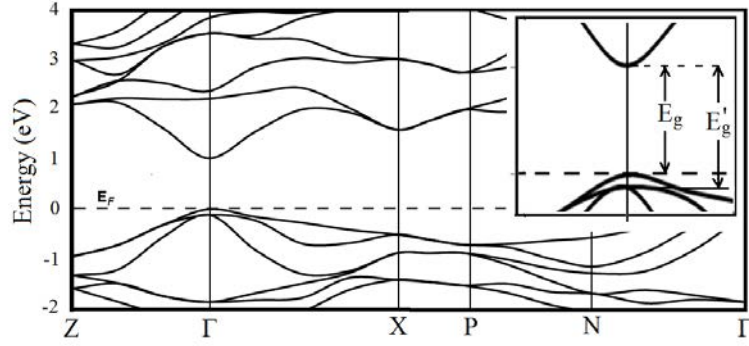
Band gap ( $E_g$ ) of chalcopyrite was carried out based on band structure calculation. In table 3,  $E_g$  at ambient condition obtained by using ultrasoft pseudopotential (US-PP) and norm-conserving pseudopotential (NC-PP) were shown. Both implementations gave a direct band gap with minimum gap at  $\Gamma$  point. In the case of US-PP,  $E_g$  was very different from that obtained from the experiment [7]. On the other hand, in the case of NC-PP,  $E_g$  has accepted, especially, an experimentally identical  $E_g$  of GGA calculation. However, qualities of band structure of both calculations were approximately the same. A calculation by using NC-PP with GGA was shown in Figure 6. Another direct band gap ( $E'_g$ ) appeared near the fundamental gap ( $E_g$ ). This was shown in the inset of Figure 6 with increasing from  $E_g$  by 0.11 and 0.08 for NC-PP and US-PPP, respectively. This occurred due to a crystal-field splitting which was directly affected by a different interaction between Ag-Te and In-Te. This result also corresponds with those from the previous experiments [19-20].



**Figure 5.** Phonon dispersion of B2(a), B2(c), B2(e), and B2(f) phases. Unlike the others, B2(a) was revealed to be a possibly stable phase with no minus frequency.

**Table 3.** List of band gap at ambient conditions obtained from this work and experiment.

Method	$E_g$ (eV)
LDA with US-PP	0.08
GGA with US-PP	0.09
GGA with NC-PP	1.02
LDA with NC-PP	0.95
Experiment[7]	1.02



**Figure 6.** Band structure of chalcopyrite phase at ambient obtained by applying NC-PP with GGA exchange-correlation. Inset: A splitting of the valence band at the maximum lead to a larger direct band gap which was increased by 0.11 eV.

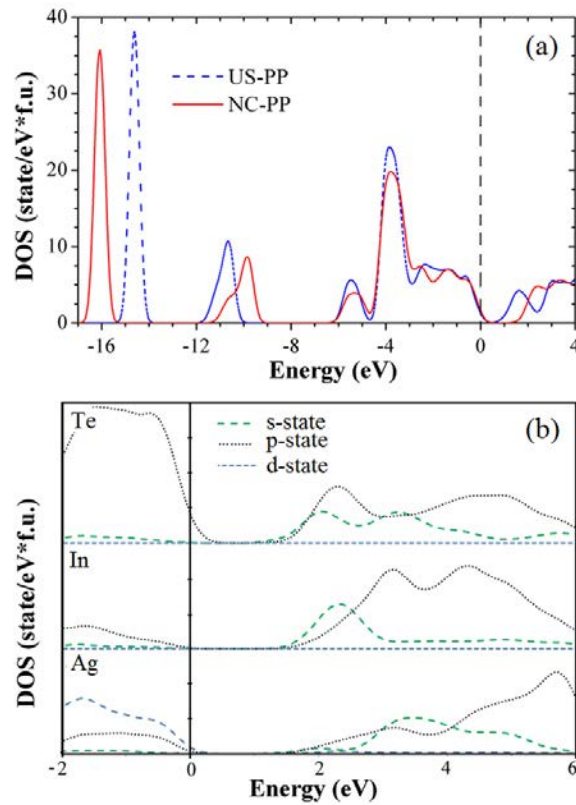
In Table 3, electron population, bond length, and bond population for each atomic species of relaxed chalcopyrite structure were calculated by applying US-PP and NC-PP with GGA exchange-correlation functional to clarify the different band gap. We focused on electronic state near the Fermi level. In the case of Ag, calculated result of US-PP and NC-PP were similar and this implied inter-transferring of electron from majority of 5s-state and minority of 4d-state to 5p-state. In addition, this also showed hybridization of 5p-state of Ag with 4d and 5p-states of Te. These similarities were indicated by a small difference of bond population which equals to 0.41 and 0.43 for US-PP and NC-PP, respectively. In contrast, there were some significant difference for the case of In. For US-PP, electron population of 5s and 5p were only almost inter-transferring and hence there was only little mixing between the two states which leads to weak bonding with Te. This was confirmed by a small bond population (equal to 0.28), and larger bond length of In-Te. For NC-PP, we found that bond population of In-Te was equal to 0.42 which was close to but slightly smaller than the value of Ag-Te. These results can be explained by un-conserved electron population which could indicate that there were both inter-transferring and hybridization between 5s, 5p of In and 5p of Te. As a consequence, we can conclude that the predicted narrow band gap of US-PP calculation occurred due to the weak bonding of In-Te. Since pure indium is an electrical conductor, the conduction band minimum (CBM) is very close to the valence band maximum (VBM). In fact, a different band gap between two pseudopotentials could appear as evidenced by an existence of peaks of shallow 4d electrons of In at around -14.8 eV for US-PP and -16.0 eV for NC-PP, shown in Figure 7(a). However, a previous experiment has reported this value to be -16.9 and -17.7 eV for 4d<sub>5/2</sub> and 4d<sub>3/2</sub>, respectively [21]. Although, our results did not take into account the spin-orbit coupling, they could reveal the mean values. In this regard, an experiment with NC-PP has given a more acceptable result than the others have. Those could obviously affect higher energy electron states, which reach the Fermi energy and unoccupied states. Another difference of two total DOS distinctly appeared at around -11 eV; a majority was 5s of Te and a minority was 4d5s of In in which the lower case was US-PP. On the other hand, at -6 eV to Fermi level, the qualitative of DOS of both pseudopotentials are not much different and the energy levels of obvious nodes are identical. At above the Fermi level, the value of CBM of US-PP was also lower than one. The PDOS of each atomic species using NC-PP with GGA was shown in Figure 7(b). The finding showed that the VBM was mainly p-d hybridization between Te and Ag, whereas the CBM was mainly of s-p hybridization between In and Te. Not only these differences could imply a more accuracy in the excitation calculations of NC-PP than US-PP that obviously improve the calculated band gap of the chalcopyrite phase, but the findings could provide a better theoretical explanation both quantitative and qualitative of the band structure as well. Therefore, it would be appropriate to clarify and evaluate the band structure of this group of semiconductor before using more time and resource consuming methods such as hybrid functions and perturbation calculations. Moreover, the dependent  $E_g$  of chalcopyrite with pressure was demonstrates as shown in Figure 8. Its DOS near Fermi level as pressure at 0, 2, and 4 GPa were depicted. VBM and CBM increase with increasing pressure and these can be explained by a decreasing bond length, hence stronger bonding of Ag-Te and In-Te. As a result, the increase in  $E_g$  of chalcopyrite phase which is pressure-dependent up to 4 GPa, were compatibly fitted with the linear tendency as shown in the inset of Figure 8. At ambient conditions, band gap were 1.02 eV and 0.95 eV with increasing rate of 46.4 and 44.6 meV/GPa for GGA and LDA, respectively.



In addition, DFT+U and spin-orbit coupling (SOC) were implemented to investigate other effects in narrow band gap by using ultrasoft pseudopotential. For DFT+U, U-values of d-states for both Ag and In were treated and varied up to 10 eV. At  $U = 4$  eV, it has been found that the energy of d-state in In was approximately -16 eV which was identical to the one obtained from norm-conserving pseudopotential as previously discussed. Therefore, the calculations have been performed by fixing  $U = 4$  eV for In and varying U-value for Ag. We found that the energy gap was gradually enhancing with the increasing U-value of Ag. For example, it reached 2.73 eV for the U-values 10 and 4 eV for Ag and In, respectively. Moreover, using the larger U-values in both Ag and In were performed in wide ranges, but it is not significant enough to improve the band gap of chalcopyrite phase. Furthermore, SOC was treated in band structure calculation under implementation of Quantum Espresso package [22]. The overall pattern of band structure is remarkably similar to those of scalar relativistic ultrasoft pseudopotential as being present in this work. The bands of deep states significantly split though Brillouin zone, in particularly, the d-states of Te and In occupied at shallow energy levels around -36 and -15 eV, respectively. However, the SOC have no effect to the band structure at  $\Gamma$  point which referred to the direct band gap of chalcopyrite phase. But the largest band splitting appeared at X-point with magnitude of 0.2 eV which corresponded to the recent report in single layer of  $\text{In}_2\text{Te}_2$  which revealed the splitting of bands at VBM and CBM being lower than 50 meV by including SOC [23]. There it can be concluded that SOC could not significantly improve the opening band gap in chalcopyrite phase of  $\text{AgInTe}_2$ .

**Table 4.** The plane-wave projection onto the atomic pseudo-orbitals for each atomic species, bond length, and bond population of relaxed chalcopyrite structure at  $P = 0$  GPa. Electron configuration, for ultrasoft pseudopotential are Ag:  $4d^{10}5s^1$ , In:  $4d^{10}5s^25p^1$  and Te:  $5s^25p^4$ , and for norm-conserving pseudopotential are; Ag:  $4s^24p^64d^{10}5s^1$ , In:  $4d^{10}5s^25p^1$  and Te:  $5s^25p^4$ .

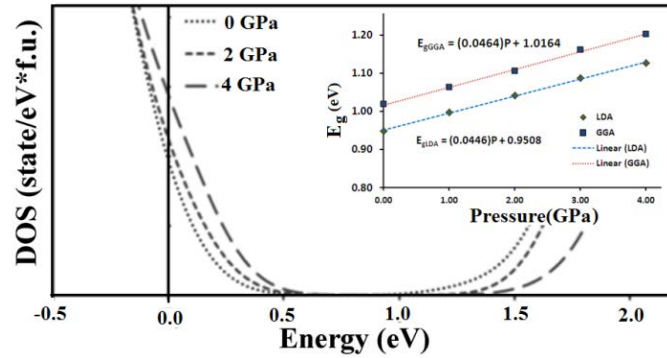
Pseudopotential	electron population									bond length(Å)		bond population	
	Ag			In			Te			Ag-Te	In-Te	Ag-Te	In-Te
	s	p	d	s	p	d	s	p	d				
Ultrasoft	0.71	0.75	9.90	1.47	1.54	10.00	1.49	4.32	0.00	2.817	2.859	0.41	0.28
Norm-conserving	2.74	6.74	9.90	0.85	1.68	10.00	1.73	4.32	0.00	2.780	2.737	0.43	0.42



**Figure 7.** (a) DOS of chalcopyrite at ambient conditions which were performed by using NC-PP (solid line) and



US-PP (dotted line). (b) PDOS of chalcopyrite at ambient conditions using NC-PP.



**Figure 8.** DOS of chalcopyrite near Fermi level under pressure up to 4 GPa. Inset: the linear relationship between pressure and  $E_g$ .

#### 4. Conclusions

We employed *ab initio* based on DFT to investigate the structural phase transitions of  $\text{AgInTe}_2$  under high pressure. Using LDA and GGA with ultrasoft pseudopotential, the transition pathway was;  $\bar{1}\bar{4}2d \rightarrow \text{cd-B1} \rightarrow \text{cd-Cmcm}$ . These results were in good agreement with experiment for all available parameters. A higher pressure phase was predicted to occur around 40 GPa. The cd-B2 structure was considered to be a candidate and its cations-disordered state was also proved systematically. We have also calculated band gap of chalcopyrite under high pressure up to 4 GPa, which NC-PP was employed to improve a large underestimation of band gap of using US-PP. Calculated results obtained by using NC-PP were in good agreement with experiments. The direct band gap was linearly proportional to pressure with increasing rate of 46.4 and 44.6 meV/GPa. At ambient pressure,  $E_g$  was equal to 1.02 eV and 0.95 eV for GGA and LDA, respectively. Band structures from all calculations have shown a higher second band gap ( $E'_g$ ) that could occur due to crystal-field splitting.

#### Acknowledgments

K. K. and T. B. would like to express their gratitude to financial support from the Thailand Research Fund through the Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (Grant No. PHD/0277/2552), as well as the 90<sup>th</sup> Year Chulalongkorn Scholarship. K. K. also would like to thank U. Pinsook and S. Limkumnerd for their generous suggestions in the disordered state of materials. T.B. acknowledges research grants National Research Council of Thailand and Thailand Research Fund contract number RSA5580014. This project has been supported by National Research University Project, Office of Higher Education Commission (WCU-58-013-FW). Computing facilities have been partially provided by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES260530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR) through the Energy Materials Physics Research Group.

#### References

- [1] F. Kang, J. Ao, G. Sun, Q. He, and Y. Sun, *Curr. Appl. Phys.* **10**, (2010) 886.
- [2] S. Jost, F. Hergert, R. Hock, J. Schulze, A. Kirbs, T. Vob, M. Purwins, and M. Schmid, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.* **81**, (2007) 636.
- [3] C. Persson, Y. J. Zhao, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. B.* **72**, (2005) 035211.
- [4] S.M. Patel, and Basumati H. Patel, *Matter. Lett.* **5**, (1986) 35.
- [5] S.M. Patel, and Basumati H. Patel, *Thin Solid Films.* **173**, (1989) 169.
- [6] R. Shuka, P. Khurana, and K. K. Srivastara, *J. Master. Sci.* **3**, (1991) 132.
- [7] A. Jagomagi, J. Krustok, J. Raudoja, M. Grossberg, I. Oja, M. Krunks, and M. Danilso, *Thin Solid Films.* **480**, (2005) 246.
- [8] T. Bovornratanaraks, K. Kotmool, K. Yoodee, M. I. McMahon and D. Ruffolo, *J. of Phys.: Conference Series* **215**, (2010) 012008.
- [9] K. Kotmool, M. Sc. Thesis, (2008). [unpublish]
- [10] M.D. Segall, P.L.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, and M.C. Payne, *J. of Phys.: Cond. Matter*, **14**, (2002) 2717.
- [11] W. Khon, and L.J. Sham. *Phys. Rev. A* **140**, (1965) 1133.

- [12] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 3865.
- [13] R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, and D.R. Allan, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, (1995) 545.
- [14] F. Birch, *Phys. Rev. B* **71**, (1947) 809.
- [15] P.E. Tomazsewski, *Phase transition*, **38**, (1992) 127.
- [16] A. Ahuja, P. James, O. Eriksson, J.M. Wills and B. Johansson, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **1999**, (1997) 75.
- [17] S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, A.Y. Manakov, A.Y. Likhacheva and *et al*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **246**, (2009) 615.
- [18] R. Ahuja, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **235**, (2003) 34.
- [19] A. El-Korashya, M.A. Abdel-Rahima, H. El-Zahed, *Thin Solid Films*, **339**, (1999) 207.
- [20] A. Singh, R.K. Bedi, *Thin Solid Films*, **398-399**, (2001) 427.
- [21] J. C. Fuggle and N. Mårtensson, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **21**, (1980) 275.
- [22] P. Giannozzi, *et al.* (2009) *J. Phys.: Cond. Matter*, **21**, (2009) 395502.
- [23] V. Zólyomi, N. D. Drummond, and V. I. Fal'ko, *Phys. Rev. B* **89**, (2014) 205416.

# Strong Influence of Off-site Symmetry Positions of Hydrogen Atoms in ScH<sub>3</sub> hcp Phases

T. Pakornchote,<sup>1,2</sup> T. Bovornratanaraks,<sup>1,2, a)</sup> S. Vannarat,<sup>3</sup> and U. Pinsook<sup>1,2, b)</sup>

<sup>1)</sup>*Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand*

<sup>2)</sup>*ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya Road, 10400 Bangkok, Thailand*

<sup>3)</sup>*Large-Scale Simulation Research Laboratory, Thailand National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani, Thailand*

(Dated: 16 June 2015)

We investigate the wave-like arrangements of H atoms around metal plane ( $H_m$ ) in the ScH<sub>3</sub> hcp phase by using the *ab-initio* method. We found that only  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  phases are energetically favorable. The wave-like arrangement allows the off-site symmetry positions of the H atoms, and leads to substantial changes in the pair distribution between Sc and H atoms which are associating with the changes in the electronic structure in such a way that the total energy is lowering. The symmetry breaking from  $P6_3mmc$  is also responsible for the band gap opening. In the  $P6_3$  structure, the calculated band gap is 0.823 eV and 1.223 eV using GGA and sX-LDA functionals, respectively. This band gap can be compared with 1.7 eV derived from the optical measurement and 1.55 eV from the HSE06 calculation. Thus, the broken symmetry structures can be viewed as Peierls distortion of the  $P6_3/mmc$  structure. Furthermore, we found that only the  $P6_3$  structure is dynamically stable, unlike YH<sub>3</sub> where the  $P6_3cm$  structure is also stable. The stability of  $P6_3$  comes from sufficiently strong interactions between two neighboring H atoms at their off-site symmetry positions, i.e. near the metal plane and near the tetragonal site. The  $P6_3$  phonon density of states is in good agreement with the data from the neutron experiment.

---

<sup>a)</sup>Electronic mail: thiti.b@chula.ac.th

<sup>b)</sup>Electronic mail: udomsilp.p@chula.ac.th

## I. INTRODUCTION

Rare-earth metal hydride ( $\text{REH}_x$ ) compounds have been found to be a switchable metal-insulator material under variation of the H content. The electronic property changes from a metal in dihydrides to an insulator in trihydrides, and the corresponding structure changes from the fcc to the hcp phase.<sup>1-3</sup> Under high pressure, the stoichiometry ratio of  $\text{REH}_x$  increases up to  $x = 3$ , and the crystal structure transform as the following typical sequences;  $\text{hcp} \rightarrow \text{intermediate} \rightarrow \text{fcc} \rightarrow \text{hcp} \rightarrow Cmc\bar{m}$ <sup>4-12</sup>. The second appearance of the hcp phase at higher pressure is different from the first appearance at lower pressure by the arrangement of H atoms.

There were several investigations on the arrangements of the H atoms in the  $\text{YH}_3$  hcp phase (the first appearance at lower pressure), and their influence on the electronic and dynamical properties<sup>13-21</sup>. The structure of the  $\text{YH}_3$  hcp phase was suggested to be similar to the  $\text{HoD}_3$  structure<sup>22</sup>, which has six yttrium atoms in the unit cell, thus its Brillouin zone is one-third of the  $P6_3/mmc$  hcp unit cell with  $30^\circ$  (anti)clockwise rotation about the  $c$  axis. The K point folds up three times into the  $\Gamma$  point. Its H atoms can be categorized into two groups, i.e. the H atom near a tetrahedral site ( $\text{H}_t$ ) and the H atom around a metal plane ( $\text{H}_m$ ). The on-site symmetry position of the tetrahedral site is located at the center of a tetrahedron with one Sc atom at each corner. Thus  $\text{H}_t$  is surrounded by four Sc atoms. On the other hand, the  $\text{H}_m$  atom is surrounded by three Sc atoms. There are three possible positions for each  $\text{H}_m$  atom, i.e. above, under or on the metal plane. The position on the metal plane is the on-site symmetry position, whereas the other two positions are the off-site symmetry positions. According to these different H atoms arrangements, the symmetry can varies from 24 operations in the  $P6_3/mmc$  phase (where all the  $\text{H}_m$  atoms are at their on-site symmetry positions) to, for example, 12 operations in the  $P\bar{3}c1$  phase. Gelderen et al proposed that the  $P6_3cm$  and  $P6_3$  phases are more energetically favorable and dynamically stable than the  $P\bar{3}c1$  phase which has the phonon softening modes around the  $\Gamma$  point<sup>20</sup>. Furthermore, the phonon DOS from the neutron powder diffraction (NPD) experiment<sup>21</sup> was in good agreement with the average phonon DOS of  $P6_3$  and  $P6_3cm$ . They also suggested that  $P\bar{3}c1$  could be the mean structure of the  $\text{YH}_3$  hcp phase.

For  $\text{ScH}_3$ , the NPD experiment showed that the Sc atoms also form a hcp structure<sup>23</sup>. The  $P6_3/mmc$  structure was used to fit the NPD data but the experimental evidence pointed

out that the arrangement of the H atoms is more complicated. Antonov et al found that the  $H_m$  atoms must distribute around the metal planes, i.e. occupy some off-site symmetry positions. They also suggested that the structure of the  $ScH_3$  hcp phase would be similar to that of  $YH_3$ . Moreover, the  $ScH_3$  hcp phase found to be a semiconductor, the same as  $YH_3$ , with the band gap of approximately 1.7 eV at ambient pressure by extrapolating from the optical experiment data<sup>24</sup>.

In this work, we examined all possible arrangements of the  $H_m$  atoms in the  $ScH_3$  hcp phase in a sufficiently large supercell with six Sc atoms, and their influence on the energy and dynamical properties. Our finding confirms that the broken symmetry structures cause the band gap opening, and result in the energy reduction. This can be viewed as Peierls distortion of  $P6_3/mmc$ . Furthermore, we investigated the dynamical stability of the hcp phase. We found that the strong interaction between off-site symmetry positions of  $H_t$  and  $H_m$  play a crucial role in the stability of the hcp phase.

This paper is organized as follows; the calculation method is explained in section II. The symmetry breaking structures are described in section III as well as their energetical comparison. The relation between the structural and electronic properties is discussed in section IV. Their dynamical stability are discussed and compared with the recent experimental data<sup>23</sup> in section V.

## II. METHOD

We use CASTEP code based on the density functional theory (DFT) using the plane-wave method to study the properties of the  $ScH_3$  hcp phases<sup>25–28</sup>. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation functional<sup>29</sup> is chosen to calculate the energy and the physical properties such as geometry and phonons. The ultrasoft pseudopotential based on Vanderbilt theory<sup>30</sup> is chosen for the Sc atom with  $3d^1 3s^2 3p^6 2s^2$  electronic configuration. A sufficiently large supercell with six Sc atoms is chosen in order to accommodate most of the hcp phases found in  $YH_3$ . A larger supercell is beyond our scope. The lattice parameters and the atomic positions are relaxed to their optimum structure using the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) method<sup>31</sup>. For the accuracy of the calculation, the convergence test is performed, so that the variation of energy is less than 1.6 meV. The optimum parameters are as follows; the energy cutoff ( $E_c$ ) is 600 eV, and the spacing between k-mesh grid

using Monkhorst-Pack scheme<sup>32,33</sup> is  $\approx 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . The supercell of 192 atoms (48 Sc atoms) is used for the phonon calculation with the finite displacement method<sup>34</sup>.

We scope ourselves to the GGA regime. However, the bandgap accuracy can be improved by explicitly including the screened exchange (sX) interaction<sup>35</sup>. The sX gives partial correction to the electron self-energy, and hence improve the excited states. We apply sX-LDA, as implemented in CASTEP<sup>36</sup> with the norm-conserving pseudopotential<sup>37</sup>, to the band gap calculation in limited cases. The improvement of the band gap result is shown in section IV.

### III. BROKEN SYMMETRY STRUCTURES

$\text{ScH}_3$  with the  $\text{HoD}_3$  type structure is considered as a starting point. The Sc atoms arrange in the hcp lattice. However, the exact symmetry must be determined from the arrangement of the  $\text{H}_m$  atoms. There are three possible sites for each  $\text{H}_m$  atom, i.e. on, under and above the metal plane. As there are six  $\text{H}_m$  atoms in this unit cell, thus there can be as many as 729 possible arrangements. These arrangements can be view as a wave-like array in  $[110]$  direction. By geometrical consideration and also the periodic boundary conditions, they can be reduced to only nine distinguishable arrangements. Then these nine structures are optimized at 0 GPa. We found that only 4 structures, i.e.  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  as illustrated in Fig. 1, are energetically stable.

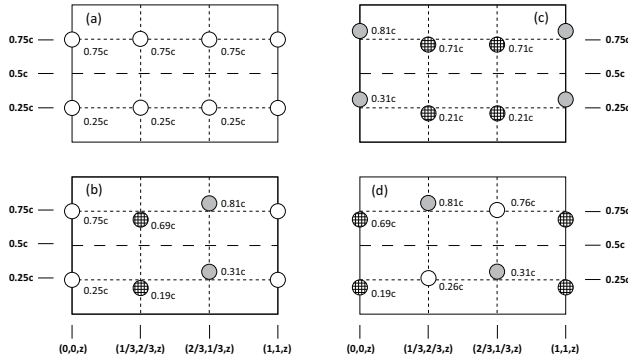


FIG. 1. The  $\text{H}_m$  atoms are represented by circles of which the symmetry sites are labelled by different marks. They are placed in a unit cell (solid line), and  $c$  is along vertical axis. The  $(x,y,z)$  are the hexagonal coordinates of atoms on the same vertical line. The figures (a)–(d) are  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  phases, respectively.

The circles in Fig. 1 represent the positions of the  $\text{H}_m$  atoms on the  $(110)$  plane of the

unit cell. The empty circles are the on-site symmetry positions, and the filled circles are the off-site symmetry positions. The exact coordinates in reduced units are also indicated. In Fig. 1, (a) is the  $P6_3/mmc$  phase of which all the  $H_m$  atoms are at the on-site symmetry positions, and (b)-(d) are the wave-like arrangement of  $H_m$  and can be identified as  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  phases, respectively. Among these four structures, the  $P6_3/mmc$  structure is the highest symmetry structure with 24 symmetry operations, whereas  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  have lower symmetry, i.e. 12, 12, and 6 symmetry operations, respectively. The  $P\bar{3}c1$  structure breaks mirror symmetry of  $P6_3/mmc$ , the  $P6_3cm$  structure breaks inversion symmetry, whereas  $P6_3$  breaks mirror, inversion and glide symmetries. We shall call these lower symmetry structures as broken symmetry structures from now on. Their optimized lattice parameters are shown in Table. I. Despite of its highest symmetry, the  $P6_3/mmc$  energy is more than 0.14 eV higher than those of the broken symmetry structures. For the broken symmetry structures, the energy of  $P6_3cm$  is 0.95 meV lower than that of  $P\bar{3}c1$ . This difference is within our window of the convergence error of 1.6 meV. Thus,  $P6_3cm$  and  $P\bar{3}c1$  are considered to be equal in terms of energy, i.e. they have a chance to co-exist, similar to the  $YH_3$  case. For simplicity, we choose  $P\bar{3}c1$  for discussing the structural comparison. The lowest energy structure is the  $P6_3$  phase, where the energy is 8.13 meV lower than the  $P\bar{3}c1$  phase. At this stage, the  $P6_3$  phase is the strongest candidate for the hcp phase of  $ScH_3$ . This conclusion has recently been proposed also by Ye et al.<sup>12</sup> using a structure searching method.

Next, the atomic distribution is considered in order to examine the nature of bondings. To set up a reference, we draw a graphical representation of an Sc atom surrounding by eleven nearest H atoms, composed of three  $H_m$  atoms and eight  $H_t$  atoms, as shown in Fig. 2(a). According to Table II, upon the symmetry breaking process, the Sc and H atoms are significantly redistributed. The graphical representation in FIG. 2(a) help us keep track of the equivalent H sites in the different structures. The nearest Sc- $H_m$  distance is 1.939 Å in  $P6_3/mmc$ , and split into 1.954 and 1.958 Å in  $P\bar{3}c1$  and split into 1.953, 1.965 and 1.972 Å in  $P6_3$ , compared with the experimental data of 1.961 Å<sup>23</sup>. The tendency is that the Sc- $H_m$  distances are extended a little along the symmetry breaking process. Furthermore, the electronic population analysis also shows increasing overlap population of Sc- $H_m$  from 0.17 in  $P6_3/mmc$ , to 0.18 - 0.19 in  $P\bar{3}c1$ , and to 0.18 - 0.20 in  $P6_3$ .

TABLE I. The atomic position of the  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  phases.

		$P\bar{3}c1$	$P6_3cm$	$P6_3$
		$6f$	$6c$	$6c$
Sc	x	0.664	0.670	0.672
	y			0.006
	z		0.250	0.250
		$12g$	$6c$	$6c$
$H_t$	x	0.351	0.303	0.374
	y	0.028		0.030
	z	0.091	0.091	0.089
			$6c$	$6c$
$H_t$	x		-0.355	0.308
	y			0.007
	z		-0.091	0.410
		$2a$	$2a$	$2a$
$H_m$	z		0.312	0.188
		$4d$	$4b$	$2b$
$H_m$	z	0.193	0.210	0.263, -0.188

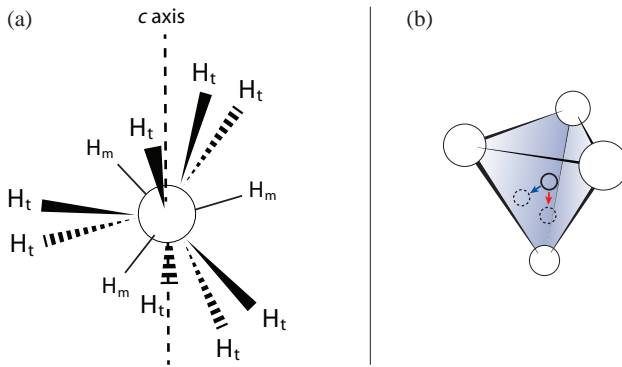


FIG. 2. (a) Bonding between Sc (large circle) with eight  $H_t$  and three  $H_m$  neighbour atoms. (b) four Sc atoms form a tetrahedron around a  $H_t$  atom at the on-site (small solid circle) and the off-site positions (small dash circle). A red (blue) arrow points a direction of the off-site position in the vertical direction (an arbitrary direction). The distances are not to scale.



TABLE II. The distance,  $d$ , and the overlap population of orbitals between Sc and H atoms.

	$P6_3/mmc$		$P\bar{3}c1$		$P6_3cm$		$P6_3$	
	$d$ (Å)	overlap population	$d$ (Å)	overlap population	$d$ (Å)	overlap population	$d$ (Å)	overlap population
Sc - $H_m$	1.939	0.17	1.954	0.18	1.953	0.20	1.953	0.18
			1.958	0.19	1.961	0.19	1.965	0.20
							1.972	0.20
Sc - $H_t$	2.088	0.12	2.089	0.13	2.088	0.13	2.082	0.13
					2.090	0.13	2.086	0.13
	2.165	0.18	2.293	0.13	2.216	0.16	2.047	0.24
							2.101	0.21
					2.084	0.22	2.145	0.18
							2.379	0.11
					2.070	0.22	2.331	0.11
					2.341	0.10	2.055	0.23
$H_t$ - $H_t$	1.927	-0.05	1.963	-0.05	1.967	-0.05	1.988	-0.05
$H_t$ - $H_m$	2.165	-0.03	2.143	-0.04	2.xxx	-0.04	2.088	-0.04
Sc - Sc	3.358	0.09	3.334	0.11	3.318	0.11	3.320	0.11
							3.338	0.11
							3.413	0.11

In accordance with the  $H_m$  arrangements, the  $H_t$  atoms are found to displace from the ideal tetrahedral sites to the off-site symmetry positions as well. The  $H_t$  atoms in  $P6_3/mmc$  phase move to the off-site symmetry positions along the  $c$ -axis, as shown by the red arrow direction in FIG. 2(b), whereas in other phases they move to the off-site symmetry positions in a specific direction depended on the phase, as shown arbitrarily by the blue arrow direction in FIG. 2(b). The detail of the  $H_t$  displacements varies from phase to phase. However, we focus only on the Sc- $H_t$  distances. The nearest Sc- $H_t$  distance is 2.088 Å in  $P6_3/mmc$ , and becomes 2.089 Å in  $P\bar{3}c1$  and split into 2.082 and 2.086 Å in  $P6_3$ . This Sc- $H_t$  distance remains almost intact upon symmetry breaking. However, the most intriguing feature is the second nearest Sc- $H_t$  distance of the  $P6_3/mmc$  structure. In  $P6_3/mmc$ , it is 2.165 Å, then split into 2.074, 2.137 and 2.293 Å in  $P\bar{3}c1$ , and split into 2.047, 2.055, 2.101, 2.145, 2.331 and 2.379 Å in  $P6_3$ . It is readily seen that the second shell of Sc- $H_t$  in  $P6_3/mmc$  is greatly redistributed along the symmetry breaking process. The distribution of the  $H_t$  atoms around the Sc atoms causes the variations of the overlap population of Sc- $H_t$  as well. The electronic population analysis shows that the overlap population of Sc- $H_t$  increases from 0.18 at the bond distance of 2.165 Å in  $P6_3/mmc$  to 0.24 at the bond distance of 2.047 Å in  $P6_3$ . This quantity greatly affects the band structure as shall be discussed in section IV.

The experiment reported the Sc-H<sub>t</sub> distances at 2.069 and 2.185 Å.<sup>23</sup>

In addition, the distribution among H atoms is also very interesting. The H<sub>t</sub>-H<sub>t</sub> distance is as close as 1.927 Å in  $P6_3/mmc$ . Upon symmetry breaking, it is extended significantly to 1.963 Å in  $P\bar{3}c1$  and to 1.988 Å in  $P6_3$ . The experiment reported the H<sub>t</sub>-H<sub>t</sub> distances at 1.983 Å.<sup>23</sup> Another special feature is the H<sub>t</sub>-H<sub>m</sub> distance which is 2.165 Å in  $P6_3/mmc$ . Upon symmetry breaking, the distance of some H<sub>t</sub>-H<sub>m</sub> pairs is shrinking a little to 2.143 Å in  $P\bar{3}c1$ , but shrinking significantly to 2.088 Å in  $P6_3$ . The experiment reported that the nearest H<sub>t</sub>-H<sub>m</sub> distance is 2.09 Å.<sup>23</sup> We found that the H-H distribution plays an important role in the dynamical stability as shall be discussed in section V.

Segal et al<sup>38</sup> discussed that smaller overlap population tends to be more of the ionic bonding. In ionic crystals, such as NaF and NaCl, the overlap population is about 0.18-0.20, the same order as in Sc-H, but the bulk modulus of ScH<sub>3</sub> is double<sup>6</sup>. In addition, Mullikan charge analysis shows that the Sc charge is around +0.95 whereas the H charge varies between -0.31 and -0.35. This indicates certain degree of ionic bondings in ScH<sub>3</sub> as well. Upon symmetry breaking, the charge of the off-site symmetry H<sub>m</sub> atom appears to be a little less negative, while the charge of its three surrounding Sc atoms appear to be a little less positive. For the off-site symmetry H<sub>t</sub> atom, the charge remains intact, but the overlap populations among the four surrounding Sc atoms are redistributed. The charge distribution will slightly affect the Madelung energy.

#### IV. ELECTRONIC PROPERTIES

To analyze the effects of the H arrangements on the electronic properties, the band structures of  $P6_3/mmc$  and  $P\bar{3}c1$  are compared in Fig. 3(a), and of  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3$  phases are compared in Fig. 3(b). In particular, we consider the band structure in a range of a few eV around the Fermi energy ( $E_F$ ) only. In this range, the band structure of  $P6_3cm$  is quite similar to that of  $P\bar{3}c1$ . The partial DOS is also evaluated, as shown in Fig. 4. The partial DOS and the characteristic of the band structure help us identify the nature of bands and bondings.

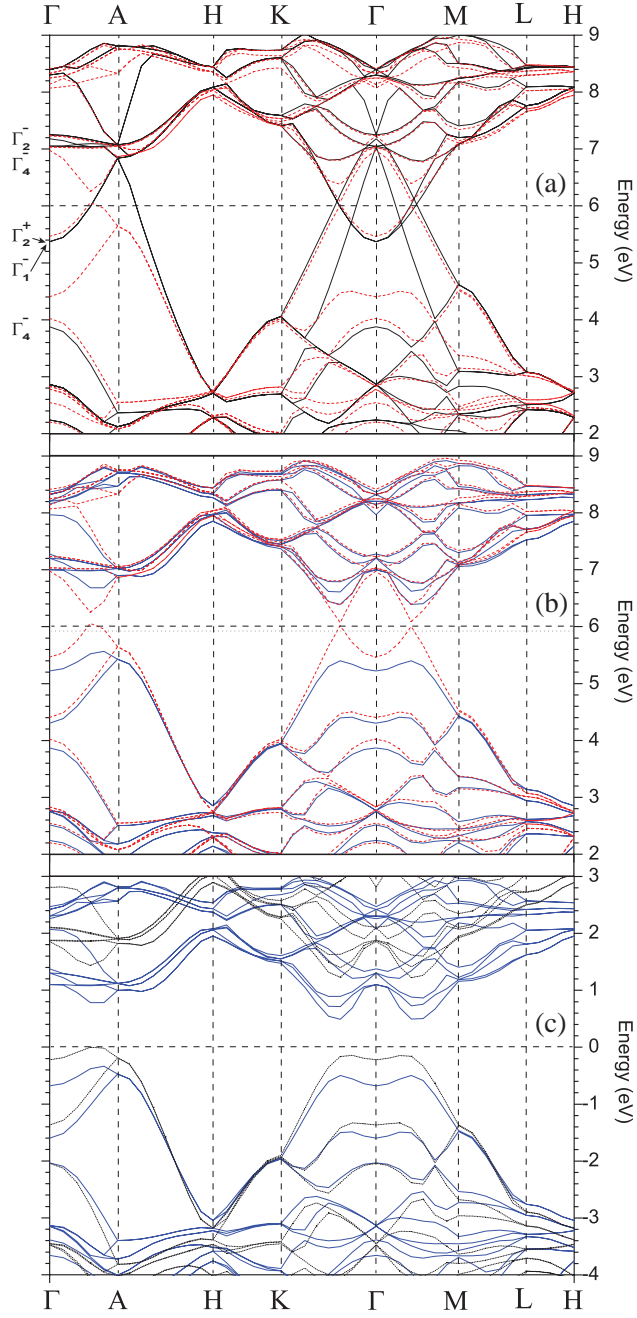


FIG. 3. Comparison of the band structures between (a)  $P6_3/mmc$  (black lines) and  $P\bar{3}c1$  (red dashed lines) phases and (b)  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3$  (blue line) phases, and (c)  $P6_3$  with GGA (blue lines) and with sX-LDA (dotted lines) functionals. The  $E_F$  is specified by horizontal dashed lines, but for (c) the  $E_F$  is set at 0 eV.

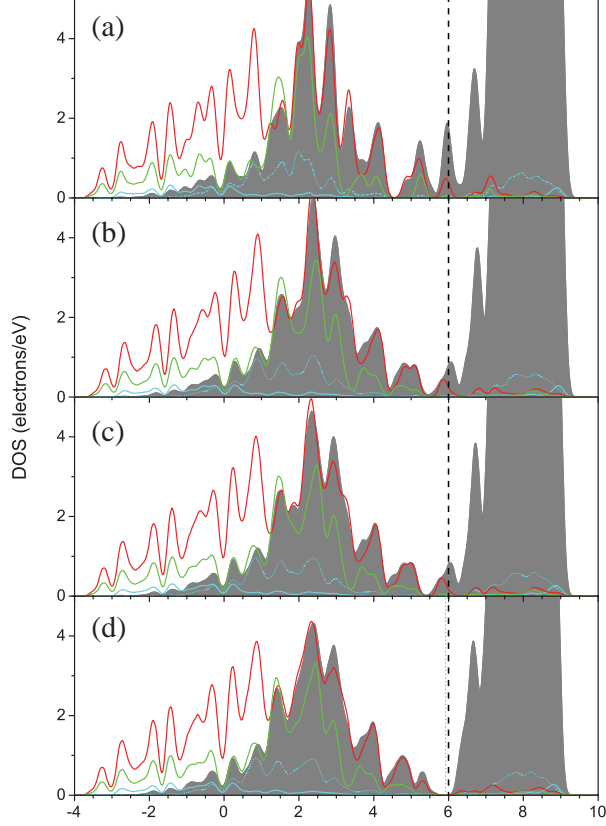


FIG. 4. Partial DOS of (a)  $P6_3/mmc$  phase, (b)  $P\bar{3}c1$  phase, (c)  $P6_3cm$  phase and (d)  $P6_3$  phase. The contribution from Sc,  $H_t$  and  $H_m$  atoms are presented by blue line, red line and green line, respectively. The grey area is from the  $d$  orbital of the Sc atom. The solid line and dotted line are the  $s$  orbital and the  $p$  orbital, respectively.

Let us start with the  $P6_3/mmc$  structure which is the highest symmetry among the others. In order to make a compatible comparison, the  $P6_3/mmc$  phase is calculated by using the  $HoD_3$ -type structure, and placing all the  $H_m$  atoms on metal plane, i.e. at the on-site symmetry position. Thus, the Brillouin zone has the same size as the other broken symmetry structures. The partial DOS (FIG. 4(a)) shows that the valance band is dominated by the interactions between Sc and H. By adopting the notations of Wang and Chou<sup>14</sup>, they indicated that  $\Gamma_1^-$  (Sc- $d_{yz}$ ),  $\Gamma_2^+$  (Sc- $d_{xz}$ ),  $\Gamma_2^-$  ( $H_t$ - $s$ ), and  $\Gamma_4^-$  ( $H_m$ - $s$  and  $H_t$ - $s$ ) bands are close to  $E_F$ , as shown in FIG. 3(a).

Around  $E_F$ , the dispersions of  $\Gamma_1^-$  and  $\Gamma_2^+$  are degenerate. Along  $\Gamma$ -A and K- $\Gamma$ -M directions, some parts of these two bands are below  $E_F$ , and forming electron pockets around the  $\Gamma$  point. At the A point, they raise up to around 0.8 eV above  $E_F$  and cross with the

$\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_4^-$  bands. Most of the  $\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_4^-$  bands are below  $E_F$ , except around the  $\Gamma$  and A points in which the bands raise above  $E_F$ , and form hole pockets. The electron and hole pocket manifest themselves as a density peak in the DOS at  $E_F$ , as seen in Fig. 4(a). The  $\Gamma_1^-$  and  $\Gamma_2^+$  bands also cross with the  $\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_4^-$  bands at some points along the K- $\Gamma$  and  $\Gamma$ -M directions. From the band structure, it seems that these four bands are only weakly interacting in  $P6_3/mmc$ , and it is obvious that there is no band gap in this structure. Thus, the  $P6_3/mmc$  structure is a metal. This is in contrast with the optical band gap from the experiment<sup>24</sup> which indicates that  $\text{ScH}_3$  is a semiconductor with an extrapolating band gap of 1.7 eV at ambient pressure.

For the  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$  phases, their band structures close to  $E_F$  are very similar. However, we shall see later in section V that their phonons are quite different. The band structure is also similar to that of the  $P\bar{3}c1$  phase of  $\text{YH}_3$  from a previous LDA study<sup>16</sup>. As discussion in the previous section, the wave-like arrangement allows the  $\text{H}_m$  atoms to occupy the off-site symmetry positions and causes the corresponding rearrangement of the  $\text{H}_t$  atoms. The  $\text{H}_t$  atoms in the  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$  phases occupy the off-site symmetry positions as well. The  $P\bar{3}c1$  structure breaks mirror symmetry of  $P6_3/mmc$ , whereas the  $P6_3cm$  structure breaks inversion symmetry. Some of the Sc- $\text{H}_t$  and Sc- $\text{H}_m$  overlap populations are promoted, as seen in Table I, so that their bondings in these broken symmetry structures are stronger than in  $P6_3/mmc$ . These are consistent with the strong interaction between  $\Gamma_1^-$  and  $\Gamma_4^-$ , i.e. the strong interaction among Sc- $d_{yz}$ ,  $\text{H}_m$ -s and  $\text{H}_t$ -s. These states are mixed together and open a large gap of about 2.7 eV at the  $\Gamma$  point (see Fig. 3(a)). The partial DOS show that the density peak of Sc,  $\text{H}_t$  and  $\text{H}_m$  just below  $E_F$  in  $P6_3/mmc$  (see FIG. 4(a)) moves to lower energy in  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ , as seen in FIG. 4(b)-(c), respectively. The total energy of  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$  are lowering. The electron and hole pockets are partly removed, i.e. the magnitude of the density peak at  $E_F$  is smaller than that of  $P6_3/mmc$ . Another contribution of the electron and hole pocket comes from the  $\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_2^+$  bands which are only weakly interacting in  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ , and open a much smaller gap of about 0.013 eV. This gap also defines the band gap of these phases. The dispersions of the  $\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_2^+$  interacting bands form cone-like states, as seen in graphene, at approximately half way between  $K$  and  $\Gamma$ , and between  $\Gamma$  and  $M$ . However, these are removed in the sX-LDA calculation where the d band positions are even higher. We found that the sX-LDA band gaps are 0.158 eV and 0.234 eV in  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ , respectively.

For  $P6_3$ , the general features of the band structure around  $E_F$  are similar to those of  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ , see the comparison in Fig. 3(b). However, as seen in Table I, some Sc- $H_t$  pairs are getting closer in  $P6_3$  than in  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ . The arrangement of  $H_m$  in  $P6_3$  is now breaking the glide symmetry of  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ . Furthermore, the overlap population of some of Sc- $H_t$  pairs are significantly increased relative to those of the higher symmetry structures. This is because the glide symmetry breaking promotes the strong interaction between the  $\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_2^+$  bands. In the other words, Sc- $d_{xz}$  and  $H_t$ -s are now strongly interacting. Consequently, the  $\Gamma_2^-$  and  $\Gamma_2^+$  interacting bands open an energy gap of about 1.7 eV at the  $\Gamma$  point. From Fig. 4(d), it can be readily seen that the hole pocket is now completely removed, and the electron pocket due to Sc and  $H_t$  interaction moves into lower energy, compared with other phases in FIG. 4(a)-(c). Therefore, the  $E_F$  and the valence band maximum of  $P6_3$  are about 50 meV and 0.5 eV, respectively, lower than those of  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ . This makes the  $P6_3$  structure the lowest energy structure among the others. The band gap is now widened to 0.823 eV. The sX-LDA calculation gives the band gap of 1.223 eV. The most improvement from sX-LDA is the position of the d bands of Sc, as seen in FIG. 3(c) Kume et al<sup>24</sup> measured the optical gap of  $ScH_3$  under high pressure, and gave an extrapolation value of the band gap to be 1.7 eV at 0 GPa. A recent work on HSE06 calculation also gave the band gap of 1.55 eV<sup>12</sup>. The electronic stability due to the structural changes and their associated symmetry breaking can be viewed as Peierls distortion in three dimensions.

## V. DYNAMICAL PROPERTIES

As we have seen from section III and IV, the  $P6_3$  structure is the most energetically favorable, compared with the other three local minimum structures. We need to examine further into their dynamical properties. By using the finite displacement method with a supercell of 192 atoms (48 Sc atoms), we calculate the phonon dispersion (FIG. 5), and the phonon density of states of the  $P6_3/mmc$  (FIG. 6),  $P\bar{3}c1$ (FIG. 7(d)),  $P6_3cm$  (FIG. 7(c)) and  $P6_3$  (FIG. 7(a)) structures. The phonon density of states is compared with the inelastic neutron scattering (INS) experiment of  $ScH_{2.9}$  at 10 K (FIG. 7(c)) by Antonov et al<sup>23</sup>.

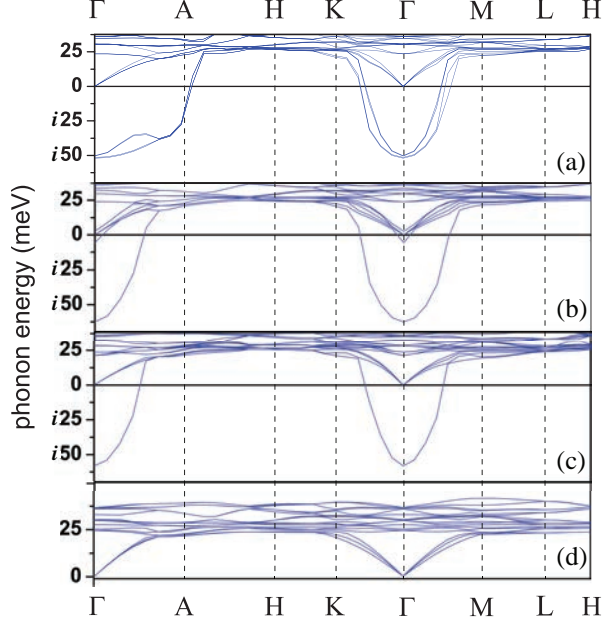


FIG. 5. The phonon dispersion of acoustic modes and optical modes of Sc atoms are presented as follows (a)  $P6_3/mmc$ , (b)  $P\bar{3}c1$ , (c)  $P6_3cm$  and (d)  $P6_3$ .

From the calculated phonon dispersion in FIG. 5, the dispersion of the  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{3}c1$ , and  $P6_3cm$  structures exhibit some imaginary modes around the  $\Gamma$  point. Thus, we conclude that only the  $P6_3$  structure is dynamically stable. The other structures are unstable. This is in contrast with  $YH_3$  where the  $P6_3cm$  structure is also dynamically stable<sup>20</sup>. Our finding could rule out the co-exist phases and the average structure over the co-existing structures, unless the imaginary modes might be stabilized by anharmonic effects at finite temperature.

We examine the phonon density of states in more detail by evaluating the partial phonon DOS, labelled by blue (Sc), green ( $H_m$ ) and red ( $H_t$ ) lines in FIG. 6 and FIG. 7. It helps us identify which type of atoms play a major role in a given mode. The phonon DOS of the  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  structures share some common features. They can be divided into six frequency regions;

- 1) The Sc region where the vibrations of the Sc atoms dominate. The phonon frequencies of this region are between 0 - 42 meV in all phases. The partial DOS shows some coupling between Sc and H but the vibrations of H are very small in this region. The experimental data<sup>23</sup> shows the peaks between 0 - 45 meV as well, as shown in FIG 7 (b). Due to different responses to neutrons between Sc and H, this part of DOS can be easily assigned to the vibration of the Sc atoms.

2) The  $ab$ - $H_t$  region where the vibrations with the  $ab$ -polarization of the  $H_t$  atoms dominate. From geometry, the  $H_t$  atom is surrounded by four nearest Sc atoms which form a tetrahedron cage. The on-site symmetry  $H_t$  atom is located at the center of the tetrahedron. In  $P6_3/mmc$ ,  $H_t$  occupies a slightly off-site symmetry position, as shown in FIG. 2(b). The force constants on  $H_t$  are moderate, and the frequencies of the  $ab$ -polarization are between 75 - 125 meV in  $P6_3/mmc$ . The phonon DOS has very high density around 115 meV. In the broken symmetry structure,  $H_t$  occupies another off-site symmetry position, which displaces further from the center of the tetrahedron. This displacement is depending on the structure. The corresponding vibration modes become more complex. Some of the  $H_t$  modes are coupled to the  $H_m$  modes, and the frequencies shift to lower frequencies in  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$ . Some modes become complicated vibrations with  $abc$ -polarizations, and the frequencies shift to higher frequencies. The  $ab$ - $H_t$  region is confined in the range between 40 - 110 meV. It seems that the high density peak around 115 meV in  $P6_3/mmc$  dissociates itself into these two groups, i.e. the  $H_t$ - $H_m$  coupling (lower frequencies) and the  $abc$ -polarization (higher frequencies) regions, in the broken symmetry structures.

3) The  $c$ - $H_t$  region where the vibrations with the  $c$ -polarization of the  $H_t$  atoms dominate. The  $c$ -polarization of the  $H_t$  modes in the tetrahedron cage show strong interaction, and the frequencies are between 125 - 165 meV in  $P6_3/mmc$ . Under symmetry breaking process, the  $H_t$  atoms experience even stronger interaction, and the frequencies shift to the range between 140 - 170 meV in the broken symmetry structures.

4) The  $ab$ - $H_m$  region where the vibrations with the  $ab$ -polarization of the  $H_m$  atoms dominate. From geometry, the  $H_m$  atom is surrounded by three nearest Sc atoms which form an equilateral triangle. The on-site symmetry  $H_m$  atom is located on the plane at the center of the triangle. The interaction on  $H_m$  on the plane is very strong and hence the frequencies of the  $ab$ -polarization are highest, i.e. between 175 - 190 meV in  $P6_3/mmc$ . The off-site symmetry is located above/below this plane. The force constants are weakening a little, and hence the frequencies of the  $ab$ -polarization are a little softening to between 170 - 185 meV in  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$ .

5) The  $c$ - $H_m$  region where the vibrations with the  $c$ -polarization of the  $H_m$  atoms dominate. From section III, the  $c$ -axis displacements of the  $H_m$  atoms along the  $[110]$  direction, and all equivalent  $\Gamma$ -M directions, are corresponding to the structural changes. We found also that some of the  $c$ -polarization of the  $H_m$  modes in  $P6_3/mmc$  are unstable in  $\Gamma$ -K and



$\Gamma$ -M directions, see FIG 5 (a). This is because the interaction between Sc and  $H_m$  is very weak along the  $c$ -axis. Furthermore, the displacement of  $H_m$  along the  $c$ -axis would lead to a lower energy structure. Thus some components of the force constants may not be well-defined. The phonon DOS is very low in this region between 50 - 70 meV in  $P6_3/mmc$ . There are some couplings to  $H_t$  as well but the density is very low. The unstable modes can be stabilized by the stronger couplings among Sc,  $H_m$  and  $H_t$ , as seen in the  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  structures. The magnitude of the phonon DOS increases. However, it is only  $P6_3$  that is fully stabilized.

6) The  $H_m$ - $H_t$  region where the coupling vibrations of the Sc,  $H_m$  and  $H_t$  atoms dominate. The  $H_m$ - $H_t$  region is very narrow in  $P6_3/mmc$ , i.e. between 50-70 meV. However, during the symmetry breaking process, some of the  $H_m$ - $H_t$  pairs are getting closer and exhibit stronger interaction, as discussed in section III. Thus the  $H_m$ - $H_t$  region shift to higher frequencies and expand to a wider range between 40 - 110 meV in  $P\bar{3}c1$ , 50 - 105 meV in  $P6_3cm$ , and 50 - 110 meV in  $P6_3$ . In  $P6_3$ , there are five main peaks at 59, 69, 84, 96, 102 meV, compared with the experimental main peaks at 52, 62, 71, 81, 98 and 107 meV<sup>23</sup>. The coupled vibrations in  $ScH_3$  are very crucial to the stability of the hcp phase, and the interactions are just sufficient enough to stabilize  $P6_3$  only. Unlike  $YH_3$ , where several phases are dynamically stable, thus the stable phase in  $YH_3$  can come from a mixture of the co-exist phases. This mixture will not happen in  $ScH_3$  as the other hcp phases are dynamically unstable and will be quickly transform into  $P6_3$ .

As discussed above, the calculated peak positions of  $P6_3$  phase are generally in good agreement and most comparable with the experimental data<sup>23</sup>. Nevertheless, there is a possibility that the unusually large vibrations of the H atoms at finite temperature and the contribution of anharmonicity need to be taken into account in order to provide more accurate frequencies. Furthermore, the experiment reported with the stoichiometry ratio of  $x = 2.9(0)$  for  $ScH_x$ . The H defects would also lead to some changes in the normal modes of the system as well. However, these are beyond the scope of the present work.

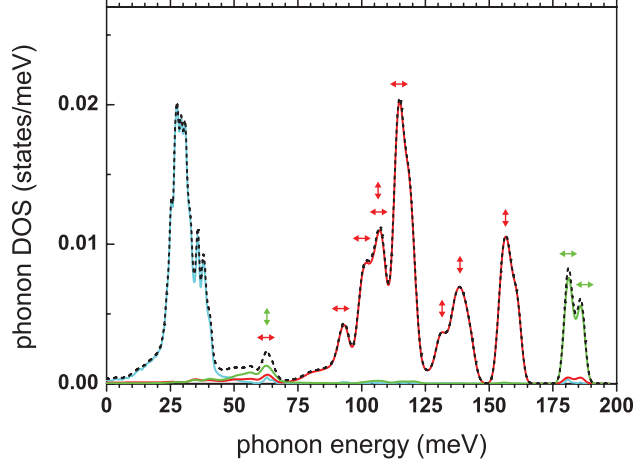


FIG. 6. Partial phonon DOS of the  $P6_3/mmc$  phase is presented. The solid lines are the contribution from the Sc atom (blue line),  $H_t$  atom (red line) and  $H_m$  atom (green line). The total phonon DOS are presented by dashed lines. Vertical arrows denote  $c$ -polarization, horizontal arrows denote  $ab$ -polarization and crossed lines denote  $abc$ -polarization. The polarizations are taken from the modes at  $\Gamma$  point only.

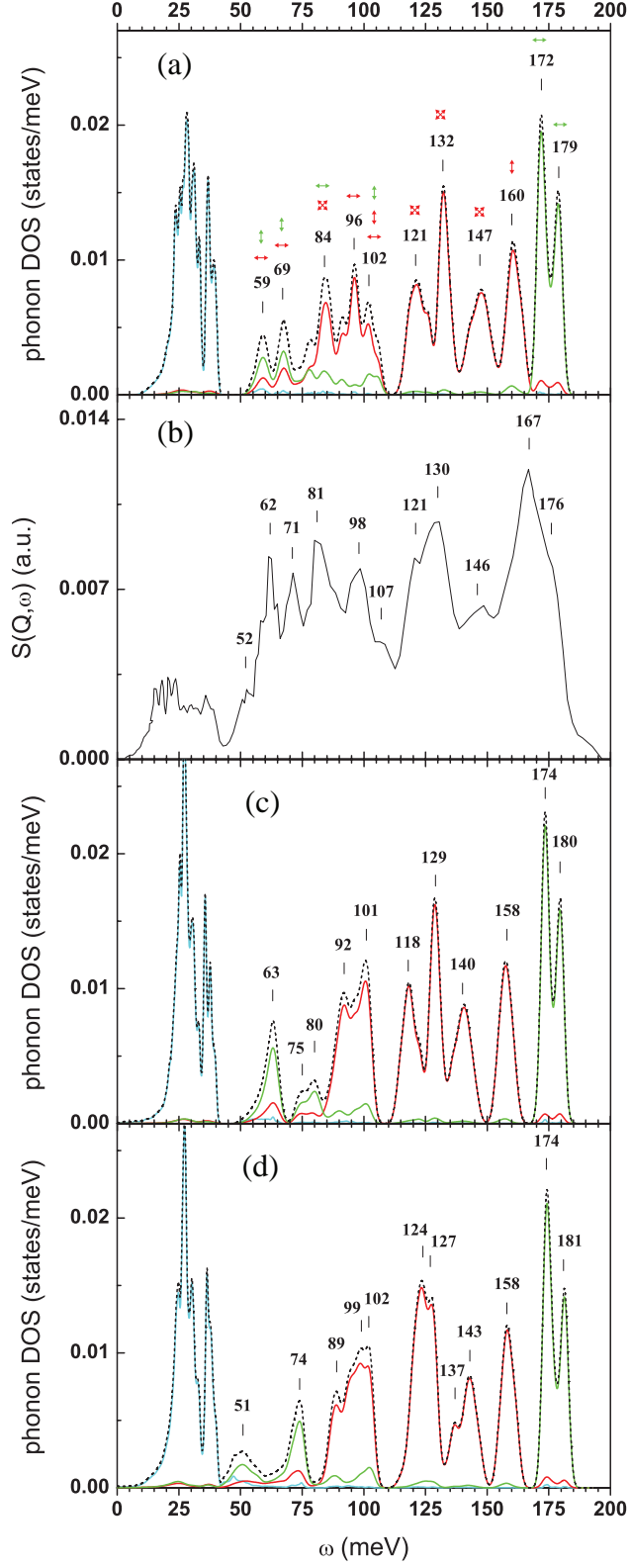


FIG. 7. Partial phonon DOS of (a)  $P6_3$  phase, (b) the dynamical structure factor  $S(Q, \omega)$  from INS experiment, (c)  $P6_3cm$  phase and (d)  $P\bar{3}c1$  phase. The meanings of lines and the arrows are the same as in Fig. 6.

## VI. CONCLUSION

We have used the DFT calculation to study the wave-like arrangements of the H atoms around the metal plane ( $H_m$ ) in the  $ScH_3$ . We found that only the  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{3}c1$ ,  $P6_3cm$  and  $P6_3$  phases are energetically favorable, but only  $P6_3$  is dynamically stable. The wave-like arrangement allows the off-site symmetry positions of the H atoms, and leads to substantial changes in the pair distribution between Sc and  $H_m$ , and Sc and  $H_t$ , which we have investigated in more detail. There are symmetry breakings along the process. Consequently, the corresponding electronic structure changes in such a way that the total energy is lowering. The symmetry breaking is also responsible for the band gap opening. This mechanism can be viewed as Peierls distortion in 3D. In the  $P6_3$  structure, the calculated bandgap is 0.823 eV and 1.223 eV using GGA and sX-LDA functionals, respectively. This band gap can be compared with 1.7 eV derived from the optical measurement and 1.55 eV from the HSE06 calculation<sup>12</sup>. We examined further into the dynamical stability. We found that the stability of  $P6_3$  comes from sufficiently strong interactions between two neighboring  $H_t$  and  $H_m$  atoms. In  $P\bar{3}c1$  and  $P6_3cm$ , these couplings between  $H_t$  and  $H_m$  are also strong, but not enough to stabilize the phases. This should rule out the co-exist phases or the average structure over the other hcp phases in  $ScH_3$ . The calculated phonon density of states of  $P6_3$  is in good agreement with the data from the neutron experiment<sup>23</sup>. Some correction could be added due to the large dynamics of H at finite temperature as seen in the Debye-Waller factor in the experiment.

## VII. ACKNOWLEDGMENT

We are very grateful to acknowledgement to K. Kotmool for very useful information and discussion. This project has been partially supported by National Research Council of Thailand (NRCT) and National Research University Project, Office of Higher Education Commission (WCU-58-013-FW). T.B. acknowledge TRF contract number RSA5580014. Computing facilities have been partially provided by the Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund of Chulalongkorn University (RES260530180-AM) and the Special Task Force for Activating Research (STAR) through the Energy Materials Physics Research Group.

## REFERENCES

- <sup>1</sup>J. N. Huiberts, R. Griessen, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, and N. J. Koeman, *Nature* **380**, 231 (1996).
- <sup>2</sup>J. N. Huiberts, J. H. Rector, R. J. Wijngaarden, S. Jetten, D. G. de Groot, B. Dam, N. J. Koeman, R. Griessen, B. Hjorvarsson, S. Olafsson, and Y. S. Cho, *J. Alloys Compd.* **239**, 158 (1996).
- <sup>3</sup>R. Griessen, J. N. Huiberts, M. Kremers, A. T. M. van Gogh, N. J. Koeman, J. P. Dekker, and P. H. L. Notten, *J. Alloys Compd.* **253-254**, 44 (1997).
- <sup>4</sup>T. Palasyuk and M. Tkacz, *Solid State Commun.* **130**, 219 (2004); **133**, 477 (2005); **133**, 481 (2005); **141**, 302 (2007); **141**, 354 (2007).
- <sup>5</sup>A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, T. Ikeda, K. Aoki, S. Nakano, and K. Takemura, *Solid State Commun.* **138**, 436 (2006).
- <sup>6</sup>A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano, and K. Takemura, *J. Alloys Compd.* **446**, 598 (2007).
- <sup>7</sup>Y. Yao and D. D. Klug, *Phys. Rev. B* **81**, 140104 (2010).
- <sup>8</sup>Y. Li and Y. Ma, *Solid State Commun.* **151**, 388 (2011).
- <sup>9</sup>B. Kong, L. Zhang, X. R. Chen, T. X. Zeng, and L. C. Cai, *Physica B* **407**, 2050 (2012).
- <sup>10</sup>B. Kong, Z. W. Zhou, D. L. Chen, and R. F. Ling-Hu, *Chin. Phys. B* **5**, 057102 (2013).
- <sup>11</sup>T. Pakornchote, T. Bovornratanaraks, and U. Pinsook, *J. Phys. Conds. Matter* **26**, 025405 (2014).
- <sup>12</sup>X. Ye, R. Hoffmann, and N. W. Ashcroft, *J. Phys. Chem. C* **119**, 5614 (2015).
- <sup>13</sup>T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush, *J. Phys. Chem Solids* **57**, 423 (1995).
- <sup>14</sup>Y. Wang and M. Y. Chou, *Phys. Rev. B* **51**, 7500 (1995).
- <sup>15</sup>R. Eder, H. F. Pen, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **56**, 10115 (1997).
- <sup>16</sup>P. J. Kelly, J. P. Dekker, and R. Stumpf, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1315 (1997).
- <sup>17</sup>K. K. Ng, F. C. Zhang, V. I. Anisimov, and T. M. Rice, *Phys. Rev. B* **59**, 5398 (1999).
- <sup>18</sup>P. van Gelderen, P. A. Bobbert, P. J. Kelly, and G. Brocks, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2989 (2000).
- <sup>19</sup>P. van Gelderen, P. A. Bobbert, P. J. Kelly, G. Brocks, and R. Tolboom, *Phys. Rev. B* **66**, 075104 (2002).

- <sup>20</sup>P. van Gelderen, P. J. Kelly, and G. Brocks, Phys. Rev. B **63**, 100301 (2001); **68**, 094302 (2003).
- <sup>21</sup>V. K. Fedotov, V. E. Antonov, I. O. Bashkin, T. Hansen, and I. Natkaniec, J. Phys.: Condens Matter **18**, 1593 (2006).
- <sup>22</sup>T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush, , in Hydrogen in Semiconductors and Metals, edited by N.N. Nickel, W.B. Jackson, R.C. Bowman, and R.G. Leisure, Symposia Proceedings No. 513 (MRS, Pittsburgh, 1998) , 197 (1999).
- <sup>23</sup>V. E. Antonov, I. O. Bashkin, V. K. Fedotov, S. S. Khasanov, A. I. Kolesnikov, T. Hansen, A. S. Ivanov, and I. Natkaniec, Phys. Rev. B **73**, 054107 (2006).
- <sup>24</sup>T. Kume, H. Ohura, T. Takeichi, A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Sasaki, H. Shimizu, and K. Takemura, Phys. Rev. B **84**, 064132 (2011).
- <sup>25</sup>S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, Z. Kristall. **220**, 567 (2005).
- <sup>26</sup>P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- <sup>27</sup>W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- <sup>28</sup>M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- <sup>29</sup>J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- <sup>30</sup>D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- <sup>31</sup>B. G. Pfrommer, M. Cote, S. G. Louie, and M. L. Cohen, J. Comput. Phys. **131**, 233 (1997).
- <sup>32</sup>H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- <sup>33</sup>J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B **16**, 1748 (1977).
- <sup>34</sup>W. Frank, C. Elsässer, and M. Fähnle, Phys. Rev. Lett. **74**, 1791 (1995).
- <sup>35</sup>A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, J. A. Majewski, and M. Levy, Phys. Rev. B **53**, 3764 (1996).
- <sup>36</sup>S. J. Clark and J. Robertson, Phys. Rev. B **82**, 085208 (2010).
- <sup>37</sup>D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett **43**, 1494 (1979).
- <sup>38</sup>M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard, and M. C. Payne, Phys. Rev. B **54**, 16317 (1996).

# Existence of the $\beta$ -tin structure in Sr: First Evidence from Computational Approach

P. Tsuppayakorn-ae<sup>1,2,3</sup>, W. Chaimayo<sup>1</sup>, T. Bovornratanaraks<sup>\*,1,2,3</sup>, U. Pinsook<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Extreme Conditions Physics Research Laboratory (ECPRL), Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

<sup>2</sup> ThEP, Commission on Higher Education, 328 Si-Ayutthaya Road, 10400, Bangkok, Thailand

<sup>3</sup> Center of Excellence in Forum for Theoretical Science, Department of Physics, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok, 10330, Thailand

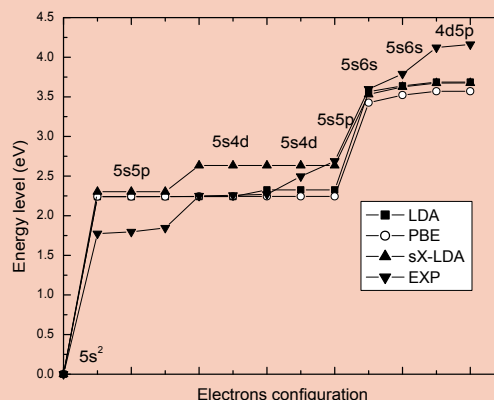
Received XXXX, revised XXXX, accepted XXXX

Published online XXXX

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

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

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



Energy levels in each electron configuration of isolate strontium were calculated using various functional. PBE and LDA functional provide indifferent energy between  $5s5p$  and  $5s4d$  while the difference is observed in experiment and can be predicted from this calculation using sX-LDA.

Copyright line will be provided by the publisher

**1 Introduction** Strontium (Sr) is an alkaline-earth metal, which its phase transition under extreme pressure was suggested to be caused by *s-to-d* orbital electron transfer from lower pressure to higher pressure phases [1–4]. At ambient pressure, strontium possesses a face-centered

cubic (fcc) structure [5] and transforms to a body-centered cubic (bcc) structure at 3.5 GPa [6]. At higher pressure, it transforms to Sr-III at 26 GPa [7], to Sr-IV at 41 GPa [7] and to Sr-V at 46 GPa [7]. The phase Sr-V is stable to at least 74 GPa [10].

Copyright line will be provided by the publisher

Energy-dispersive powder x-ray diffraction experiment carried out by M. Winzenick and W. B. Holzapfel [8] firstly revealed the crystal structure of Sr-III to be orthorhombic structure with spacegroup *Imma* at 31.6 GPa. More importantly, the recent study [9] using full Debye-Scherrer angle-dispersive powder x-ray diffraction reinvestigate the crystal structure of Sr-III and identified it to be the tetragonal structure with spacegroup *I4<sub>1</sub>/amd* named as  $\beta$ -tin structure.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<sup>1</sup> *NPT* ensemble is the ensemble considering factors, i.e., mole (N), pressure (P), and temperature (T)



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

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

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

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

For DFT calculation, the enthalpy-*vs*-pressure curves of fcc, bcc,  $\beta$ -tin, Sr-IV, *Cmcm* and hcp structures were shown in Fig. 2. Crossing points of curves from each structure represent the fcc-to-bcc transformation at 1.4 GPa and to hcp structure at 23.8 GPa. In addition, hcp structure (with space group *P6<sub>3</sub>/mmc*) was found to have lower enthalpy compared to Sr-IV. The hcp structure was found

in this calculation but, surprisingly, not in the experiment [9]. The calculation using GGA presented in this work can be validated as it agrees with the previous computational works [15,16].

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

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

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

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

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

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

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

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

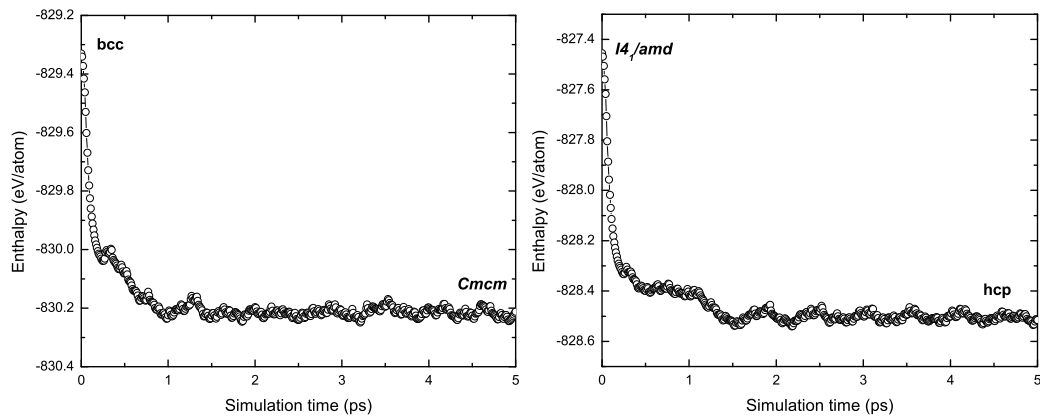
**4 CONCLUSION** All calculations presented in this work were established to explain high-pressure phases of strontium. Molecular Dynamics (MD) method demonstrated the bcc-to-*Cmcm* transition at 300 K and 30 GPa and  $\beta$ -tin-to-hcp transition at 300 and 40 GPa. This work originally shows the path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

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

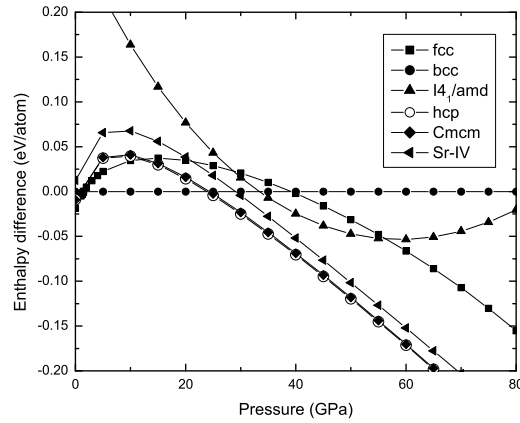
**Acknowledgements** This work has been supported by Asahi Glass Foundation, Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP), 90<sup>th</sup> Year Chulalongkorn Scholarship and Ratchadaphiseksomphot Endowment Fund, Chulalongkorn University. T.B. acknowledge TRF contract number RSA5580014. Computing facilities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

## References

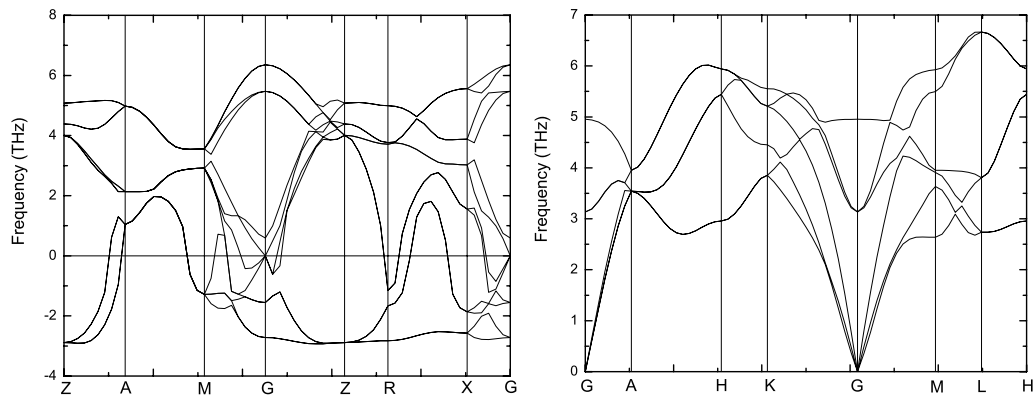
- [1] B. Vasvari, A. O. E. Animalu, and V. Heine, Phys. Rev. 154, 535 (1967)
- [2] H. L. Skriver, Phys. Rev. Lett. 49, 1768 (1982)
- [3] H. L. Skriver, Phys. Rev. B 31, 1909 (1985).
- [4] R. Ahuja, B. Johansson, and O. Eriksson, Phys. Rev. B 58, 8152 (1998).
- [5] P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts Sci. 72, 207 (1938).
- [6] A. Jayaraman, W. Klement, Jr., and G. C. Kennedy, Phys. Rev. 132, 4 (1963)
- [7] H. Olijnyk and W. B. Holzapfel, Phys. Lett. 100A, 191 (1984)
- [8] M. Winzenick and W. B. Holzapfel, Phys. Rev. B 53, 2151 (1996)
- [9] D.R. Allan, R.J. Nelves, M.I. McMahon, S.A. Belmonteand, T. Bovornratanaraks, Rev. High Pressure Sci. Tech, Vol. 7, 236-238 (1998)
- [10] M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonteand, R. J. Nelves, Phys. Rev. B 61, 3135 (2000)
- [11] T. Bovornratanaraks, D. R. Allan, S. A. Belmonteand, M.I. McMahon, and R. J. Nelves, Phys. Rev. B 73, 144112 (2006)
- [12] R. H. Mutlu, Phys. Rev. B 54, 16321 (1996)
- [13] W. G. Burgers, Physica (Amsterdam) 1, 561 (1934).
- [14] A. Phusittrakool, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Phys. Rev. B 77, 1474118 (2008)
- [15] P. Srepusharawoot, W. Luo, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja, and U. Pinsook, Solid State Commun. 152, 1172 (2012)
- [16] D. Y. Kim, P. Srepusharawoot, C. J. Pickard, R. J. Needs, T. Bovornratanaraks, R. Ahuja and U. Pinsook. Appl. Phys. Lett. 101, 052604 (2012)
- [17] C. J. Pickard and R. J. Needs 2011 J. Phys.: Condens. Matter 23 053201
- [18] F. Birch Phys. Rev. 71, 809824 (1947)
- [19] H. C. Andersen, J. Chem. Phys., 72, 2384-2393 (1980)
- [20] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B. 8213, 5188 (1976)
- [21] M. D. Segell, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S.J. Clark, M. C. Payne, J. Phys.: Condens. Matter 14, 2717 (2002)
- [22] S. J. Clark, M. D. Segell, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, and M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220, 567 (2005)
- [23] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A 140, 1133 (1965)
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [25] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).
- [26] J. P. Perdew and A. Zunger Phys. Rev. B. 23, 5048-5079 (1981)
- [27] A. Seidl, A. Görling, P. Vogl, and J. A. Majewski, and M. Levy Phys. Rev. B. 53, 3764 (1996)
- [28] B. Lee, L. Wang, C.D. Spataru, S. G. Louie, Phys. Rev. B. 76, 245114 (2007)
- [29] S. J. Clark and J. Robertson, Phys. Rev. B. 82, 085208 (2010)
- [30] D. R. Hamann, M. Schlter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett., 43, 1494-1497 (1979).
- [31] C. E. Moore, Atomic Energy Levels, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Circ. 467, Vol. II (1952); reprinted as Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand. (U.S.) 35 (1971).
- [32] M. Kim, Y. J. Zhao, and A. J. Freeman and W. Mannstadt, Appl. Phys. Lett. 84, 3579 (2004)



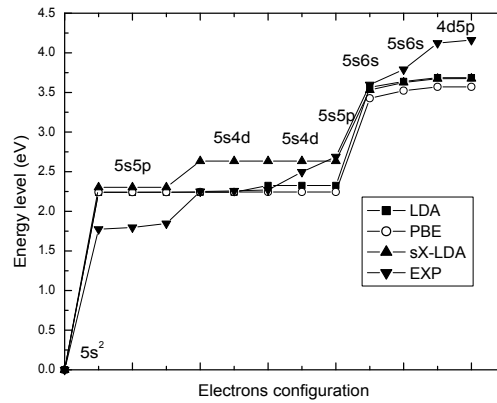
**Figure 1** (left) Bcc super cells structure was calculated using MD simulation resulting in the appearance of *Cmcm* structure at a few picoseconds after the simulation has started. (right) the similar MD calculation was also established with *I*<sub>41</sub>/*amd* super cells as a starting structure. After a few second, the appearance of hcp structure was observed. These graphs suggest that *Cmcm* is more stable than bcc (left) and hcp is more stable than *I*<sub>41</sub>/*amd* (right) at temperature 300 K.



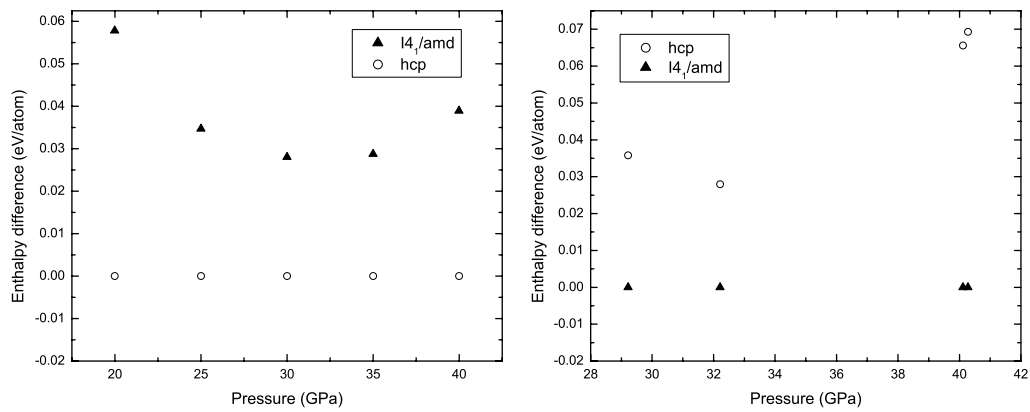
**Figure 2** The enthalpy difference of fcc,  $\beta$ -tin, hcp, Sr-IV, and *Cmcm* structure related to the bcc structure at ambient pressure. The crossection point of each line represents the occuring of transition event. The graph suggests that the transition will go from fcc  $\rightarrow$  bcc  $\rightarrow$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



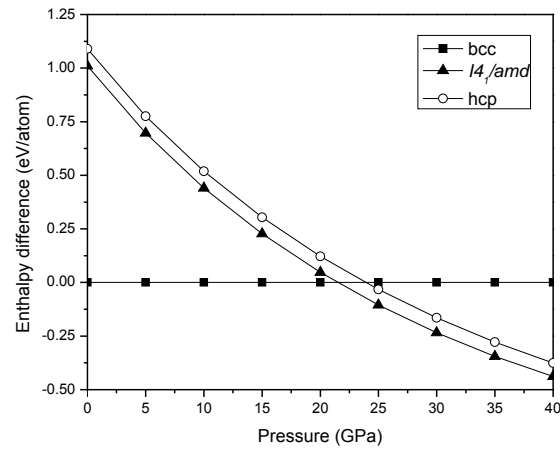
**Figure 3** (left) Phonon dispersion and density of phonon state of  $\beta$ -tin at 40 GPa calculated using PBE functional. The negative phonon can be interpreted that the structure is unlikely to be stable and (right) those of hcp structure at 40 GPa was also calculated using PBE functional. The positive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



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



**Figure 5** (left) The enthalpy different of  $\beta$ -tin to hcp structure calculated using PBE and (right) the enthalpy different of hcp structure to  $\beta$ -tin using sX-LDA.



**Figure 6** The enthalpy different of  $I4_1/amd$  and hcp from bcc structure calculated using sX-LDA functional are illustrated. The curves suggest the better stability of  $I4_1/amd$  over hcp structure which agrees with the experiment [9]. The graph shows that the transition from the bcc structure to the  $\beta$ -tin structure at pressure 21.4 GPa.