

อภิธาน์นทาการ



สำนักหอสมุด



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

Synthesis of bismuth telluride used for thermoelectric materials by a microwave plasma method

โดย ดร.ธวัช สุริวงษ์ และคณะ

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
วันลงทะเบียน..... - 2 ส.ย. 2558
เลขทะเบียน..... 16465599
เลขเรียกหนังสือ..... ๖ ๖๐

๗๙
.๙.๓๕
๓๓๙๙
๙๕๕๖

มิถุนายน 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

Synthesis of bismuth telluride used for thermoelectric materials by a microwave plasma method

คณะผู้วิจัย สังกัด

1. ดร.ธวัช สุริวงษ์ วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร
2. ดร.ทศพล ตีร์จุฑาภาพงศ์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยนเรศวร

คำนำ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัย “การสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา” โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากงบประมาณรายได้มหาวิทยาลัยนเรศวร ซึ่งมีวัตถุประสงค์เพื่อสร้างและประดิษฐ์ “อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา” จากเตาไมโครเวฟที่มีความถี่ 2.45 GHz และนำมาใช้ในการสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์ที่มีความบริสุทธิ์ ทำการวิเคราะห์เฟส ลักษณะจำเพาะทางสัณฐานวิทยา รวมถึงคุณสมบัติการดูดกลืนแสงและทางเทอร์โมอิเล็กทริกของบิสมัทเทลลูไรด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ เพื่อเป็นแนวทางหนึ่งในการสังเคราะห์สารที่ลดต้นทุนการผลิต ใช้ระยะเวลาสั้นในการสังเคราะห์ ไม่มีการเกิดของเสียระหว่างการสังเคราะห์ และเป็นเทคนิคที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถนำองค์ความรู้ที่ได้จากการวิจัยมาพัฒนาต่อยอด นำไปสู่การใช้งานได้จริง ตอบสนองความต้องการภายในประเทศ และลดการนำเข้าสารบิสมัทเทลลูไรด์จากต่างประเทศ

นอกจากนี้โครงการวิจัยดังกล่าวสามารถสร้างสิ่งประดิษฐ์สำหรับการสังเคราะห์สารคืออุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยเพื่อแลกเปลี่ยนเรียนรู้เรื่องการวิจัยด้านการสังเคราะห์สาร เทคนิคการสังเคราะห์สาร และวิธีการวัดหรือวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของสาร โดยมีการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับ ระดับชาติและนานาชาติ รวมถึงการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารต่างประเทศ ซึ่งผลการดำเนินงานในส่วนต่างๆ ถูกนำเสนอในรายงานฉบับนี้เช่นกัน

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ให้สถานที่ทำการวิจัย และทุนอุดหนุนในการเสนอผลงานวิจัย ขอขอบคุณเป็นอย่างสูงสำหรับ ศาสตราจารย์ ดร.สมชาย ทองเต็ม จากภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ให้คำแนะนำและแนวทางการทำงานวิจัย รวมถึงการตรวจสอบความถูกต้องของต้นฉบับบทความวิจัย นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ Assoc. Professor Dr. Ken Kurosaki, Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan ที่กรุณาให้ใช้เครื่องมือ/อุปกรณ์ต่างๆ สำหรับการวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก สุดท้าย คณะผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงสำหรับมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่เป็นผู้ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับโครงการวิจัยนี้ตลอดจนสิ้นโครงการ รายงานฉบับนี้ไม่อาจเกิดขึ้นได้หากปราศจากการสนับสนุนในครั้งนี้

คณะผู้วิจัย

กรกฎาคม 2556

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์บิสเมทเทลลูไรด์เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

คณะผู้วิจัย ดร.ธวัช สุริวงษ์ วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร
ดร.ทศพล ตริรุจิราภาพงศ์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

คำสำคัญ เทอร์โมอิเล็กทริก ไมโครเวฟพลาสมา ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพต้านทานไฟฟ้า

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด Bi_2Te_3 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งของสารตั้งต้นด้วยอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา การที่ทำให้ผงผลึก Bi_2Te_3 มีความบริสุทธิ์ใช้กำลังคลื่นไมโครเวฟ 450 W, 600 W และ 900 W เป็นเวลา 60 นาที, 30 นาที และ 20 นาที ตามลำดับ ภายใต้สภาพแวดล้อมของก๊าซอาร์กอนที่ความดันสมบูรณ์ 4.3 ± 1 kPa ผลการวิเคราะห์เฟส (phase) และลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) พบว่าผงผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว (rice kernels) มีความยาว $1 \mu\text{m}$ และที่บริเวณกึ่งกลางของผลึกมีความกว้าง 250–300 nm ผลการวิเคราะห์ Raman spectra พบว่ามีค่ายอด Raman active ปรากฏอยู่ 4 โหมดคือ E_g^1, A_{1g}^1, E_g^2 และ A_{1g}^2 ที่ Raman shift เท่ากับ 35.19, 60.35, 100.58 และ 130.37 cm^{-1} ตามลำดับ ผงผลึก Bi_2Te_3 มีทิศทางการโตของผลึกในทิศทาง [110] และผลการวิเคราะห์หาแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap: E_g) พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานของทุกสภาวะเงื่อนไขการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.56 eV

ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk สำหรับวิเคราะห์หาคคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกถูกขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดร้อน (hot-pressing) ของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะกำลังคลื่นไมโครเวฟ 900 W เป็นเวลา 20 นาที เนื่องจากใช้พลังงานการสังเคราะห์ต่ำและระยะเวลาสั้นกว่าสภาวะการทดลองอื่นๆ ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และค่าการนำความร้อน (κ) ในช่วง 323–623 K ผลการทดลองพบว่าค่า ρ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิจาก 323 ถึง 623 K ค่า S มีค่าเป็นลบตลอดช่วงของอุณหภูมิที่ทำการวัด โดยมีค่าอยู่ระหว่าง -140 ถึง -100 $\mu\text{V/K}$ แสดงว่าชิ้นงานมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n -type) ค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และมีค่าสูงสุดเท่ากับ $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่ 323 K สำหรับค่า κ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดเท่ากับ $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่ 623 K และผลจากการคำนวณค่า figure of merit (ZT) ของ RK Bi_2Te_3 bulk พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.26 ที่อุณหภูมิ 366 K

Project title Synthesis of bismuth telluride used for thermoelectric materials by a microwave plasma method

Researchers Dr. Tawat Suriwong
School of Renewable Energy Technology, Naresuan University
Dr. Thotsaphon Threrujirapapong
Faculty of Engineering, Naresuan University

Keywords Thermoelectric; Microwave plasma; Seebeck coefficient; Electrical resistivity

Abstract

Microwave plasma heating for solid-state synthesis of Bi_2Te_3 thermoelectric material powder is reported. Different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time (450 W, 60 min; 600 W, 30 min; and 900 W, 20 min) were used to synthesize pure products in 4.3 ± 1 kPa absolute pressure of argon atmosphere. Phase and structure characterizations revealed the presence of Bi_2Te_3 crystals with uniform shape of rice kernels in the size of 1 μm long and 250-300 nm wide at the middle, including their four Raman active modes of E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 and A_{1g}^2 at 35.19, 60.35, 100.58 and 130.37 cm^{-1} , respectively. Growth of a rice kernel-like Bi_2Te_3 crystal was in the [110] direction, including the direct energy gap of 0.56 eV.

The RK Bi_2Te_3 bulk sample was produced by hot-pressing of the synthesized RK Bi_2Te_3 powders at 900 W with 20 min condition. Due to this condition presented the lower energy consumption and shorten reaction time than other conditions. The Seebeck coefficient (S), electrical resistivity (ρ) and thermal conductivity (κ) of the RK Bi_2Te_3 bulk sample were determined in the temperature range from 323 to 623 K. The ρ of the sample exhibited an increase with increasing temperature from 323 to 623 K. The S values were negative (-140 to -100 $\mu\text{V}/\text{K}$) in the whole temperature range, indicating n -type thermoelectric materials. The κ of this sample increased with temperature and reached a maximum at 623 K to be $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. The power factor ($S^2\rho^{-1}$) values of the sample decreased with increasing temperature, the maximum value of power factor was about $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^2$ at 323 K. The κ values of this sample increased with temperature and reached a maximum at 623 K to be $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. The maximum dimensionless figure of merit (ZT) of the RK Bi_2Te_3 bulk sample was 0.26 at 366 K.

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

(Executive Summary)

การสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

Synthesis of bismuth telluride used for thermoelectric materials

by a microwave plasma method

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันพลังงานนับเป็นปัญหาใหญ่ในทุกประเทศ นับวันจะมีผลกระทบต่อการพัฒนาของประเทศไทยมากขึ้น เพราะเชื้อเพลิงต่างๆ ที่นำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้าเช่นน้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น มีปริมาณน้อยลงทุกทีและคงหมดไปในอนาคต นอกจากนี้ราคาของเชื้อเพลิงดังกล่าวยังมีความผันผวนไปในแนวทางที่สูงขึ้นตามสถานการณ์ทางเศรษฐกิจและการเมืองของโลก แหล่งพลังงานดังกล่าวนี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองและเป็นต้นเหตุก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม และถึงแม้ว่าจะมีการผลิตไฟฟ้าด้วยพลังน้ำซึ่งเป็นพลังงานหมุนเวียนก็ตามแต่ก็มีสัดส่วนที่น้อยมาก รวมทั้งแหล่งน้ำที่สามารถพัฒนาเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้ายังมีน้อยลง ถือว่าความมั่นคงทางพลังงานมีความสำคัญอย่างยิ่งในการนำพาประเทศไปสู่ความเจริญก้าวหน้า ดังนั้นจึงมีความพยายามคิดค้นแหล่งพลังงานใหม่ๆ ที่ประหยัด และไม่มีวันหมดสิ้นซึ่ง บางชนิดก็ถูกนำมาใช้บ้างแล้ว เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานเคมีจากไฮโดรเจน พลังงานชีวมวล และนอกจากนี้ยังมีพลังงานที่ได้จากวัสดุพลังงานชนิดหนึ่ง ที่เรียกว่า “วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก” (thermoelectric materials, TE)

การวิจัยด้านวัสดุพลังงาน (Energy of materials) จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในปัจจุบันและในอนาคต เช่น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง พร้อมทั้งสามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นได้อีกด้วยภายในวัสดุชนิดเดียวกันนี้ โดยปรากฏการณ์ทั้งสองนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น ถือเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้าที่สะอาด ในปัจจุบันมีการศึกษา วิจัยและพัฒนาให้วัสดุชนิดนี้สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วยการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีคุณสมบัติที่ดี คือมีค่า dimensionless figure of merit (ZT) ที่สูง โดยการปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของวัสดุ เช่น มีสมบัตินำไฟฟ้า (electrical conductivity) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficients) ที่มีค่าสูง ค่าการนำความร้อน (thermal conductivity) ภายในวัสดุที่ต่ำ เป็นต้น งานวิจัยในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่สังเคราะห์วัสดุให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เช่น ฟิล์มบาง อนุภาคที่มีขนาดนาโนเมตร เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กมากๆ ในระดับนาโนเมตรนี้มีสมบัติบางประการที่ดีและแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ (bulk materials) และบางงานวิจัยมุ่งเน้นการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดใหญ่ชนิดใหม่ๆ ที่มีการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้นด้วยเทคนิคต่างๆ เช่นเดียวกัน

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางในปัจจุบันสำหรับนำมาประยุกต์เป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric device) ในช่วงอุณหภูมิการใช้งาน 200-400 K และ ค่า ZT ของบิสมัทเทลลูไรด์มีค่าสูงสุดประมาณ 1 เป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร มีการแสดงค่า ZT ที่สูงกว่า Bulk ดังนั้นกลุ่มนักวิจัยจึงมีความสนใจที่นำ

ระบบไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma) มาทำการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 เพราะระบบไมโครเวฟพลาสมานี้มีความเหมาะสมในการสังเคราะห์สารหรือวัสดุให้มีขนาดนาโนเมตร ใช้เวลาในการสังเคราะห์สั้น และมีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 2.1 สร้างและประดิษฐ์อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา จากเตาไมโครเวฟที่มีความถี่ 2.45 GHz เพื่อใช้ในการสังเคราะห์บิสเมทเทลลูไรด์
- 2.2 สังเคราะห์บิสเมทเทลลูไรด์ที่มีความบริสุทธิ์ โดยใช้วิธีไมโครเวฟพลาสมา จากนั้นทำการวิเคราะห์เฟส ทาลักษณะจำเพาะ สมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง
- 2.3 เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการต่างประเทศ และในการประชุมทางวิชาการต่างๆ
- 2.4 นำองค์ความรู้ที่ได้จากการวิจัยมาพัฒนาต่อยอด เพื่อสามารถนำไปสู่การใช้งานได้จริง และมีความสอดคล้องกับปรัชญาเศรษฐกิจพอเพียง

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 3.1 สืบค้นข้อมูลที่เกี่ยวข้อง จัดซื้อสารเคมีและวัสดุอุปกรณ์ต่างๆ
- 3.2 สร้างและติดตั้งอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาเพื่อใช้สังเคราะห์ Bi_2Te_3 โดยใช้ผงโลหะของ Bi และ Te เป็นสารตั้งต้น ศึกษาหาปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อความบริสุทธิ์ของ Bi_2Te_3
- 3.3 ศึกษาและวิเคราะห์เฟส สัณฐานวิทยา และสมบัติการดูดกลืนแสง ของผง Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, Raman Spectroscopy, SEM, SEM-EDX TEM, SAED, UV-Visible-Near IR Spectroscopy เป็นต้น
- 3.4 ทำการอัดขึ้นรูปตัวอย่าง Bi_2Te_3 bulk เป็นแท่งทรงกระบอกเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm สูงประมาณ 1.5 cm ด้วยเครื่องอัดร้อน (hot-pressing) ภายใต้สภาพแวดล้อมแก๊สอาร์กอนนำไปวัดค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่อง ZEM 1 และ Thermal-constantan Analyzer
- 3.4 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

สถานที่ทำการทดลอง วิจัย และเก็บข้อมูล

- วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร
- ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
- ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

4. ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด Bi_2Te_3 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งของสารตั้งต้นด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา การที่ทำ

ให้ผงผลึก Bi_2Te_3 มีความบริสุทธิ์ใช้กำลังคลื่นไมโครเวฟ 450 W, 600 W และ 900 W เป็นเวลา 60 นาที, 30 นาที และ 20 นาที ตามลำดับ ภายใต้สภาพแวดล้อมของก๊าซอาร์กอนที่ความดันสัมบูรณ์ 4.3 ± 1 kPa ผลการวิเคราะห์เฟส (phase) และลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) พบว่าผงผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว (rice kernels) มีความยาว $1 \mu\text{m}$ และที่บริเวณกึ่งกลางของผลึกมีความกว้าง 250–300 nm ผลการวิเคราะห์ Raman spectra พบว่ามีค่ายอด Raman active ปรากฏอยู่ 4 โหมด คือ E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 และ A_{1g}^2 ที่ Raman shift เท่ากับ 35.19, 60.35, 100.58 และ 130.37 cm^{-1} ตามลำดับ ผงผลึก Bi_2Te_3 มีทิศทางการโตของผลึกในทิศทาง [110] และผลการวิเคราะห์หาแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap: E_g) พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานของทุกสภาวะเงื่อนไขการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.56 eV

ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk สำหรับวิเคราะห์หาคณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกถูกขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดร้อน (hot-pressing) ผงผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะกำลังคลื่นไมโครเวฟ 900 W เป็นเวลา 20 นาที เนื่องจากใช้พลังงานการสังเคราะห์ต่ำและระยะเวลาสั้นกว่าสภาวะการทดลองอื่นๆ ผลวิเคราะห์ค่าแฟกเตอร์การจัดเรียงตัว (orientation factor, f) ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าค่อนข้างต่ำ แสดงว่าชิ้นงานมีสมบัติแอนไอโซทรอปี (anisotropy) ที่ต่ำ ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และค่าการนำความร้อน (κ) ในช่วง 323–623 K ผลการทดลองพบว่าค่า ρ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิจาก 323 ถึง 623 K ค่า S มีค่าเป็นลบตลอดช่วงของอุณหภูมิที่ทำกรวัด โดยมีค่าอยู่ระหว่าง -140 ถึง $-100 \mu\text{V/K}$ แสดงว่าชิ้นงานมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n-type) ค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และมีค่าสูงสุดเท่ากับ $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^2$ ที่ 323 K สำหรับค่า κ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิ และมีค่าสูงสุดเท่ากับ $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่ 623 K และผลจากการคำนวณค่า figure of merit (ZT) ของ RK Bi_2Te_3 bulk พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.26 ที่อุณหภูมิ 366 K โดยค่า ZT ที่ได้มีค่าค่อนข้างต่ำเนื่องมาจากมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนที่สูง และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำ ผลการทดลองแสดงถึงผลกระทบของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวต่อการลดลงของค่า ZT

5. การใช้ประโยชน์จากงานวิจัยและการเผยแพร่ผลงานวิจัย

5.1 สิ่งประดิษฐ์จากงานวิจัย

จากงานวิจัยได้สิ่งประดิษฐ์คือ “อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา” ที่สามารถนำมาสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดไมโครและนาโนเมตรได้ โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารอินทรีย์มาทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง ซึ่งวิธีดังกล่าวใช้เวลาในการสังเคราะห์สั้น ใช้พลังงานต่ำ ต้นทุนการสังเคราะห์ต่ำ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมานี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไปในอนาคต ทั้งยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์สารประกอบอื่นๆ ได้

5.2 การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ

1) นักวิจัยได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ 1 ครั้ง คือในการประชุมวิชาการ 2012 International Conference on Advances in Materials Science and Engineering (AMSE 2012) ณ โรงแรม President Palace Hotel กรุงเทพมหานคร

ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 27-28 กันยายน 2555 โดยร่วมเสนอบทความวิจัย 1 บทความ คือเรื่อง “Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals”

2) นักวิจัยส่งบทความวิจัยเพื่อเข้าร่วมนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการระดับชาติ 1 ครั้ง คือในการประชุมวิชาการนเรศวรวิจัยครั้งที่ 9 : ความรู้สู่เชิงพาณิชย์ นำเศรษฐกิจไทยก้าวไกลอาเซียน (9th NARESUAN Research Conference : Research-Based Commercialization for ASEAN Economic Development) ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติ 72 พรรษา มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก ประเทศไทย ระหว่างวันที่ 28-29 กรกฎาคม 2556 โดยร่วมเสนอบทความวิจัย 1 บทความ คือเรื่อง “Thermoelectric Properties of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals”

5.2 การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ

1) งานวิจัยได้รับการตีพิมพ์ในวารสาร *Advanced Science Letter*

Tawat Suriwong, Somchai Thongtem and Titipun Thongtem, “Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals”, *Advanced Science Letter*, 19(1), (2013), 351-354(4).

2) คณะวิจัยกำลังดำเนินการปรับปรุงและแก้ไขต้นฉบับบทความวิจัย (Manuscript) เพื่อยื่นขอตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติอีก 1 ฉบับ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตการทำกรวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	3
2.1.1 ปปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)	3
2.1.2 ปปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)	5
2.1.3 Dimensionless figure of merit (ZT)	7
2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)	8
2.1.5 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	9
2.1.5 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี	14
2.1.6 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)	15
2.1.7 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency)	18
2.2 ระบบไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma System)	20
2.2.1 ไมโครเวฟ (Microwave)	20
2.2.2 เตาไมโครเวฟ (Microwave oven)	22
2.2.3 ไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma)	26
2.3 บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride, Bi ₂ Te ₃)	35
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย	41
3.1 เครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา (microwave plasma system)	41
3.2 การสังเคราะห์ Bi ₂ Te ₃ ด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา	42
3.2.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์	42
3.2.2 ขั้นตอนการทดลอง	42
3.3 การหาเฟส สัณฐานวิทยา และสมบัติการดูดกลืนแสงของ Bi ₂ Te ₃	44
3.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)	44
3.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	46

3.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)	48
3.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman Spectroscopy)	49
3.2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy	50
3.4 การวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	53
3.4.1 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการอัดร้อน (hot pressing)	53
3.4.2 การวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค	54
3.4.3 การวัดสมบัติทางความร้อน (Measuring thermal properties)	56
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	59
4.1 การวิเคราะห์หาเฟสของ Bi_2Te_3	59
4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของ Bi_2Te_3	64
4.3 การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของ Bi_2Te_3	70
4.4 การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ Bi_2Te_3	72
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	77
5.1 สรุปผลการทดลอง	77
5.2 ข้อเสนอแนะ	77
บรรณานุกรม	78
ผลสำเร็จของโครงการ	83
ภาคผนวก	84
ภาคผนวก ก ฐานข้อมูล XRD ของ Bi_2Te_3	85
ภาคผนวก ข ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM)	91
ภาคผนวก ค การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ/ชาติ	92
ภาคผนวก ง การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ	99

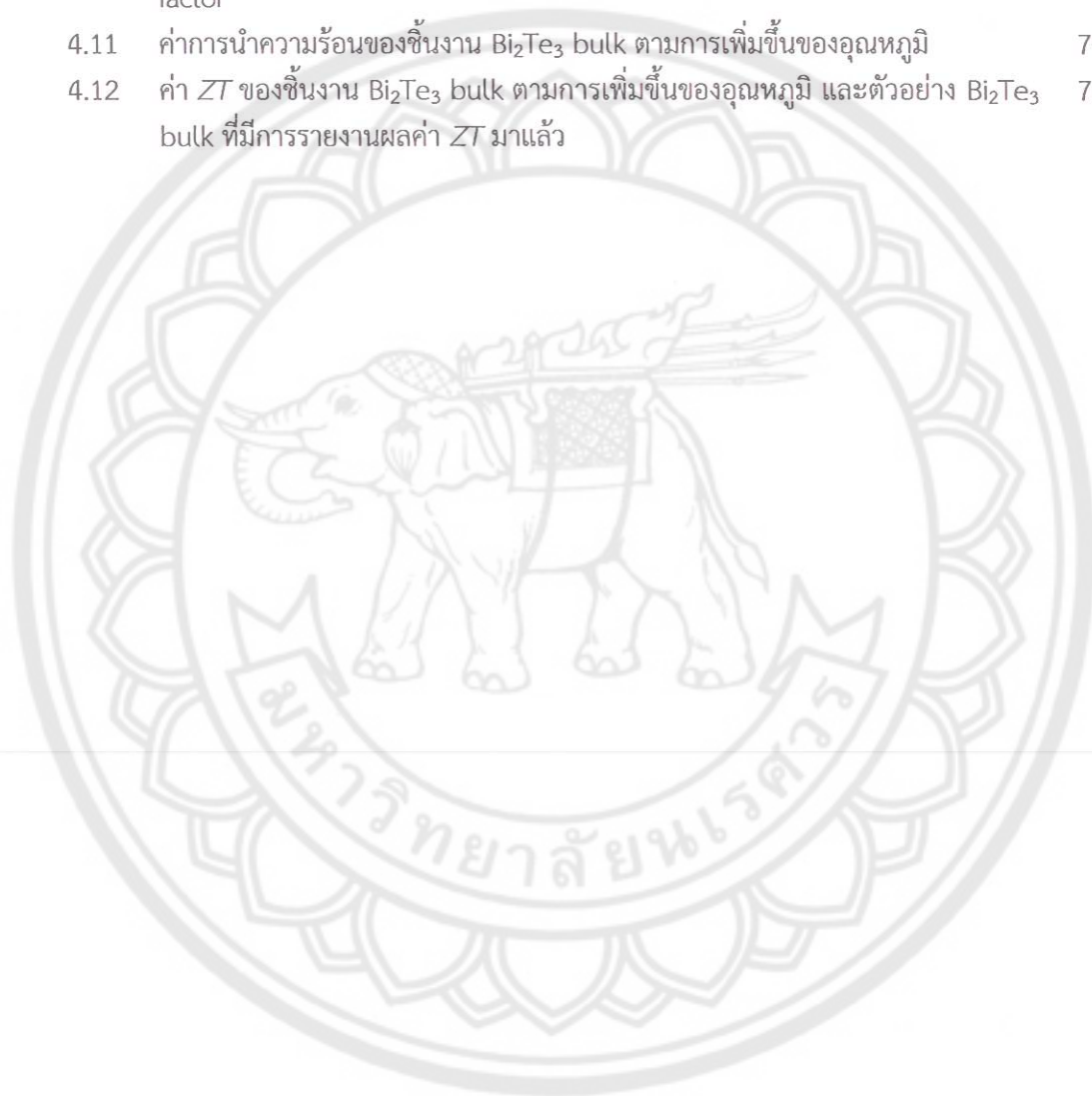
สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ธาตุ แร่ธาตุตามธรรมชาติ และสารประกอบที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ	32
4.1	ค่า lattice parameter ของผลึก Bi_2Te_3 ตามสภาวะเงื่อนไขการทดลอง	60
4.2	ค่า lattice parameter ความหนาแน่นทางทฤษฎี ความหนาแน่นจากการทดลอง และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่ได้จากการอัดร้อน	62
4.3	ผลการคำนวณค่าแฟกเตอร์การจัดเรียงตัว (ค่า f) ในระนาบ (001)	63
4.4	ค่าการกระจายตัวของธาตุเคมีบนผิวหน้าชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk เทียบกับค่ามาตรฐานของ Bi_2Te_3 ในฐานข้อมูล JCPDS	67
4.5	เปรียบเทียบการใช้พลังงานในการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ตามสภาวะเงื่อนไขการทดลอง	73
ตารางภาคผนวก		หน้า
ข	ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM constants, $L\lambda$) ที่ 200 kV สำหรับการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SAED pattern)	89

รูปที่	ฉ	หน้า
2.25	ความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงสถานะของสสาร ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว แก๊ส และ พลาสมา กับค่าเอนทัลปีของระบบ (enthalpy of system)	27
2.26	ตัวอย่างชนิดของพลาสมาที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นของ จำนวนอนุภาคประจุ	28
2.27	แผนภาพเปรียบเทียบความดันและอุณหภูมิของแต่ละเทคนิคในการสังเคราะห์สาร	30
2.28	แผนภาพ Cober microwave system สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไนไตรด์	30
2.29	แผนภาพของ (a) อุปกรณ์สำหรับการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยพลาสมาโดยใช้ ไมโครเวฟพลาสมา และ (b) โครงสร้างของหัวฉีดพลาสมา	32
2.30	เปลวพลาสมาที่เกิดขึ้นสำหรับการทำความสะอาดพื้นผิวชิ้นงาน	33
2.31	ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ MgO ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีเปลวไฟของ ไมโครเวฟพลาสมาจากแก๊สออกซิเจน รูปแทรกแสดงการปล่อยแสงสีเขียวหลังจาก เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์	33
2.32	แผนภาพไดอะแกรมของระบบไมโครเวฟพลาสมา	34
2.33	โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 โดยอะตอมสีน้ำเงินแสดงตำแหน่งของธาตุ Bi และสีชมพู แสดงตำแหน่งของ Te ในโครงสร้างผลึก	36
2.34	โครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะโครงสร้างของผลึกเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z แต่ละ ชั้นมี 5 อะตอม และพันธะของแต่ละชั้นเป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์	36
2.35	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Te ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ Bi_2Te_3	37
2.36	ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Te ต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางความร้อนของ Bi_2Te_3	37
2.37	รูป TEM ของท่อขนาดนาโนเมตรของ Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล	38
2.38	รูป FESEM ของแผ่นนาโนของ Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล	39
2.39	ภาพตัดขวางของฟิล์ม Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค pulsed laser deposition	40
3.1	ไดอะแกรมของอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา	41
3.2	อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาที่สร้างขึ้นและใช้ในงานวิจัย	42
3.3	อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาระหว่างการสังเคราะห์ Bi_2Te_3	43
3.4	ไดอะแกรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)	44
3.5	ตัวอย่างของ (ก) XRD holder และ (ข) เครื่อง Bruker AXS: D8 ADVANCE	45
3.6	ส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	46
3.7	(ก) Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL และ (ข) Hitachi รุ่น S2600H	47
3.8	ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	48
3.9	TEM รุ่น JSM-2010 ของบริษัท JEOL ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน สถานบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่	49
3.10	เครื่อง Raman spectroscopy ของบริษัท Horiba Jobin Yvon, รุ่น T6400JY	50

รูปที่	หน้า
3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงผ่านเข้า (I_0) และผ่านออก (I) ของตัวอย่าง	51
3.12 เครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer, Lambda 19 Perkin Elmer	53
3.13 เครื่องอัดร้อน (hot pressing)	54
3.14 (ก) แม่แบบแกรไฟต์ขนาดต่างๆ (ข) ชิ้นงานที่ผ่านการอัดร้อนที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm	54
3.15 ไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 สำหรับใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม	55
3.16 เครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ULVAC ZEM-1 บริษัท ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น	56
3.17 ไดอะแกรมส่วนประกอบของเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น	57
4.1 รูปแบบ XRD ของผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมาที่กำลังคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาที่แตกต่างกัน (a) 450 W, 60 นาที (b) 600 W, 30 นาที และ (c) 900 W, 20 นาที	59
4.2 รูปแบบ XRD ของ Bi_2Te_3 ที่สภาวะเงื่อนไข 900 W, 20 นาที (a) ชิ้นงาน Bi_2Te_3 หลังจากผ่านการอัดร้อน (hot-pressing) (b) ผงผลึก Bi_2Te_3 และ (c) ฐานข้อมูล Bi_2Te_3 (JCPDS # 15-0863)	61
4.3 Raman spectra ของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไมโครเวฟที่กำลังคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาที่แตกต่างกัน (a) 450 W, 60 นาที (b) 600 W, 30 นาที และ (c) 900 W, 20 นาที	64
4.4 รูป SEM ของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไมโครเวฟที่กำลังคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาที่แตกต่างกัน (a และ b) 450 W, 60 นาที (c และ d) 600 W, 30 นาที และ (e และ f) 900 W, 20 นาที	65
4.5 รูป SEM ของผิวหน้าชิ้นงานที่ตั้งฉากกับทิศการอัดร้อน	66
4.6 รูป TEM และ HRTEM ของผงผลึก Bi_2Te_3 ภายใต้สภาวะเงื่อนไขการทดลองดังนี้ (a) 450 W, 60 นาที (b และ c) 600 W, 30 นาที และ (d) 900 W, 20 นาที สำหรับ (e) รูปแบบ SAED และ (f) รูปการจำลองรูปแบบ SAED ด้วยโปรแกรม CaRline Crystallography 3.1 ของผงผลึก Bi_2Te_3 Bi_2Te_3 ภายใต้สภาวะเงื่อนไขการทดลอง 900 W, 20 นาที	68
4.7 โครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z	69
4.8 ค่าการดูดกลืนแสงของผงผลึก Bi_2Te_3 (a) 450 W, 60 นาที (b) 600 W, 30 นาที และ (c) 900 W, 20 นาที ในช่วงความยาวคลื่น 200–1500 nm	71
4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก Bi_2Te_3	72

รูปที่		หน้า
4.10	สมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk (900 W, 20 นาที) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (a) ค่าสภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และ (c) power factor	74
4.11	ค่าการนำความร้อนของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	74
4.12	ค่า ZT ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และตัวอย่าง Bi_2Te_3 bulk ที่มีการรายงานผลค่า ZT มาแล้ว	75



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัจจุบันพลังงานนับเป็นปัญหาใหญ่ในประเทศ นับวันจะมีผลกระทบต่อการพัฒนาของประเทศไทยมากขึ้น เพราะเชื้อเพลิงต่างๆ ที่นำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น จะมีปริมาณน้อยลงทุกทีและคงหมดไปในอนาคต นอกจากนี้ราคาของเชื้อเพลิงดังกล่าวยังมีความผันผวนไปในแนวทางที่สูงขึ้นตามสถานการณ์ทางเศรษฐกิจและการเมืองของโลก แหล่งพลังงานดังกล่าวนี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองและเป็นต้นเหตุก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม และถึงแม้ว่าจะมีการผลิตไฟฟ้าด้วยพลังน้ำซึ่งเป็นพลังงานหมุนเวียนก็ตามแต่ก็มีสัดส่วนที่น้อยมาก รวมทั้งแหล่งน้ำที่สามารถพัฒนาเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้ายังมีน้อยลง ถือว่าความมั่นคงทางพลังงานมีความสำคัญอย่างยิ่งในการนำพาประเทศไปสู่ความเจริญก้าวหน้า ดังนั้นจึงมีความพยายามที่คิดค้นแหล่งพลังงานใหม่ๆ ที่ประหยัด และไม่มีวันหมดสิ้น ซึ่งบางชนิดก็นำมาใช้บ้างแล้ว เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานเคมีจากไฮโดรเจน พลังงานชีวมวล และยังมีพลังงานที่ได้จากวัสดุพลังงานชนิดหนึ่งๆ ที่เรียกว่า “วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก” (thermoelectric materials, TE)

การวิจัยด้านวัสดุพลังงาน (Energy of materials) จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในปัจจุบันและในอนาคต เช่นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง พร้อมทั้งสามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นได้อีกด้วยภายในวัสดุชนิดเดียวกันนี้ โดยปรากฏการณ์ทั้งสองนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น ซึ่งเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานไฟฟ้าที่สะอาด ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาให้วัสดุชนิดนี้สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วยการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีคุณสมบัติที่ดีคือมีค่า dimensionless figure of merit (ZT) ที่สูง โดยการปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของวัสดุ เช่นวัสดุต้องมีสมบัติการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficients) ที่มีค่าสูง รวมถึงการนำความร้อน (thermal conductivity) ภายในวัสดุที่มีค่าต่ำเป็นต้น [1-3] งานวิจัยในปัจจุบันมุ่งเน้นไปที่สังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร เช่น ฟิล์มบาง อนุภาคที่มีขนาดนาโนเมตร เนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็กมากๆ ในระดับนาโนเมตรนี้มีสมบัติบางประการที่ดีและแตกต่างจากวัสดุขนาดใหญ่ (bulk materials) และบางงานวิจัยมุ่งเน้นการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดใหญ่ชนิดใหม่ๆ ที่มีการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้นด้วยเทคนิคต่างๆ [4]

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวางเป็นอย่างมากในปัจจุบัน นำมาประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric device) ในช่วงอุณหภูมิใช้งาน 200-400 K และค่า ZT ของบิสมัทเทลลูไรด์มีค่าสูงสุดประมาณ 1 และเป็นที่ยอมรับกันว่าวัสดุที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร แสดงค่า ZT ที่สูงกว่า Bulk ดังนั้นกลุ่มนักวิจัยจึงมีความสนใจที่จะใช้ระบบไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma) ที่มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ใช้เวลาในการสังเคราะห์สั้น และเห็นว่ามีเหมาะสมที่สุดที่ใช้สังเคราะห์ Bi_2Te_3 โดยวิธีไมโครเวฟพลาสมา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) สร้างและประดิษฐ์อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา จากเตาไมโครเวฟที่มีความถี่ 2.45 GHz เพื่อใช้ในการสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์
- 2) สังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์ที่มีความบริสุทธิ์ โดยใช้วิธีไมโครเวฟพลาสมา จากนั้นทำการวิเคราะห์เฟส หาลักษณะจำเพาะ สมบัติการดูดกลืนแสงและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง
- 3) เผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการต่างประเทศ และในการประชุมทางวิชาการต่างๆ
- 4) นำองค์ความรู้ที่ได้จากการวิจัยมาพัฒนาต่อยอด เพื่อสามารถนำไปสู่การใช้งานได้จริง และมีความสอดคล้องกับปรัชญาเศรษฐกิจพอเพียง

1.3 ขอบเขตการทำการวิจัย

- 1) สร้างและประดิษฐ์อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา จากเตาไมโครเวฟที่มีขายทั่วไปตามท้องตลาด ที่กำลังคลื่นไมโครเวฟสูงสุด 1000 W และ ความถี่ 2.45 GHz
- 2) ทำการสังเคราะห์บิสมัทเทลลูไรด์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงขนาดเล็กของบิสมัท (Bi) และเทลลูเรียม (Te)
- 3) สภาวะเงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อทำให้ได้บิสมัทเทลลูไรด์ที่บริสุทธิ์ กำหนดตัวแปรไว้ 2 ตัวแปร คือ กำลังคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยใช้ปริมาณสารตั้งต้นที่มีน้ำหนักเท่ากันทุกการทดลอง

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

- 1) สามารถสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ด้วยอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาที่มีโครงสร้างขนาดนาโนหรือไมโครเมตร เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก รวมถึงสามารถผลิตใช้ในประเทศและเพื่อการส่งออกได้
- 2) สามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติในต่างประเทศด้วย เป็นการยกระดับทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี อุตสาหกรรม และการศึกษาของประเทศให้ทัดเทียมกับนานาชาติ
- 3) การพัฒนาเทคนิคการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและวัสดุอื่นๆ เพื่อเป็นองค์ความรู้ของประเทศไทย ลดการนำเข้าจากต่างประเทศ นอกจากนี้ยังเป็นประโยชน์กับอุตสาหกรรมพลังงานทดแทนเป็นอย่างมาก

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

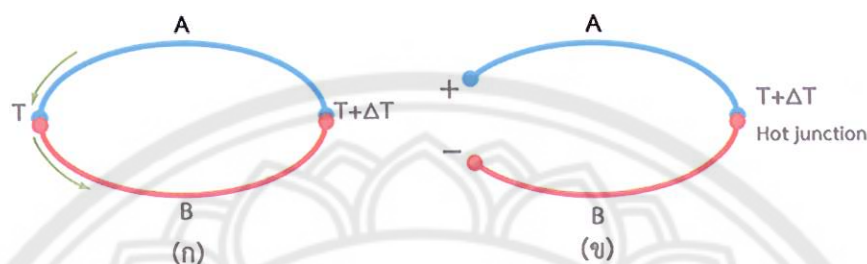
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials: TE) เป็นวัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) หรือสามารถผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นได้ โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ผ่านปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกอันหนึ่งที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยความร้อนที่ใช้สามารถใช้ความร้อนเหลือทิ้ง (waste heat) จากกระบวนการต่างๆ ได้ ซึ่งขบวนการผันไฟฟ้าจากความร้อนนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น ไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่คาดว่าจะใช้ในอนาคตอันใกล้นี้ มีการทำงานที่เงียบเนื่องจากไม่มีอุปกรณ์ส่วนใดเคลื่อนที่ระหว่างการทำงานยิ่งกว่านั้นยังเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สะอาดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยการใช้สิ่งประดิษฐ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปราศจากมลพิษ อีกด้านหนึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สามารถทำความเย็น (Refrigeration) และปั๊มความร้อน (Heat pump) ได้โดยไม่ทำลายธรรมชาติ เพราะไม่มีการใช้สารทำความเย็นในกระบวนการสามารถนำมาผลิตตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริกหรือตู้เย็นพกพา มาประกอบเข้ากับระบบระบายความร้อนสำหรับซีพียูคอมพิวเตอร์ และเครื่องปรับอากาศเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น นอกจากการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกด้านความเย็นแล้วยังมีการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการผลิตความร้อนด้วยเช่นกัน ตัวอย่างเช่นเครื่องฟักไข่ (Egg incubator) และเครื่องทำน้ำอุ่น เป็นต้น เห็นได้ว่าข้อดีของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกคือ น้ำหนักเบา มีขนาดเล็ก และทำงานเงียบ เพราะไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนไหวยตลอดการทำงาน

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ. 1821 โทมัส โจแฮนด์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบว่า “เมื่อให้ความร้อนหรือมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของวัสดุตัวนำสองชนิด แล้วทำให้เกิดไฟฟ้าไหลในวงจรปิด” ซึ่งปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค” (Seebeck effect) [1] แสดงดังรูปที่ 2.1 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับความสัมพันธ์ของความต่างศักย์ซีเบค ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานสำหรับการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า ปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมันถูกทำให้เปลี่ยนแปลงตามผลต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสอง (A และ B) โดยที่ปลายรอยต่อคือที่ วัสดุตัวนำ A และวัสดุตัวนำ B มีอุณหภูมิแตกต่างกันมาก ก็ส่งผลให้มีปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมากขึ้นตามไปด้วย อันเนื่องมาจากว่าความแตกต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อนั้นทำให้พาหะอิสระหรือประจุ (free carrier) บริเวณปลายด้านร้อน (hot junction) มีพลังงานจลน์สูงขึ้นและมากกว่ารอยต่อด้านเย็น (col junction) ทำให้เกิดการแพร่หรือเคลื่อนที่ไปทางรอยต่อด้านเย็น จนถึงจุดอ้อมตัวจุดหนึ่งของพาหะอิสระแล้วทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force: e.m.f) ซึ่งมีทิศการไหลตรงข้ามกับการไหลของพาหะอิสระ ถ้าเปิดปลายจุด

รอยต่อด้านหนึ่งออกดังรูปที่ 2.1 (ข) ส่งผลให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ปลายด้านเปิด เรียกความต่างศักย์วงจรเปิดหรือแรงเคลื่อนไฟฟ้านี้ว่า “ความต่างศักย์ซีเบค” (Seebeck voltage)



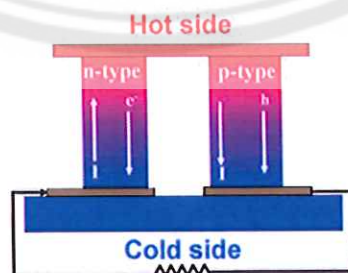
รูปที่ 2.1 (ก) วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของความสัมพันธ์ความต่างศักย์ซีเบค (ข) ความต่างศักย์วงจรเปิดของความต่างศักย์ซีเบค [1]

สมการปรากฏการณ์ซีเบคสามารถเขียนในรูปของความต่างศักย์และความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ตามสมการที่ 2.1

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

เมื่อ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 ΔV = ความต่างศักย์ไฟฟ้า, V
 ΔT = ความแตกต่างของอุณหภูมิด้านร้อนและด้านเย็น, K

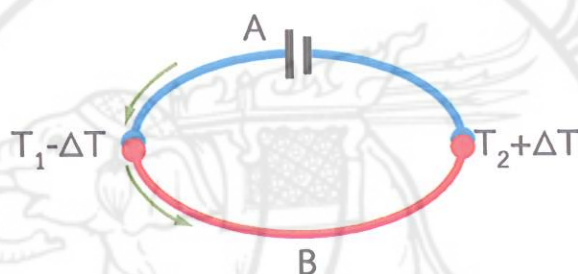
วัสดุตัวนำหรือโลหะตัวนำที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ แสดงว่าวัสดุนั้นมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าได้ทั้งบวกและลบตามคุณสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่นถ้าวัสดุมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นลบ แต่ถ้าวัสดุมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวก รูปที่ 2.2 แสดงการใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์ซีเบคผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อน (thermoelectric power generation) จากเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)



รูปที่ 2.2 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า [5]

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

หลังจากที่ โทมัส โจแฮนด์ ซีเบค ได้ค้นพบปรากฏการณ์ซีเบค ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ยีน เพลทีเยอร์ชาร์ลอส อะธานาส (Jean Charle Athanase Peltier) ได้ค้นพบว่า “เมื่อมีกระแสไหลผ่านวัสดุตัวนำสองชนิดที่ต่อกันแล้วทำให้มีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแส” ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)” [1] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายภายนอกไหลผ่านเข้าไปในวงจรผ่านวัสดุตัวนำ A และ B ทำให้จุดต่อวงจร $T_2 + \Delta T$ มีอุณหภูมิสูงขึ้น และ $T_1 - \Delta T$ มีอุณหภูมิต่ำลง เนื่องจากการไหลของพาหะอิสระตามการเหนี่ยวนำของกระแสไฟฟ้าที่ป้อนให้กับวงจร



รูปที่ 2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ [1]

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์ที่ควบคู่ไปกับปรากฏการณ์ซีเบค ซึ่งสามารถอธิบายโดยอาศัยความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังสมการที่ 2.2

$$\Pi = ST \quad (2.2)$$

เมื่อ Π = สัมประสิทธิ์เพลทีเยอร์ (Peltier coefficient), V
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 T = อุณหภูมิ, K

การใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์เพลทีเยอร์นั้น สามารถนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตู้เย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้ากระแสตรง (Thermoelectric refrigeration) หรือปั๊มความร้อน (Heat pump) ได้โดยอาศัยการขับเคลื่อนจากการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล ดังนั้นอัตราการคายความร้อนทิ้งที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด คำนวณได้จาก

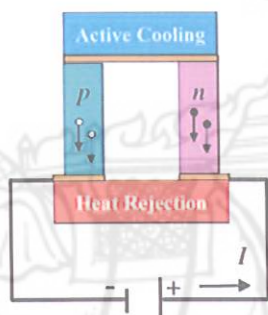
$$Q_p = SIT \quad (2.3)$$

เมื่อ Q_p = อัตราการคายความร้อนทิ้งที่รอยต่อ, W
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K

I = กระแสไฟฟ้าที่ผ่านรอยต่อของวัสดุตัวนำ, A

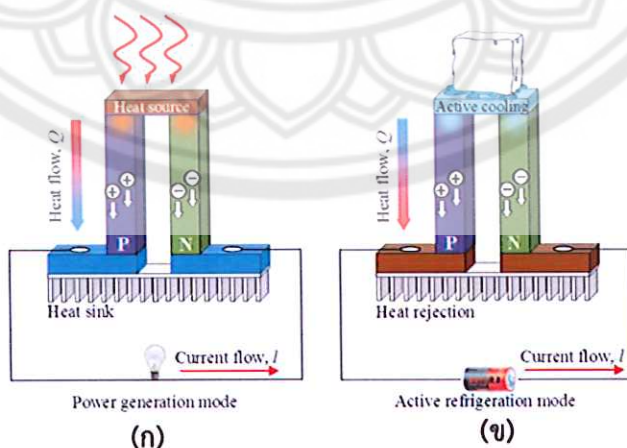
T = อุณหภูมิ, K

โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เลือกมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีอยู่สองชนิดคือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดพีและชนิดเอ็น เพื่อให้เกิดความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์เพลทีเยอร์ โดยลักษณะการต่อกันเหมือนกับเทอร์โมอิเล็กทริกแบบผลิตกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.4 เพื่อดูดกลืนความร้อนหรือสร้างความร้อนขึ้นในด้านหนึ่ง และนำความร้อนที่ได้ไปคายทิ้งอีกด้านหนึ่ง โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละด้านขึ้นอยู่กับทิศทางไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายกับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



รูปที่ 2.4 โดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน [2]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วยปรากฏการณ์ซีเบคโดยผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า และปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ที่ผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นดังแสดงในรูปที่ 2.5 โดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วยวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีและเอ็นมาต่อกันแบบอนุกรม โดยรูป 2.5(ก) แสดงการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อน และรูป 2.5(ข) แสดงการทำงานแบบทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน



รูปที่ 2.5 (ก) โดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบผลิตกระแสไฟฟ้า และ (ข) แบบทำความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน

2.1.3 Dimensionless figure of merit (ZT)

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกแสดงด้วยค่า dimensionless figure of merit (ZT) ซึ่งเป็นค่าที่ไร้หน่วย ทำให้ง่ายในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิด ตามอุณหภูมิของการใช้งาน ค่า ZT คำนวณได้จากสมการ

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (2.4)$$

โดยที่ S = ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K

σ = ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity), $1/\Omega\cdot\text{m}$, S/m

ρ = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega\cdot\text{m}$

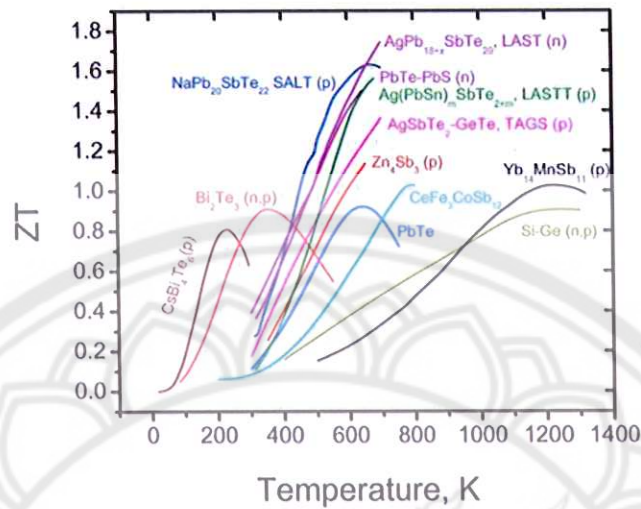
κ = ผลรวมทั้งหมดของค่าการนำความร้อน (total thermal conductivity), W/m·K

$$\text{power factor} = S^2 \sigma = \frac{S^2}{\rho} \quad (2.5)$$

ค่า power factor เป็นค่าที่แสดงสมรรถนะทางสมบัติไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก การคำนวณหา ค่า power factor สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้า หรือค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าตามสมการที่ 2.5 โดยทั่วไปแล้วค่า power factor มีค่าเหมาะสมที่สุดในช่วงแคบๆ ของวัสดุกึ่งตัวนำซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) ภายในวัสดุ วิธีหนึ่งที่ทำให้ได้ค่า ZT ที่สูงคือการเจือสารอื่นลงไปในโครงสร้างปกติหรือเรียกว่าการโด๊ป (dope) และที่มีการพิจารณามากที่สุดคือค่าความคล่องตัวของพาหะ (carriers mobility) ต้องมีค่าที่สูงเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า กล่าวโดยสรุปคือการที่วัสดุมีค่า ZT สูงๆ หรือมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงนั้น วัสดุต้องมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) วัสดุต้องมีค่าซีเบคที่สูง เพื่อเพิ่มการขนย้ายพลังงานความร้อนด้วยพาหะหรือประจุไฟฟ้าให้ได้มากที่สุด
- 2) วัสดุมีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ หรือมีการนำไฟฟ้าที่สูง เพื่อลดการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าเปลี่ยนกลับเป็นพลังงานความร้อน
- 3) วัสดุต้องมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำมากๆ เพื่อรักษาความแตกต่างของอุณหภูมิของด้านร้อนและด้านเย็นของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

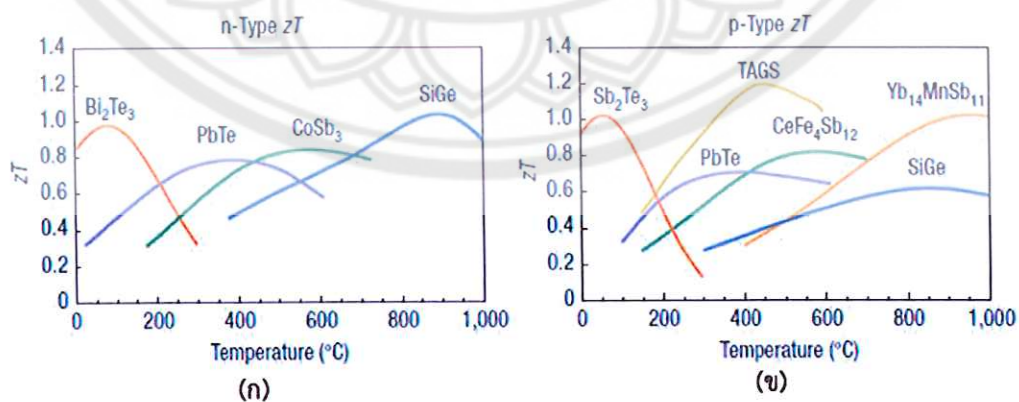
อย่างไรก็ตาม ตัวแปรทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมักเกิดขึ้นไม่พร้อมกันในวัสดุหนึ่งๆ ยกตัวอย่างเช่น โลหะและสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นทั้งสื่อนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี และในกรณีของฉนวนไฟฟ้าพบว่าไม่สามารถนำไฟฟ้าได้แต่มีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ ในปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงแสดงในรูปที่ 2.6 พบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดมีค่า ZT ที่สูงแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่เหมาะสมนั้นๆ ดังนั้นการเลือกวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานควรคำนึงถึงอุณหภูมิที่นำไปใช้งานด้วย ตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูงในช่วงของอุณหภูมิห้อง LAST LASTT SALT และ TAGS เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 600 K เป็นต้น



รูปที่ 2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ [6]

2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)

นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 และวัสดุบางชนิดยังคงมีศักยภาพในการใช้งานในปัจจุบัน เช่น Bi_2Te_3 และ Sb_2Te_3 เป็นต้น วัสดุทั้งสองชนิดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีคุณสมบัติที่ดีในช่วงของการใช้งานในอุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามแล้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีค่าการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง ขณะที่ค่าการนำความร้อนด้วยผลึกต้องมีค่าต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n-type) และ เทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (p-type) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้งานในปัจจุบันมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกันไป ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานของชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่มีประสิทธิภาพสูงนั้น การเลือกชนิดของวัสดุที่นำมาใช้งานก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบัน (n) ชนิดเอ็น (n-type) และ (p) ชนิดพี (p-type) [3]

2.1.5 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

โดยพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต้องการเพิ่มค่า ZT ให้มีค่าสูงนั้น ต้องอาศัยสมบัติต่างๆมาประกอบกันหลายส่วน เช่นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสมบูรณ์ (absolute value of the Seebeck coefficient) และค่าการนำไฟฟ้าต้องมีค่าสูง แต่ค่าการนำความร้อนของวัสดุต้องมีค่าต่ำ จากคุณสมบัติดังกล่าวมีความขัดแย้งกันทำให้มีความยากและท้าทายในการหาจุดที่เหมาะสมของแต่ละคุณสมบัติที่ส่งผลให้ได้ค่า ZT ที่สูง ซึ่งลักษณะเหล่านี้ต้องขึ้นอยู่กับวัสดุ โดยตัวแปรที่มีผลต่อการได้มาของค่า ZT ที่สูง ประกอบด้วย

1) ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงต้องมีพาหะชนิดเดียวเท่านั้นภายในวัสดุ การผสมกันของวัสดุชนิดเอ็นและพี นำไปสู่การที่ประจุที่เคลื่อนที่ไปยังด้านร้อนและด้านเย็นในเวลาเดียวกัน (bipolar effect) ซึ่งส่งผลให้ค่าความต่างศักย์ซีเบคมีค่าลดลง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถคำนวณได้จากโมเดลของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron transport) สำหรับโลหะหรือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้จากสมการที่ 2.6

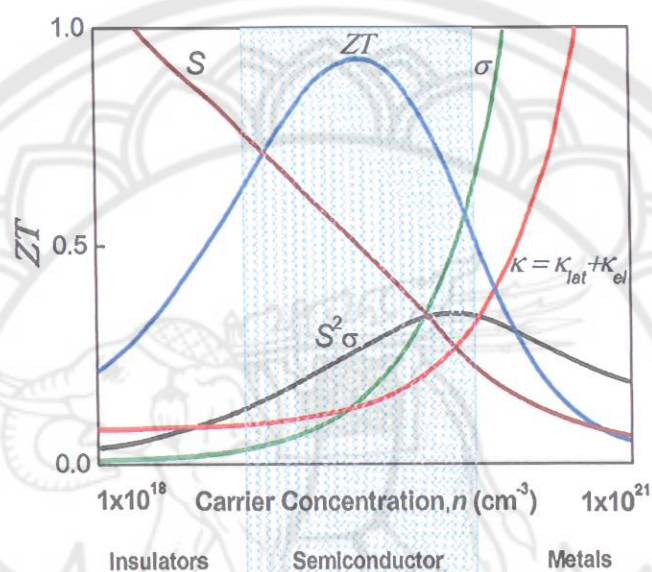
$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{\rho} = \sigma = ne\mu \quad (2.7)$$

- โดยที่ S = ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 n = ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration), carriers/cm⁻³
 K_b = Boltzman constant, 1.38062×10^{-23} J/K
 h = Plank's constant, 6.62620×10^{-34} J·s
 m^* = มวลยังผล (effective mass), kg
 e = electric charge ($1.6021756 \times 10^{-19}$ coulomb)
 T = อุณหภูมิ, K
 σ = ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity), $1/\Omega \cdot m$, S/m
 ρ = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot m$
 μ = สภาพความคล่องตัวของพาหะ (carrier mobility), m²/(V·s)

จากสมการพบว่าวัสดุฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำบางชนิดเป็นวัสดุที่มีค่าความหนาแน่นของพาหะที่ต่ำแล้วทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงตามสมการที่ 2.6 อย่างไรก็ตามการที่ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าที่น้อยก็มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงตามไปด้วย ตามสมการที่ 2.7

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้ากับค่า ZT แสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งค่าความหนาแน่นของพาหะเป็นฟังก์ชันแปรผันตรงกับค่าการนำไฟฟ้าและแปรผกผันกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยค่ายอด (peak) ZT สูง อยู่ในช่วงความหนาแน่นของพาหะตัวนำประมาณ 10^{19} - 10^{20} carriers (cm^{-3}) โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งเป็นวัสดุที่อยู่ในช่วงของโลหะและสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์การพัฒนาค่า ZT ให้มีค่าสูงที่สุดกับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าและชนิดของวัสดุ [1, 3]

2) มวลยังผล (Effective mass)

ค่ามวลยังผล (effective mass, m^*) เป็นตัวพารามิเตอร์หนึ่งที่มีความสำคัญในการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเมื่อค่ามวลยังผลมีค่าสูง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคก็มีค่าสูงตามไปด้วย แต่กลับส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำตามสมการที่ 2.6 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของสถานะมวลยังผล (Density-of-states effective mass) ที่มีความแบนเพิ่มขึ้น แถบพลังงานแคบลงสำหรับความหนาแน่นของสถานะที่มีค่าสูงที่บริเวณ Fermi surface นอกจากนี้ความเฉื่อยของพาหะสัมพันธ์กับค่ามวลยังผล ถ้าพาหะมีมวลยังผลที่สูงหรือเป็นพาหะที่มีน้ำหนักมาก ความสามารถของการเคลื่อนที่นั้นช้าลง มีความเฉื่อยมากขึ้น (slower velocities) สภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะลดลง (small mobilities) ซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ตามสมการที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างมวลยังผลกับความสามารถในการเคลื่อนที่ (mobility) นั้นมีความซับซ้อน และขึ้นอยู่กับโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) กลไกการกระเจิง (scattering mechanism) และสมบัติแอนไอโซทรอปิก (anisotropic) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในทางทฤษฎีเทอมของมวลยังผลสามารถแยกได้จากสมบัติแอนไอโซทรอปิกของโครงสร้างผลึก [3]

3) การนำความร้อนด้วยอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic thermal conductivity)

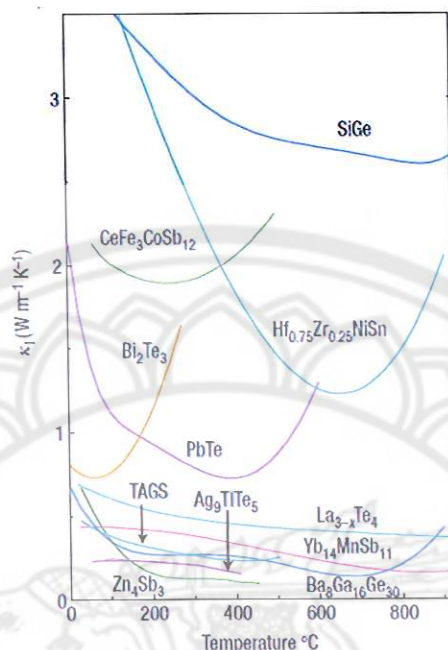
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจำเป็นต้องมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ โดยค่าการนำความร้อน (thermal conductivity, κ) ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแยกได้เป็น 2 ส่วนคือ (1) ค่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กทรอนิกส์หรือโฮล (electrons and hole transporting heat, κ_{el}) และ (2) โฟนอนที่เคลื่อนที่ผ่านแลตทิซหรือการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ดังแสดงในสมการที่ 2.8 โดยเทอมของ κ_{el} เป็นเทอมที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับค่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กทรอนิกส์ตามสมการของ Wiedemann-Franz law แสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.9

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{lat} \quad (2.8)$$

$$\kappa_{el} = L\sigma T = ne\mu LT \quad (2.9)$$

โดยที่ κ = ค่าการนำความร้อน, W/(m·K)
 κ_{el} = ค่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กทรอนิกส์, W/(m·K)
 κ_{lat} = ค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซ, W/(m·K)
 L = Lorenz factor มีค่าเท่ากับ 2.4×10^{-8} (W·Ω)/K² สำหรับอิเล็กตรอนอิสระ

ค่า Lorenz factor มีการเปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า การคำนวณค่า κ_{el} นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมากเพราะ κ_{lat} คำนวณจากความแตกต่างของ κ กับ κ_{el} ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 โดยปกติความไม่แน่นอนของค่าที่ได้จากการคำนวณของ κ_{el} เกิดขึ้นจากวัสดุมีค่าความเข้มของพาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งเป็นผลทำให้ค่า Lorenz factor มีค่าลดลงมากกว่า 20% จากค่าสำหรับอิเล็กตรอนอิสระ หรือความไม่แน่นอนของ κ_{el} เกิดจากการผสมกันของ 2 พาหะ (bipolar) คืออิเล็กตรอนและโฮลในวัสดุเดียวกัน นำไปสู่การเกิดการแข่งขันกันของ 2 พาหะในการนำความร้อนหรือปรากฏการณ์ bipolar (bipolar effect) ซึ่งเหตุการณ์ดังกล่าวไม่ได้ถูกรวมในกฎของ Wiedemann-Franz law ทำให้การคำนวณ κ_{lat} มีความไม่ถูกต้อง ผลของการนำความร้อนของ 2 พาหะ ดังตัวอย่างของสาร Bi₂Te₃ โดยค่า κ_{lat} มีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกับกับ PbTe และอื่นๆ ดังรูปที่ 2.9 นอกจากผลของ 2 พาหะที่มีกับ κ_{lat} แล้ว ยังส่งผลกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าด้วย โดยเกิดค่ายอดที่ตำแหน่งอุณหภูมิเดียวกันกับค่า κ_{lat} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปรากฏการณ์ bipolar อย่างไรก็ดีตามค่า κ_{el} ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือลดค่านี้ได้ เพราะค่า κ_{el} แปรเปลี่ยนตามค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง κ_{lat} กับอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [3]

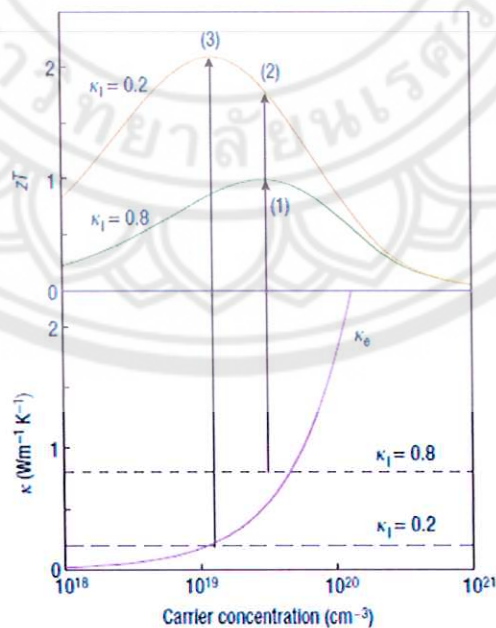
การพัฒนาให้วัสดุมีค่า ZT สูงนั้น ต้องทำให้วัสดุมีการนำไฟฟ้าที่สูงแต่มีการนำความร้อนที่ต่ำ แต่จากกฎของ Wiedemann-Franz law ได้แสดงถึงความขัดแย้งกันตามธรรมชาติของวัสดุที่ทำให้ค่า ZT สูง สำหรับค่า ZT ของวัสดุที่มีการนำไฟฟ้าที่ดีมากเช่นโลหะ หรือมีค่า κ_{lat} น้อยมาก ๆ การคำนวณค่า ZT สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.10 เมื่อเทอม $(\kappa_{lat}/\kappa_{el}) \ll 1$ (มีค่าน้อยกว่า 1 มากๆ)

$$ZT = \frac{S^2 L}{1 + \frac{\kappa_{lat}}{\kappa_{el}}} \quad (2.10)$$

4) การนำความร้อนด้วยแลตทิซ (Lattice thermal conductivity)

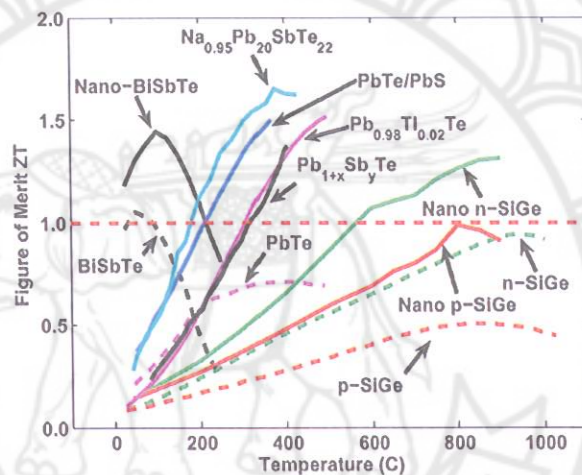
การนำความร้อนด้วยแลตทิซเป็นการนำความร้อนโดยการสั่นของอะตอมและแลตทิซ (lattice vibration) สามารถเกิดขึ้นได้กับวัสดุทุกชนิด ยกตัวอย่างเช่นกระจกแก้วเป็นวัสดุที่มีค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำมากเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นอะมอร์ฟัส (amorphous structure) วัสดุนี้มีค่าการนำความร้อนแบบการเคลื่อนที่ของพลังงานชนิดอิสระผ่านแลตทิซมากกว่าการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วผ่านโฟนอน (Phonon) เป็นผลทำให้ค่าการนำความร้อนมีค่าต่ำสุด (κ_{min}) [3, 7] โดยปกติวัสดุแก้วมีสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่ำมาก เพราะว่ามีโครงสร้างผลึกขาดแคลนอิเล็กตรอนหรือโฮลอิสระ หรือไม่มีสมบัติ “electron-crystal” (electron-crystal property) เมื่อเปรียบเทียบกับผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำ วัสดุกระจกนี้มีค่าสภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนของ

พาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำเนื่องจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่สูงและมีค่ามวลยังผลที่ต่ำเนื่องจากมีลักษณะแถบชั้นพลังงานที่กว้าง (broader bands) ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องให้ผลึกของวัสดุมีการกระเจิงโฟนอนในปริมาณที่สูง และไม่มีผลการทบทวนการนำไฟฟ้าของวัสดุ ความร้อนที่ถูกเคลื่อนที่ด้วยสเปกตรัมของโฟนอนนั้นมีความแตกต่างอย่างมากของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนเฉลี่ย (mean free path) โดยมีความยาวคลื่นตั้งแต่ที่น้อยกว่า 1 nm จนถึงมากกว่า 10 μm ทำให้การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำเป็นต้องให้มีการกระเจิงโฟนอนครอบคลุมตลอดช่วงของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนอิสระ สรุปได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษและแตกต่างจากวัสดุที่มีตามธรรมชาติ หรือเรียกว่าวัสดุที่มีคุณสมบัติแบบนั้นว่า “Phonon glass electron crystal (PGEC)” [2, 3, 7] วัสดุนิดนี้มีการแยกสมบัติออกเป็น 2 ส่วนคือ “phonon glass” และ “electron crystal” โดยวัสดุที่มีสมบัติเป็น phonon glass นั้นจำเป็นต้องมีการนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำ คล้ายกับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นอะมอร์ฟัส และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสมบัติเป็น electron crystal คือวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูง เช่น ผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำเพื่อให้ได้คุณสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ที่เหมาะสมและมีค่าที่ดีที่สุด เช่น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมคือ การเติมธาตุบางชนิดลงไปแทนที่ในตำแหน่งของธาตุเดิมโครงสร้างผลึก (site substitution) หรือเรียกว่าการทำ alloying โดยธาตุที่นำไปแทนที่ต้องมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ยังคงรักษาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนของโครงสร้างผลึกอยู่ ส่วนใหญ่แล้วธาตุที่เติมลงไปมีมวลมากกว่าธาตุเดิมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกระเจิงโฟนอนหรือรบกวนการเคลื่อนที่ของโฟนอนในโครงสร้างผลึก และปัจจุบันได้ประสบความสำเร็จการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบนพื้นฐานวัสดุ phonon-glass electron-crystal ด้วยหลากหลายวิธีด้วยกัน



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ของการลดลงของค่า κ_{lat} กับค่า ZT และ κ ตามการแปรเปลี่ยนความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า

รูปที่ 2.10 แสดงตัวอย่างการลดลงของค่า κ_{lat} ต่อค่า ZT โดยถ้าสามารถลดค่า κ_{lat} จาก $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ เป็น $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ทำให้ค่า ZT เพิ่มขึ้นจากตำแหน่งที่ 1 ($ZT=0.8$) ไปยังตำแหน่งที่ 2 ($ZT \approx 1.7$) และถ้ามีการพัฒนาวัสดุดังกล่าวด้วยการปรับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าให้มีค่าลดลง ซึ่งส่งผลทำให้ค่า κ_{lat} ลดลง และการเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์ซีเบค จนทำให้ค่า ZT เพิ่มสูงขึ้นไปยังตำแหน่งที่ 3 ส่วนใหญ่แล้วการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมุ่งที่หาวิธีการลดค่า κ_{lat} ให้มากที่สุด เนื่องจากการลดค่า κ_{lat} นั้นไม่ส่งผลกระทบต่อค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุมากนัก เมื่อเทียบกับการปรับลดค่า κ_{el} ที่มีผลมากกว่า เนื่องจากค่า κ_{el} แปรผันตามค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า เป็นไปตามกฎของ Wiedemann-Franz law (สมการที่ 2.9)



รูปที่ 2.11 ตัวอย่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน [8]

2.1.5 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี

การพัฒนาค่า ZT ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมาถือว่ามีพัฒนาแบบก้าวกระโดด เนื่องจากนักวิจัยมีความรู้ความเข้าใจในเรื่องของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก หากมองย้อนกลับไปตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 ถึง 1990 ค่า ZT ไม่ได้เพิ่มขึ้นเลยจากค่า $ZT = 0.5$ ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีขนาดนาโนเมตร (nanoscale) เป็นอนาคตของวัสดุชนิดนี้ไม่ว่าจะมีรูปร่างเป็นแบบเส้น (nanowire) แบบท่อ (nanotube) ฟิล์์มบาง (thin films) แบบแผ่น (nanoplate) แบบผงขนาดนาโนเมตร (nanopowder) ข้อดีของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาพัฒนาค่า ZT คือใช้ในการออกแบบรูปร่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดนาโนเมตรแล้วส่งผลทำให้สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มค่า ZT มีการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้ค่า ZT นั้นสูงขึ้น ผลของนาโนเทคโนโลยีต่อการเพิ่มค่า ZT มีอยู่ 2 หลักการที่สำคัญคือ [9, 10]

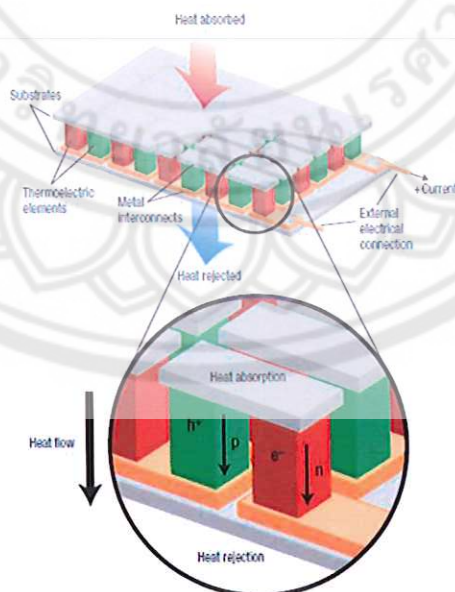
- 1) เพิ่มค่า power factor ($S^2\sigma$) หรือไม่มีการลดลงของค่า power factor แต่มีการลดลงของค่าการนำความร้อนรวม (κ) ผ่านการเกิดปรากฏการณ์กักขังอิเล็กตรอน (quantum confinement phenomena) หรือการกรองพลังงานของอิเล็กตรอน (energy filtering) ปัจจุบันเหล่านี้นำไปสู่การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและควบคุมไม่ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นกับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ

- 2) ค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (κ_{lat}) มีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงหรือสะท้อนโฟนอนบริเวณขอบเกรนของโครงสร้างนาโนเมตร (nanpscale structure) ทำให้มีการเคลื่อนที่ได้น้อยลง แต่ขอบเกรนของโครงสร้างนาโนเมตรไม่มีผลต่อการการกระเจิงหรือสะท้อนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากนัก

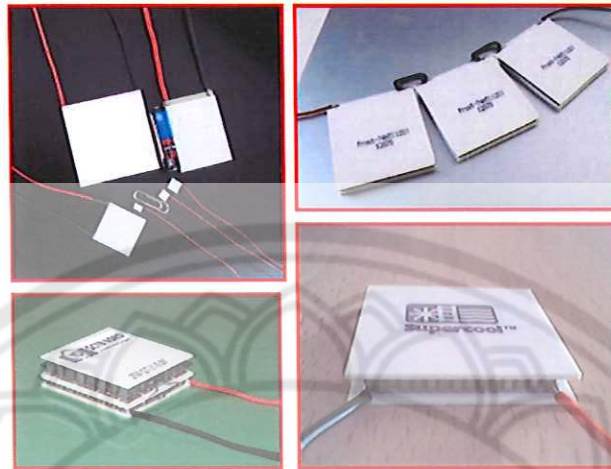
รูปที่ 2.11 แสดงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรสามารถเพิ่มค่า ZT ได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับขนาดที่ไม่ใช่ขนาดนาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดเล็กมากๆ หรือขนาดนาโนเมตรนั้น ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูงและมีค่าใช้จ่ายที่สูงตามไปด้วย ทำให้มีต้นทุนการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสูงตามไปด้วย นำไปสู่ราคาของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สูงและไม่สามารถแข่งขันได้ในท้องตลาด

2.1.6 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)

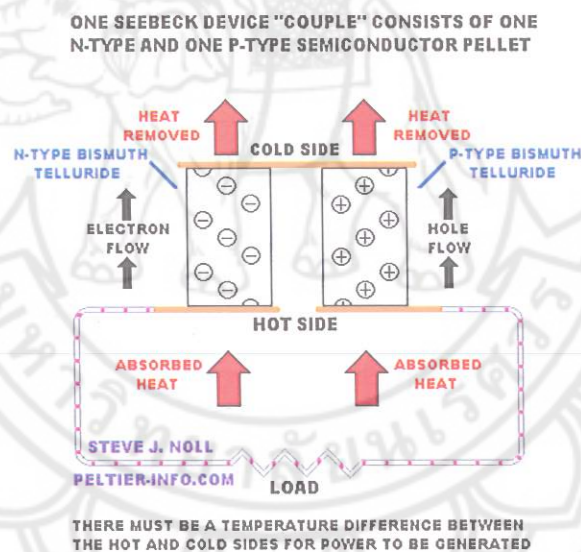
เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือชนิดเอ็นและชนิดพี โดยนำวัสดุทั้ง 2 ชนิด มาต่อกันแบบอนุกรมเป็นคู่ๆ สลับกัน และมีขั้วไฟฟ้าโลหะเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน แต่ละคู่ที่ต่อกันมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าตั้งแต่ตัวแรกถึงตัวสุดท้าย ที่ด้านบนและด้านล่างของโลหะเชื่อมต่อถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิก เมื่อนำมาต่อเข้ากับโหลด (Load) หากมีกระแสไฟฟ้าไหลก็ทำให้ครบวงจรพอดี ปริมาณความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลผลิตได้จากความต่างของอุณหภูมิระหว่างแผ่นด้านบน (ดูดกลืนความร้อน) และด้านล่าง (คายความร้อน) ขึ้นอยู่กับจำนวนคู่ของเอ็น-พี ในโมดูลนั้น ดังแสดงในรูป 2.12 และ 2.13



รูปที่ 2.12 โดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า [3]



รูปที่ 2.13 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า

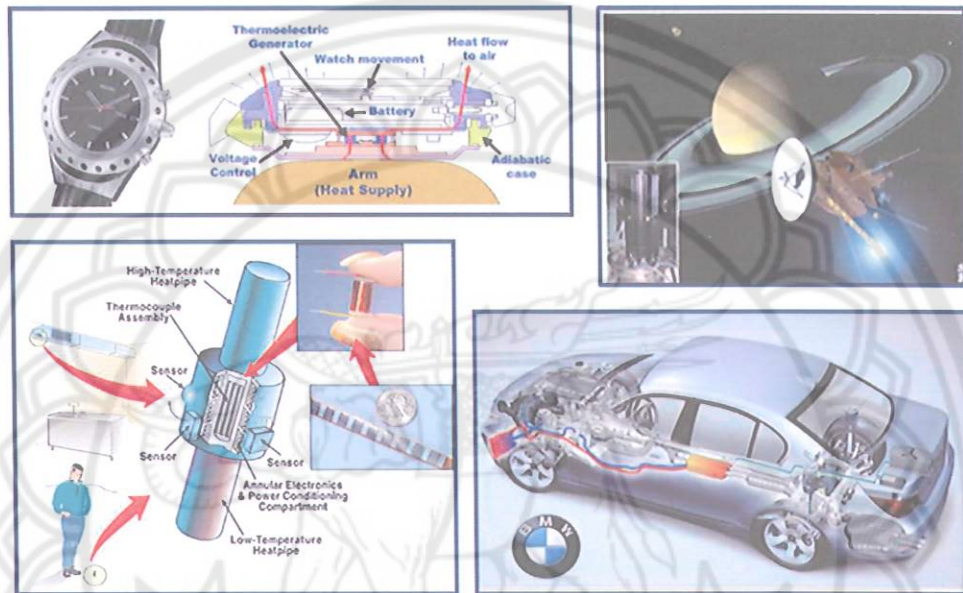


รูปที่ 2.14 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า
ที่มา: <http://www.peltier-info.com/photos.html>

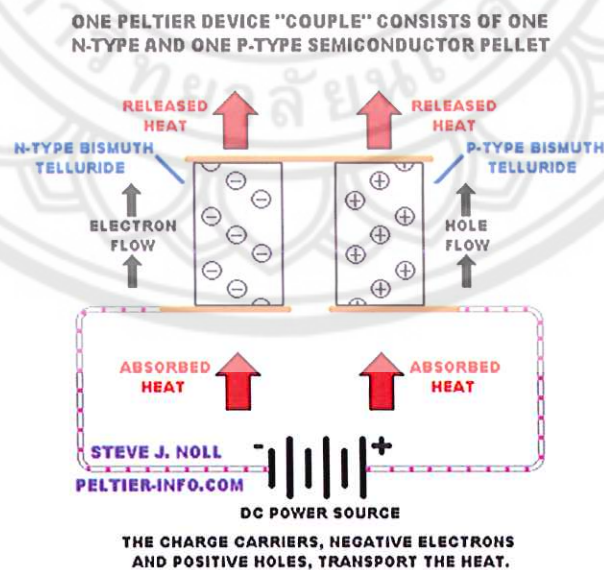
การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบ่งออกเป็น 2 แบบดังนี้

1) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า การประยุกต์ใช้งานเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าใช้หลักการของปรากฏการณ์ซีเบคของการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือการผันความร้อนที่ถ่ายโอนจากด้านร้อนสู่ด้านเย็นเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยนำเทอร์โมอิเล็กทริกมาเชื่อมต่อเข้ากับแหล่งความร้อนหรือแหล่งความร้อนเหลือทิ้ง เมื่อเทอร์โมอิเล็กทริกด้านร้อนมีอุณหภูมิสูงขึ้น ในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็น และในส่วนของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี โฮลอิสระเสมือนเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็นเช่นเดียวกัน จนทำให้เกิด

กระแสไฟฟ้าจากการถ่ายโอนของประจุระหว่างขั้วทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และ 2.14 การใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในปัจจุบันเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้านั้นมีหลากหลายดังรูปที่ 2.15 เช่นการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนทิ้งจากท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าเก็บไว้ในแบตเตอรี่นาฬิกา และอื่นๆ



รูปที่ 2.15 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.16 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน
ที่มา: <http://www.peltier-info.com/photos.html>

2) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน การประยุกต์ใช้งานเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อนนั้นใช้หลักการของปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล โดยกระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไปมีผลทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุชนิดเอ็นเคลื่อนที่สวนทางกับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า และในทางกลับกันโฮลในวัสดุชนิดพีถูกเหนี่ยวนำให้เคลื่อนที่ตามกระแสไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลนั้นมีการนำความร้อนมาด้วยจนทำให้เกิดด้านหนึ่งร้อนและด้านหนึ่งเย็น ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และ 2.16 การใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อทำความเย็นและปั๊มความร้อนนั้นมีหลายอย่างด้วยกันเช่น การประยุกต์ใช้กับตู้เย็นแบบพกพา อุปกรณ์ช่วยระบายความร้อนในคอมพิวเตอร์ เครื่องปรับอากาศแบบพกพาที่ใช้พลังงานไฟฟ้าจากแบตเตอรี่หรือต่อเข้ากับสาย USB หรือใช้กับไฟฟ้ากระแสตรงทั่วไป เครื่องทำความเย็นสำหรับเก็บยา วัคซีนหรือตัวอย่างต่างๆ ที่ต้องเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีความสะดวกในการเคลื่อนย้ายหรือพกพาเนื่องจากมีขนาดเล็กดังแสดงในรูปที่ 2.17 และในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ทำความร้อนและความเย็นเพื่อปรับอุณหภูมิภายในบ้านโดยมีการใช้งานร่วมกับเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น



รูปที่ 2.17 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน

2.1.7 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency)

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบไปด้วยวัสดุ 2 ชนิด ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น คือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นและพี การคำนวณหาค่า ZT โดยไม่คำนึงถึงค่าความต้านทานที่รอยต่อของวัสดุทั้งสองกับโลหะที่ใช้เชื่อมต่อ และผลจากการแผ่รังสีความร้อนที่เกิดขึ้นนั้น สามารถคำนวณบนพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังสมการที่ 2.11

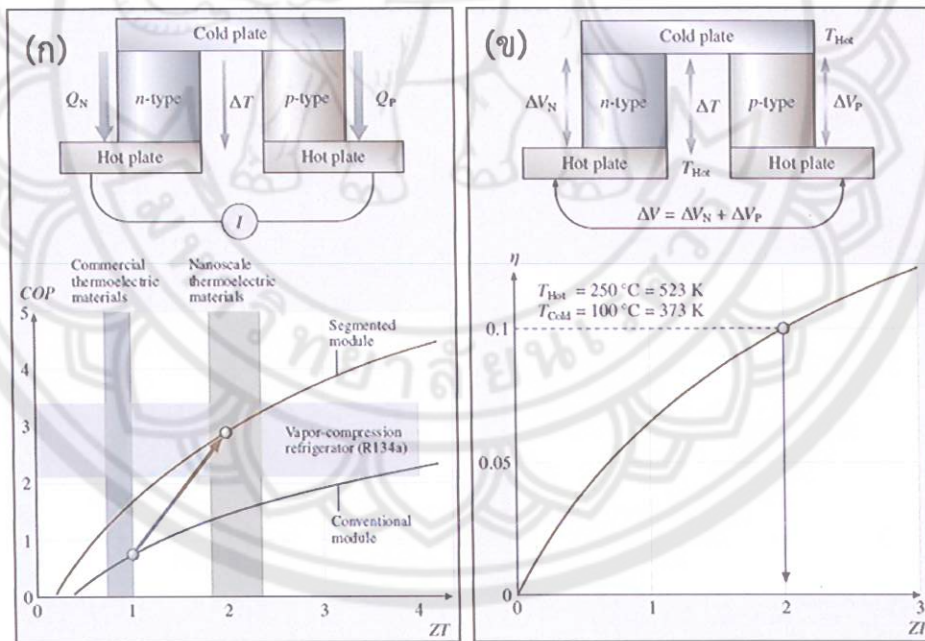
$$ZT = \frac{(S_p - S_n)^2 T}{(\rho_p \kappa_p)^{1/2} + ((\rho_n \kappa_n)^{1/2})} \quad (2.11)$$

โดยที่ S_p และ S_n = ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, V/K
 ρ_p และ ρ_n = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, $\Omega \cdot m$
 κ_p และ κ_n = ค่าการนำความร้อนของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, W/(m·K)

ค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะ (Coefficient of Performance, COP) ของระบบทำความเย็น และประสิทธิภาพของระบบผลิตไฟฟ้า (efficiency, η) ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.11 และค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะทำความเย็นคำนวณได้จาก สมการที่ 2.12 และรูปที่ 2.18(ก) ดังนี้

$$COP_{max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT} - (T_H / T_C)}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \tag{2.11}$$

โดยที่ T_C และ T_H คือ อุณหภูมิด้านเย็นและด้านร้อน ตามลำดับ, K



รูปที่ 2.18 (ก) การหาค่า COP และค่า COP เปรียบเทียบกับระบบทำความเย็นแบบอัดไอ (ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และ ความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT [10]

ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตกระแสไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ (W) หารด้วยอัตราการถ่ายเทความร้อนสุทธิ (Q_H) ที่ผนังด้านร้อน โดยค่า Q_H มีค่าเป็นบวกเนื่องจากการถ่ายเทความร้อนจากแหล่งพลังงานความร้อนไปที่เครื่องถ่ายเทความร้อน

(heat sink) ดังแสดงในสมการที่ 2.12 และรูปที่ 2.18(ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT จากสมการที่ 2.12 พบว่าค่า η เป็นฟังก์ชันกับค่า $(1+ZT_M)^{1/2}$ และค่า η มีค่าเข้าใกล้กับค่าประสิทธิภาพของวัฏจักรคาร์โนท์ เมื่อค่า ZT มีค่าเป็นอนันต์ (infinity)

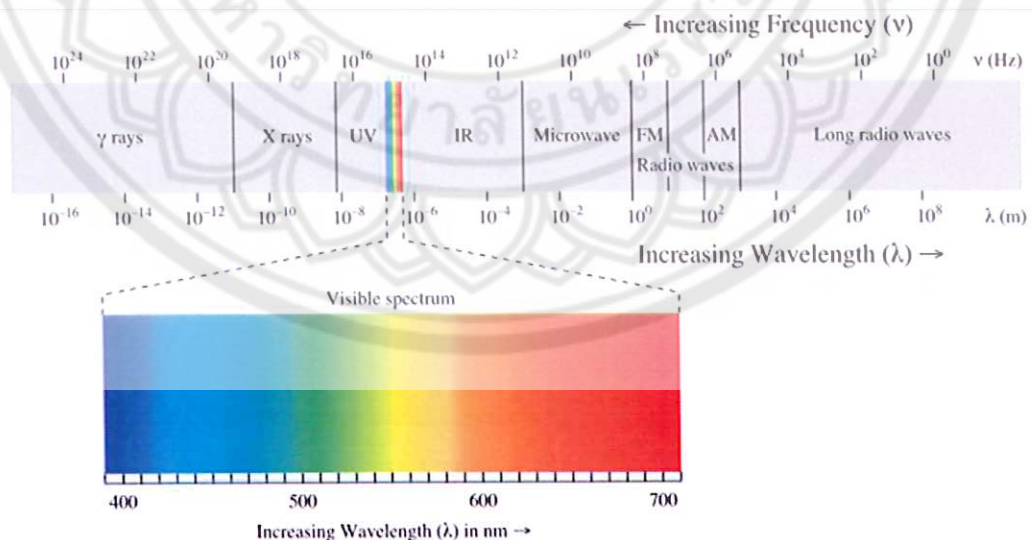
$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + (T_C / T_H)} \right) \quad (2.12)$$

โดยที่ T_C และ T_H = อุณหภูมิด้านเย็นและด้านร้อน ตามลำดับ, K
 T_M = อุณหภูมิเฉลี่ย, K

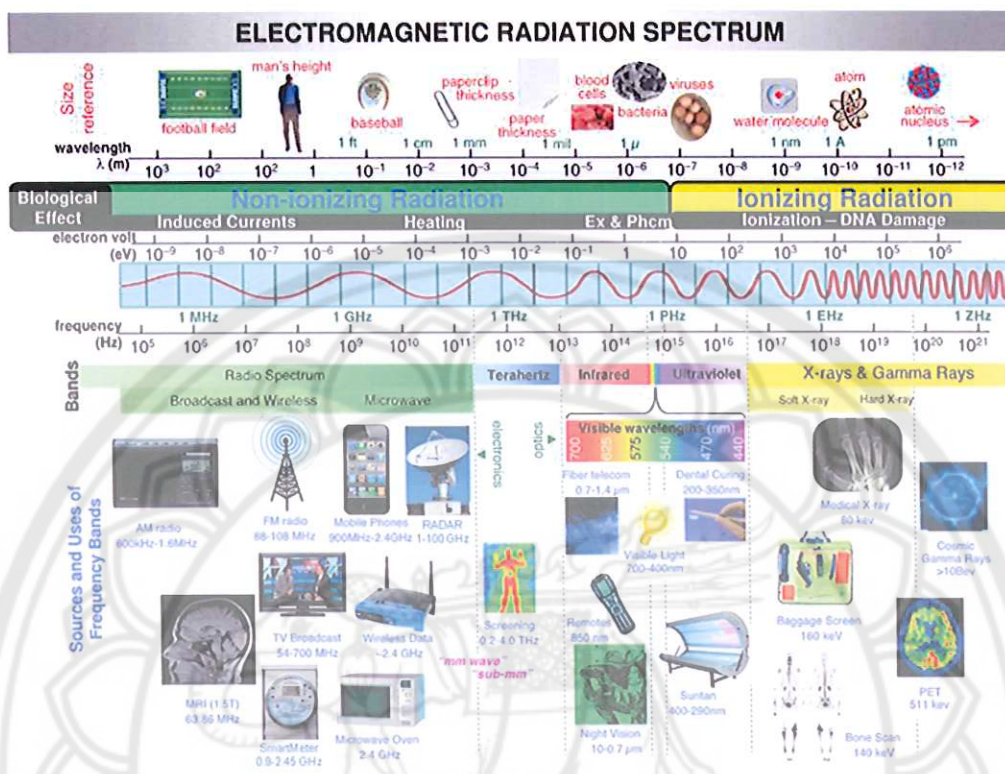
2.2 ระบบไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma System)

2.2.1 ไมโครเวฟ (Microwave)

ไมโครเวฟ (microwave) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) หรือเป็นคลื่นความถี่วิทยุชนิดหนึ่งที่มีความถี่สูงระหว่าง 0.3 GHz–300 GHz (ความยาวคลื่นไมโครเวฟอยู่ในช่วง 100 cm–0.1 cm) ดังนั้นคลื่นชนิดนี้จึงได้ชื่อว่าไมโครเวฟ ซึ่งแปลว่าคลื่นสั้นมาก สำหรับการใช้นั้นส่วนมากนิยมใช้ความถี่ระหว่าง 1 GHz–60 GHz เพราะเป็นย่านความถี่ที่สามารถผลิตขึ้นได้ด้วยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในรูปที่ 2.19 โดยคลื่นไมโครเวฟมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่างคลื่นวิทยุ (radio wave, 1–10³ m) กับอินฟราเรด (Infrared, IR) [11] รูปที่ 2.20 แสดงการใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่แตกต่างกันไปตามความถี่และความยาวคลื่น



รูปที่ 2.19 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [11]



รูปที่ 2.20 การใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามความถี่และความยาวคลื่น ที่มา: www.physicsforums.com

ในปี ค.ศ.1940 สองนักประดิษฐ์ชาวอังกฤษ คือ จอห์น แรנדอลล์ (John Randall) และ แฮร์รี่ บูต (Harry Boot) ได้ประดิษฐ์อุปกรณ์ที่เรียกกันว่า "แม็กนีตรอน" (magnetron) เพื่อผลิตคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นการแผ่รังสีคลื่นสั้นรูปแบบหนึ่ง โดยจุดประสงค์ครั้งแรกของการประดิษฐ์ขึ้นมาเพื่อใช้ในการปรับปรุงระบบเรดาร์ที่ใช้ในสงครามโลกครั้งที่ 2 ต่อมา เพอร์ซี่ เลอบารอน สเปนเซอร์ (Percy LeBaron Spencer) เป็นนักฟิสิกส์ที่ทำงานให้กับบริษัทเรทีออน (Raytheon) ผู้ผลิตอุปกรณ์เรดาร์ สเปนเซอร์พบว่าเมื่อใช้เครื่องแม็กนีตรอนแล้วรังสีที่ได้ให้ความร้อนออกมาด้วย เขาจึงหาวิธีนำเอาความร้อนนี้มาใช้ และในไม่ช้าเขาก็ใช้แม็กนีตรอนละลายช็อกโกแลตและทำข้าวโพดคั่ว โดยไมโครเวฟทำให้โมเลกุลของอาหารเกิดการสั่นสะเทือน ดังนั้นอาหารจึงร้อนขึ้นและกระบวนการนี้เกิดขึ้นเร็วมาก คลื่นนี้ไม่ทำให้สิ่งที่ทำจากกระดาษ กระเบื้องเคลือบ หรือแก้วร้อนขึ้น การใช้ไมโครเวฟในการปรุงอาหารนอกจากมีความสะดวก ใช้เวลาน้อยลงแล้วยังประหยัดพลังงานอีกด้วย ใน ค.ศ.1945 เริ่มมีการผลิตเตาไมโครเวฟออกจำหน่ายแต่ยังมีขนาดใหญ่ไม่เหมาะกับการใช้ในครัวทั่วไป ต้องใช้เวลาอีกนานกว่าจะพัฒนาให้มีขนาดเล็กและราคาถูกลงจึงเริ่มเป็นที่นิยมใช้ตามบ้าน เนื่องจากนี้ความถี่ช่วงไมโครเวฟสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวาง เช่นการสื่อสารผ่านดาวเทียม โทรศัพท์เคลื่อนที่ (communication equipment) เรดาร์ (radar) อุปกรณ์นำร่องทางการบินและการเดินเรือ (navigational equipment) นอกจากนี้ยังมีการนำไปใช้ในการให้ความร้อนทางอุตสาหกรรม และการรักษาโดยใช้ความร้อน และเตาไมโครเวฟตามบ้านเรือน ทางอุตสาหกรรม และในเชิงพาณิชย์

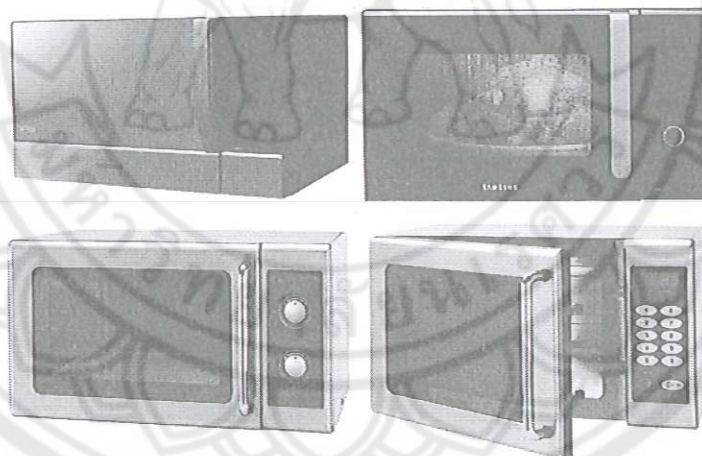
เป็นจำนวนมาก [11] การใช้ไมโครเวฟในอุปกรณ์เรดาร์ อุปกรณ์นำทาง และอุปกรณ์สื่อสาร ต่างๆ ดังนั้นการใช้คลื่นดังกล่าวจึงต้องมีการควบคุมโดยองค์ระหว่างประเทศที่เรียกว่า International Telecommunication Union (ITU) เพื่อควบคุมดูแลการใช้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในรูปแบบต่างๆ ให้เป็นไปอย่างมีระเบียบและถูกต้อง โดยการใช้คลื่นที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และการแพทย์ (Industrial, scientific and medical (ISM) frequencies) มีการกำหนดให้ใช้ความถี่ที่ 915 ± 25 MHz $2,450 \pm 50$ MHz $5,000 \pm 75$ MHz และ $22,125 \pm 125$ MHz และกำหนดความถี่ที่ 915 ± 25 MHz และ $2,450 \pm 50$ MHz สำหรับงานให้ความร้อนในอุตสาหกรรมและการใช้ในบ้านเรือน [12, 13]

2.2.2 เตาไมโครเวฟ (Microwave oven)

เตาไมโครเวฟ (microwave oven) เป็นอุปกรณ์เครื่องครัวชนิดหนึ่ง ที่ให้ความร้อนแก่อาหารโดยคลื่นไมโครเวฟ แนวความคิดในการใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนแก่อาหารนี้ถูกค้นพบโดย เพอร์ซี เลอบารอน สเปนเซอร์ (Percy LeBaron Spencer) ซึ่งทำงานที่บริษัทเรธีออน (Raytheon) ในขณะที่กำลังสร้างแมกนีตรอนสำหรับใช้ในระบบเรดาร์ วันหนึ่งในขณะที่กำลังทำงานอยู่กับเรดาร์ที่กำลังทำงานอยู่ แล้วได้สังเกตเห็นแท่งช็อกโกแลตในกระเป๋าเสื้อเกิดละลายขึ้น และอาหารชนิดแรกที่อบโดยตู้อบไมโครเวฟ คือ ข้าวโพดคั่ว ชนิดที่สองคือ ไข่ ซึ่งเกิดระเบิดขึ้นในขณะที่ทำการทดลองอบ ในปี ค.ศ. 1946 บริษัทเรธีออนได้จดสิทธิบัตรกระบวนการใช้คลื่นไมโครเวฟในการอบอาหาร และต่อมาปี ค.ศ. 1947 บริษัทได้ผลิตเตาไมโครเวฟเครื่องแรกเพื่อการพาณิชย์ที่มีชื่อว่า Radarange ซึ่งมีขนาดใหญ่มาก สูงถึง 6 ฟุต (1.8 เมตร) และหนัก 750 ปอนด์ (340 กิโลกรัม) โดยใช้น้ำเป็นสารช่วยระบายความร้อน และให้กำลัง 3,000 วัตต์ ซึ่งสูงกว่าเตาไมโครเวฟที่เราใช้กันทุกวันนี้ ถึง 3 เท่า (ปัจจุบันมีกำลังอยู่ที่ 1,000 วัตต์) การประดิษฐ์นี้ประสบความสำเร็จทางการตลาดมาก จนในที่สุดบริษัทเรธีออนได้ซื้อบริษัทอามาณา (Amana) เพื่อทำการผลิตเครื่องใช้ในครัวเรือนอื่นๆ ด้วย ในช่วงปี ค.ศ. 1970 เทคโนโลยีทางด้านนี้ได้พัฒนาไปมากซึ่งต่างจากช่วงแรกที่มีผู้ผลิตส่วนใหญ่เป็นบริษัทที่ทำงานทางการทหาร เนื่องจากเป็นบริษัทที่มีความชำนาญทางการผลิตแมกนีตรอน และในปัจจุบันมีหลายบริษัทที่ผลิตเตาไมโครเวฟนี้ออกขายในท้องตลาด จนราคาของเตาไมโครเวฟนี้ตกลงอย่างรวดเร็ว และตอนนี้เตาไมโครเวฟก็ได้กลายมาเป็นอุปกรณ์หลักหนึ่งในครัวเรือน [14]

เตาไมโครเวฟประกอบด้วยอุปกรณ์หลักดังนี้ แมกนีตรอน, ส่วนควบคุมแมกนีตรอน (โดยทั่วไปใช้ไมโครคอนโทรลเลอร์), ท่อนำคลื่นหรือเวฟไกด์ (waveguide), ช่องสำหรับอบอาหาร, ลูกกรงฟาราเดย์ (Faraday's cage) และประตูปิดเตาไมโครเวฟ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 เนื่องจากไมโครเวฟไม่ใช่ความร้อนแต่อยู่ในรูปพลังงาน (energy) ดังนั้นหลักการทำงานคือไมโครเวฟแผ่คลื่นย่านความถี่ไมโครเวฟ โดยปกติอยู่ในช่วงความถี่ 2.45 GHz (หรือความยาวคลื่น 12.24 เซนติเมตร) ผ่านเข้าไปในอาหาร โมเลกุลของน้ำ ไขมัน และ น้ำตาล ที่อยู่ในอาหารมีการดูดซับพลังงานของคลื่นที่ผ่านเข้าไป และเกิดเป็นความร้อนขึ้นจากการเปลี่ยนคลื่นไมโครเวฟเป็นความร้อนโดยการสั่นสะเทือนของอนุภาคที่มีประจุและ/หรือการหมุนตัวของโมเลกุลที่มีขั้ว ทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคหรือโมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง ซึ่งเกิดขึ้นหลังจากที่วัตถุหรืออาหารได้รับคลื่นและมีการดูดซับพลังงานดังกล่าว เป็นผลให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว หรือเรียกว่าการเกิดความร้อนในสารไดอิเล็กตริก (dielectric

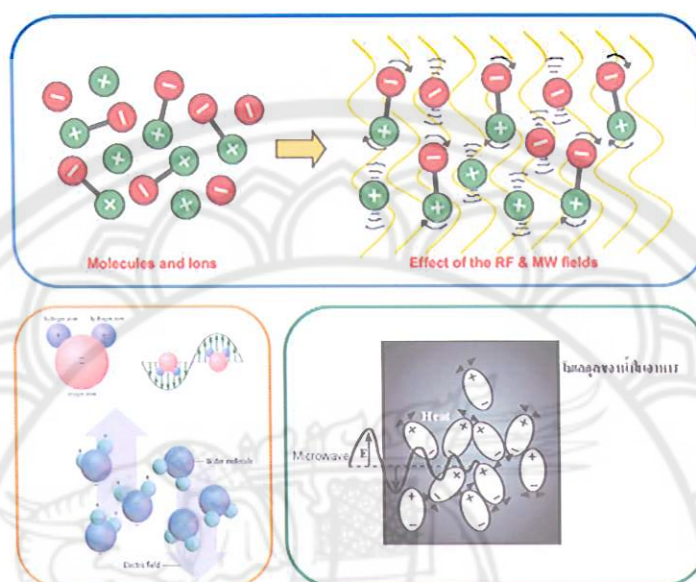
heating) เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่เป็นโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้า คือมีประจุบวกและประจุลบ เมื่อคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไป โมเลกุลเหล่านี้ถูกเหนี่ยวนำและหมุนขั้วเพื่อปรับเรียงตัวตามสนามไฟฟ้าของคลื่น และคลื่นนี้เป็นสนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงสลับไปมาตลอดเวลา จึงส่งผลให้โมเลกุลเหล่านี้หมุนกลับไปมาจนทำให้เกิดความร้อนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.22 หลักการทำงานของเตาไมโครเวฟคือ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลเข้าสู่ขั้วลบของแมกนีตรอน ก็ทำการปล่อยอนุภาคไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนเกิดการวิ่งเข้าหาทรงกระบอกกลางซึ่งภายในเซาะเป็นร่องยาวไว้ โดยทรงกระบอกนี้ล้อมอยู่รอบขั้วลบ และทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ขณะเดียวกันสนามแม่เหล็กจากขั้วแม่เหล็ก ประกอบกับมีลักษณะเป็นช่องว่าง และเป็นร่องยาว ส่งผลให้เกิดแรงผลักดันอิเล็กตรอนให้วิ่งเป็นวงกลมรอบขั้วลบ เกิดสภาพเหมือนกับมีกระแสไฟฟ้าไหลกลับไปกลับมาอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลที่ได้ก็คือเกิดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาเท่ากัน จากนั้นก้านส่งคลื่นทำการส่งคลื่นเข้าสู่ท่อนำคลื่นต่อไป เมื่อคลื่นไมโครเวฟเคลื่อนที่ผ่านท่อนำคลื่นเข้าสู่โบริกวน (โบริกวนหมุน 60 ครั้งต่อนาที) ซึ่งโบริกวนทำการสะท้อนคลื่นให้กระจายไปทั่วภายในของห้องเตาใส่อาหาร นอกจากนั้นคลื่นที่เข้าสู่ห้องเตามีการสะท้อนกับผนังภายในของห้องอบโดยรอบร่วมด้วย ซึ่งมีผลทำให้คลื่นวิ่งเข้ากระทบอาหารที่อยู่ภายในเตาได้จากหลายๆ ทิศทาง จึงทำให้อาหารสุกได้โดยทั่วถึงกัน และด้วยเหตุที่ว่าโลหะสามารถสะท้อนคลื่นชนิดนี้ได้ ดังนั้น ภาชนะที่จะใช้ในเตาอบไมโครเวฟต้องเป็นภาชนะที่ทำด้วยแก้ว หรือกระดาษ หรือวัสดุพอร์ซเลนที่มีใช้โลหะเท่านั้น



รูปที่ 2.21 เตาไมโครเวฟที่มีจำหน่ายทั่วไปในท้องตลาด

การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟมีประสิทธิภาพการเกิดความร้อนสูงสุดเมื่อให้ความร้อนแก่ น้ำ และในทางตรงกันข้ามมีประสิทธิภาพต่ำ เมื่อให้ความร้อนแก่ ไขมัน น้ำตาล และ น้ำแข็ง สำหรับช่องอบอาหารของเตาไมโครเวฟนั้นถูกล้อมไว้ด้วยลูกกรงฟาราเดย์ เพื่อกักไม่ให้คลื่นหลุดลอดออกมาสู่ภายนอก ประตูหรือฝาเปิด/ปิดเตาไมโครเวฟ นั้นส่วนใหญ่เป็นกระจก ซึ่งมีชั้นที่เป็นลูกกรงฟาราเดย์ ทำด้วยสารตัวนำไฟฟ้าสำหรับกั้นคลื่นไมโครเวฟไม่ให้หลุดลอดออกจากเตา โดยมีตาข่ายลูกกรงที่มีขนาดความกว้างของช่องเล็กกว่าความยาวคลื่นไมโครเวฟที่ความยาวคลื่น 12

เซนติเมตร ทำให้คลื่นไมโครเวฟไม่สามารถลอดผ่านออกมาได้ ในขณะที่แสงสว่างภายในเตาสามารถผ่านลอดออกมาได้ เนื่องจากแสงมีความยาวคลื่นที่สั้นกว่ามาก



รูปที่ 2.22 แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนในวัสดุไดอิเล็กตริก
ที่มา: <http://vcharkarn.com/varticle/38525>
<http://www.stalam.it/en/technologies/radio-frequency-and-micro-waves.html>

วัสดุที่สามารถเกิดความร้อนแบบไดอิเล็กตริกได้ต้องเป็นวัสดุที่ตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟที่เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและมีพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ด้วย โดยวัสดุดังกล่าวสามารถดูดซับพลังงาน (absorption) และเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน ส่วนใหญ่แล้ววัสดุชนิดนี้มีโครงสร้างโมเลกุลแบบมีขั้วหรือมีน้ำเป็นองค์ประกอบ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบไม่มีขั้ว เช่นอากาศ เทฟลอน หรือแก้ว ไม่สามารถดูดซับพลังงานจากคลื่นได้ โดยคลื่นสามารถผ่าน (Transmission) เข้าไปในเนื้อวัสดุได้โดยไม่เกิดความร้อนขึ้นหรือมีการเปลี่ยนแปลงใดๆ สำหรับวัสดุโลหะก็ไม่ตอบสนองกับคลื่นไมโครเวฟเช่นกัน เนื่องจากโลหะมีสมบัติการสะท้อน (reflection) คลื่นจึงไม่สามารถเกิดความร้อนได้ แต่เหมาะสำหรับการทำโครงสร้างของช่องอบภายในเตาไมโครเวฟและตัวสะท้อนคลื่น โดยทั่วไปการเกิดความร้อนในวัสดุสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งทางตรง (direct method) ซึ่งความร้อนเกิดขึ้นภายในตัววัสดุ เช่นเกิดความร้อนจากการได้รับคลื่นไมโครเวฟและคลื่นวิทยุเป็นต้น และทางอ้อม (indirect method) จากการได้รับความร้อนจากภายนอกและส่งผ่านความร้อนมายังผิวหน้าของวัสดุและแทรกซึมผ่านเข้าไปด้านใน โดยเกิดจากการถ่ายเทความร้อนคือ การแผ่รังสี (radiation) การพาความร้อน (convection) หรือการนำความร้อน (conduction) เห็นได้ว่าการเกิดความร้อนแบบตรงหรือความร้อนแบบไดอิเล็กตริกเป็นวิธีการให้ความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากการถ่ายเทพลังงานเป็นความร้อนภายในวัสดุโดยตรงและรวดเร็ว ในขณะที่มีการถ่ายเทความร้อนจากภายนอกสู่ภายใน ซึ่งแตกต่างจากการให้ความร้อนทางอ้อมซึ่งเป็นแบบดั้งเดิมที่ใช้เชื้อเพลิงหรือขดลวดไฟฟ้า การถ่ายเทความร้อนอาศัยการพาอากาศ



ร้อนหรือการแผ่รังสีจากแหล่งความร้อนเป็นหลัก โดยความร้อนมีการถ่ายเทไปที่ผิวหน้าของวัสดุก่อน จากนั้นค่อยเกิดการนำความร้อนจากผิววัสดุด้านนอกไปด้านใน

การเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นพลังงานความร้อนนั้นเกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ของวัสดุที่ถูกทำให้เกิดความร้อน ซึ่งคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่สำคัญได้แก่ [15]

1) relative dielectric constant (ϵ') เป็นค่าที่แสดงความสามารถของวัสดุในการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าไว้เมื่อวางในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ถ้าค่านี้สูงแสดงว่าวัสดุสามารถเก็บพลังงานได้มาก แต่ค่านี้มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความชื้นของวัสดุ

2) relative dielectric loss (ϵ'') เป็นค่าที่แสดงความสามารถของวัสดุที่กระจายพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานความร้อน ถ้าค่านี้สูงแสดงว่าเกิดความร้อนสูง หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งได้ว่า ค่านี้เป็นการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน

ค่า dielectric loss และ dielectric constant มีความสัมพันธ์กันดังนี้

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan \delta \quad (2.13)$$

จากสมการที่ 2.13 ค่า loss tangent ($\tan \delta$) แสดงให้เห็นถึงระดับการแทรกหรือการทะลุทะลวงของสนามไฟฟ้าและระดับการกระจายพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน ค่าเหล่านี้ถ้ามีค่าสูงแสดงว่าวัสดุเกิดความร้อนได้ดีขึ้น [15]

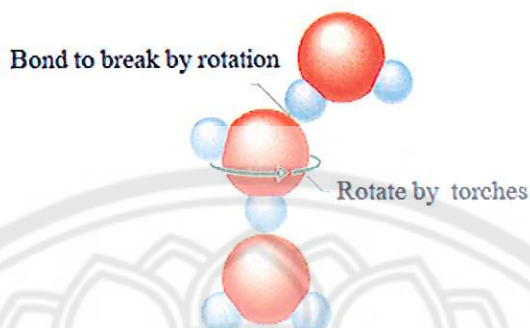
กลไกการเกิดความร้อนเนื่องจากไมโครเวฟภายในวัสดุนั้นมีสาเหตุมาจากกลไก 2 ประการ ได้แก่ [13, 15]

1) การเคลื่อนที่ของไอออนเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า (ionic polarization)

ในเตาไมโครเวฟมีอุปกรณ์ที่เรียกว่าแมกนีตรอนที่ทำหน้าที่สร้างสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ซึ่งสนามไฟฟ้าถูกสร้างออกมาในลักษณะ 3 ทิศทาง คือบนสู่ล่าง ข้างสู่ข้างและหน้าสู่หลัง เมื่อวัสดุสัมผัสกับคลื่นไมโครเวฟทำให้ไอออนเกิดการสั่นและเคลื่อนที่ เกิดการชน (collisions) หรือเสียดสีกับอนุภาคที่อยู่ข้างเคียงเป็นผลให้เกิดความร้อนขึ้นในวัสดุนั้น ยกตัวอย่างเช่นอาหาร ในอาหารมีองค์ประกอบที่ซับซ้อน มีปริมาณน้ำและเกลือที่ละลายได้แตกต่างกันเช่นโซเดียม โพแทสเซียม หรือแคลเซียมคลอไรด์ สารเหล่านี้สามารถแตกตัวเป็นไอออนบวก (cations) และไอออนลบ (anions) ดังนั้นอนุภาคที่มีประจุจึงสามารถเกิดอันตรกิริยา (interactions) กับสนามไฟฟ้าใดๆ ก็ได้ รวมทั้งสนามไฟฟ้าที่ถูกสร้างขึ้นในเตาไมโครเวฟด้วย

2) การหมุนของสารประกอบที่มีขั้ว (dipole rotation)

วัสดุที่มีโมเลกุลที่แสดงสมบัติความมีขั้ว (polar molecule) นั้น ในสถานะปกติมีการเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ (random oriented) เมื่อผ่านสนามไฟฟ้ากระแสสลับเข้าไป ทำให้เกิดการหมุนโมเลกุลเพื่อเปลี่ยนทิศทางตามทิศของสนามไฟฟ้าโดยการหมุนโมเลกุลแบบกลับไปกลับมา ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วตามความถี่ของไมโครเวฟ เช่นความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz การหมุนตัวของโมเลกุลสามารถเกิดขึ้นได้ 2,450 พันล้านครั้งต่อวินาที จึงทำให้เกิดความร้อนขึ้นและกระจายไปยังโมเลกุลข้างเคียง ดังแสดงในรูป 2.22 และ 2.23



รูปที่ 2.23 ลักษณะการหมุนของสารประกอบที่มีขั้วเพื่อเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นความร้อน

ความร้อนจากการเกิดความร้อนในสารไดอิเล็กตริกสามารถคำนวณได้จากความหนาแน่นของกำลังต่อปริมาตร ตามสมการที่ 2.14

$$P = \omega \cdot \epsilon_r'' \cdot \epsilon_0 \cdot E_{el}^2 \quad (2.14)$$

โดยที่ P = กำลังที่สารดูดซับพลังงานต่อปริมาตร, W/m³

ω = ความถี่เชิงมุม, rad/s




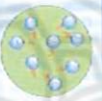
ϵ_r'' = imaginary part of the complex relative permittivity, F/m, C²/(N·m)

ϵ_0 = permittivity of free space, F/m, C²/(N·m)

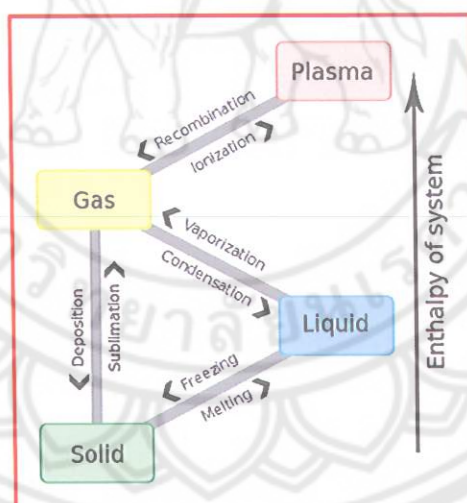
E_{el} = ความเข้มสนามไฟฟ้า, N/C, V/m

2.2.3 ไมโครเวฟพลาสมา (Microwave plasma)

โดยปกติสถานะของสสารมี ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมีความแตกต่างกันตรงความแข็งแรงของพันธะระหว่างโมเลกุล กล่าวคือของแข็งมีการยึดเหนี่ยวของโมเลกุลที่แน่นหนา และแก๊สแทบไม่มีแรงนั้นเลย โดยทั่วไปของแข็งเกิดเมื่ออุณหภูมิต่ำ และเปลี่ยนเป็นของเหลวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และหากเพิ่มอุณหภูมิต่อเนื่องของเหลวมีการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นแก๊ส ตัวอย่างที่เราพบได้ในชีวิตประจำวันดังแสดงในรูปที่ 2.24 คือ น้ำแข็ง น้ำ และไอน้ำ จากนั้นเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานสูงมาก สสารก็อาจเข้าสู่สถานะหนึ่งๆที่เรียกว่า “พลาสมา” ในทางฟิสิกส์และเคมีถือว่าพลาสมาเป็นสถานะที่ 4 ของสสาร คือสถานะที่แก๊สมีสภาพเป็นไอออน และเป็นสถานะหนึ่งของสสาร การมีสภาพของแก๊สเป็นไอออนหมายความว่าอิเล็กตรอนอย่างน้อย 1 ตัว ถูกดึงออกจากโมเลกุลของแก๊ส เกิดประจุไฟฟ้าอิสระทำให้พลาสมามีสภาพการนำไฟฟ้าเกิดขึ้น รูปที่ 2.25 แสดงการความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงสถานะของสสารกับเอนทัลปี (enthalpy) พบว่าการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว แก๊ส และ พลาสมา ตามลำดับนั้น ส่งผลให้ค่าเอนทัลปีของระบบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย [16]

Solid	Liquid	Gas	Plasma
Example Ice H_2O	Example Water H_2O	Example Steam H_2O	Example Ionized Gas $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Cold $T < 0^\circ C$	Warm $0 < T < 100^\circ C$	Hot $T > 100^\circ C$	Hotter $T > 100,000^\circ C$ 1s-10 electron Volts!
			
Molecules Fixed in Lattice	Molecules Free to Move	Molecules Free to Move, Large Spacing	Ions and Electrons Move Independently, Large Spacing

รูปที่ 2.24 ตัวอย่างทั้ง 4 สถานะของสสาร ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว แก๊สและพลาสมา (น้ำ)
ที่มา: <http://www.bloggang.com>.

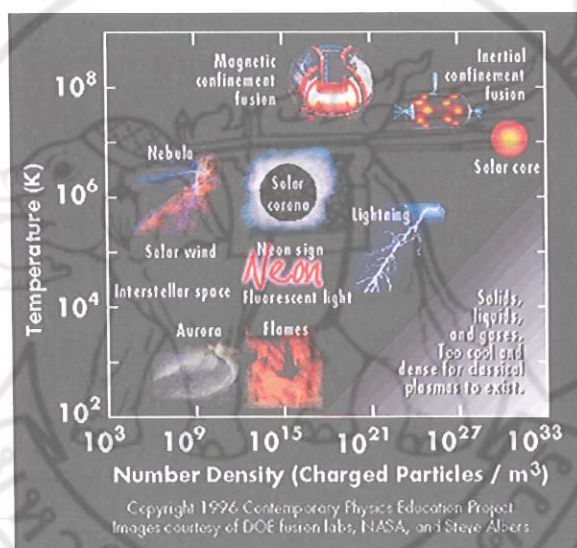


รูปที่ 2.25 ความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงสถานะของสสาร ได้แก่ ของแข็ง ของเหลว แก๊ส และพลาสมากับค่าเอนทัลปีของระบบ (enthalpy of system)

ที่มา: [http://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา_\(สถานะของสสาร\)](http://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา_(สถานะของสสาร))

สถานะที่ 4 ของสสารมีการพูดถึงครั้งแรกโดย เซอร์ วิลเลียม ครูกส์ (Sir William Crookes) ในปี ค.ศ. 1879 และคำว่าพลาสมา (plasma) ถูกนิยามโดย เออร์วิง แลงมัวร์ (Irving Langmuir) ในปี ค.ศ. 1928 เนื่องจากมีการอ้างอิงจากพลาสมาของเลือด พลาสมาจัดได้ว่าเป็นสถานะที่ 4 ของสสารเนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างไปจากสถานะอื่นอย่างชัดเจน พลาสมาประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุทั้ง

ประจุบวกและลบ ในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ การอยู่ร่วมกันของอนุภาคเหล่านี้เป็นแบบประหนึ่งเป็นกลาง (quasi-neutral) ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนและไอออนในบริเวณนั้น โดยรวมแล้วมีจำนวนเท่า ๆ กัน และแสดงพฤติกรรมร่วม (collective behavior) พฤติกรรมร่วมนี้หมายถึง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในพลาสมา ไม่เพียงแต่ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในบริเวณนั้นๆ เท่านั้น แต่เป็นผลโดยรวมจากพลาสมาส่วนใหญ่ มากกว่าเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกัน เนื่องจากอนุภาคในพลาสมาที่สถานะสมดุล มีการสั่นด้วยความถี่ที่สูงกว่าความถี่ในการชนกันของ 2 อนุภาคที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าพฤติกรรมร่วมนี้เป็นพฤติกรรมที่กลุ่มพลาสมาแสดงออกมา ร่วมกัน [16] รูปที่ 2.26 แสดงตัวอย่างชนิดของพลาสมาที่เกิดขึ้นจริงในระบบจักรวาลและบนโลกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นของจำนวนอนุภาคประจุ



รูปที่ 2.26 ตัวอย่างชนิดของพลาสมาที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่นของจำนวนอนุภาคประจุ

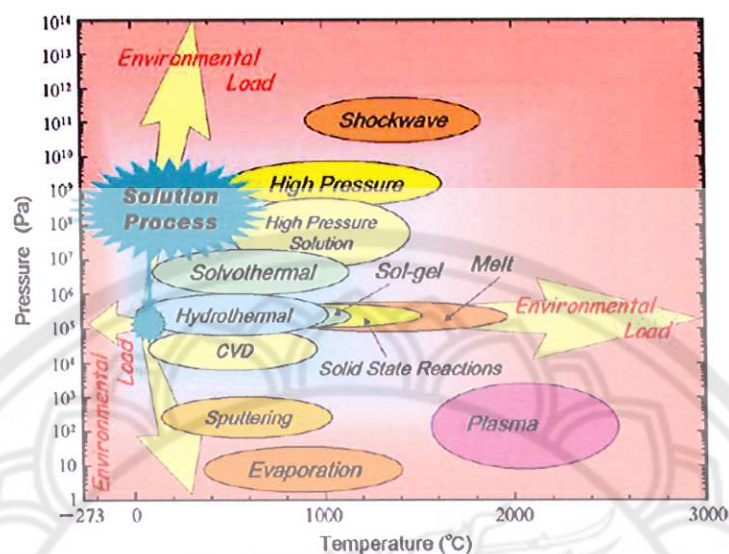
ที่มา: [http:// www.bloggang.com/viewdiary](http://www.bloggang.com/viewdiary)

พลาสมาสามารถเกิดได้โดย การให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่ก๊าซที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนอิสระมากพอแล้ว ทำให้อิเล็กตรอนอิสระชนกับอะตอม และทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ซึ่งสามารถเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจนทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา และเพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมาก และทำให้เกิดแก๊สแตกตัวและกลายเป็นพลาสมาในที่สุด พลาสมามีความแตกต่างจากสถานะของแข็ง สถานะของเหลว และสถานะก๊าซ โดยมีเงื่อนไข 3 ประการ ในเรื่องดังต่อไปนี้คือ ความยาวคลื่นเดอบาย จำนวนอนุภาค และความถี่พลาสมา ซึ่งทำให้พลาสมามีความจำเพาะเจาะจงที่แตกต่างจากสถานะอื่นออกไป [16]

พลาสมาที่สร้างจากการประยุกต์ใช้สนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กสำหรับใช้ในห้องแลปหรืออุตสาหกรรม สามารถแบ่งเป็นกลุ่มได้ดังนี้

- 1) ชนิดของแหล่งกำเนิดพลาสมา: ไฟฟ้ากระแสตรง (DC) คลื่นวิทยุ (Radio frequency) และไมโครเวฟ
- 2) ความดันขณะเกิดพลาสมา: ความดันสุญญากาศ (<10 mTorr) ความดันปานกลาง (~ 1 Torr) และ ความดันบรรยากาศ (760 Torr)
- 3) ระดับความเป็นไอออนในพลาสมา: สามารถแบ่งเป็นไอออนทั้งหมด ไอออนบางส่วน และ ไอออนเล็กน้อย
- 4) อุณหภูมิที่สัมพันธ์กับพลาสมา: พลาสมาร้อน (thermal plasma) โดยที่ อุณหภูมิอิเล็กตรอนเท่ากับอุณหภูมิไอออนและอุณหภูมิแก๊ส ($T_e = T_{ion} = T_{gas}$) และพลาสมาเย็น (non-thermal หรือ "cold" plasma) โดยอุณหภูมิอิเล็กตรอนมากกว่าอุณหภูมิไอออนและอุณหภูมิแก๊ส และส่วนอุณหภูมิไอออนเท่ากับอุณหภูมิแก๊ส ($T_e \gg T_{ion} = T_{gas}$)
- 5) โครงสร้างของอิเล็กโทรดที่กำเนิดพลาสมา
- 6) สมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคในพลาสมา: ก) ความเป็นแม่เหล็ก (Magnetized) โดยทั้งไอออนและอิเล็กตรอนถูกกักขังด้วยสนามแม่เหล็ก ข) ความเป็นแม่เหล็กบางส่วน (Partial magnetized) เฉพาะอิเล็กตรอนเท่านั้นถูกกักขังด้วยสนามแม่เหล็ก ค) ไม่มี ความเป็นสนามแม่เหล็ก (non-magnetized) สนามแม่เหล็กมีความเข้มข้นมากจนไม่สามารถกักขังอนุภาคไว้ได้
- 7) แบ่งตามการประยุกต์ใช้งาน

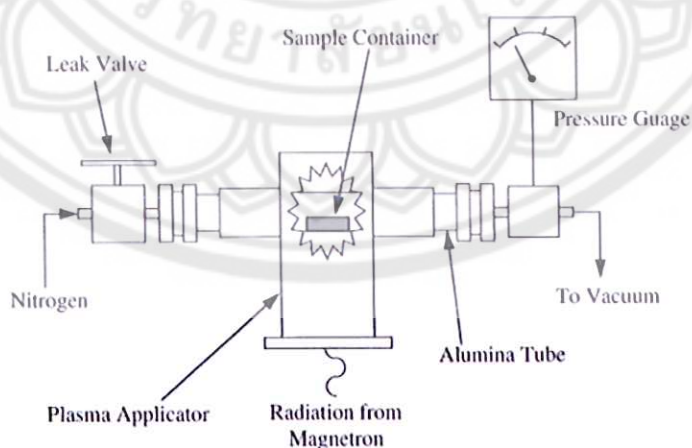
คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่มากกว่าความถี่คลื่นวิทยุ ซึ่งแหล่งกำเนิดไมโครเวฟที่มีกำลังสูงเป็นผลมาจากการพัฒนาเครื่องเรดาร์ในระหว่างช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ซึ่งการวิจัยในครั้งนั้นทำให้เกิดแหล่งกำเนิดของคลื่นไมโครเวฟที่แตกต่างกันออกไป การใช้ไมโครเวฟเป็นแหล่งกำเนิดพลาสมาก็เป็นวิธีการหนึ่งที่ทำให้ได้อุณหภูมิสูงและมากกว่าระบบที่มีแหล่งกำเนิดเป็นกระแสไฟฟ้าตรง หรือการจ่ายด้วยคลื่นความถี่วิทยุ อุณหภูมิที่เกิดขึ้นจากการปล่อยคลื่นไมโครเวฟสามารถทำได้ถึง $100,000^{\circ}\text{C}$ การใช้คลื่นไมโครเวฟมาเป็นแหล่งกำเนิดพลาสมาสามารถใช้ช่วงความดันแก๊สได้กว้าง ซึ่งมีช่วงตั้งแต่ความดันต่ำมากๆ ไปจนถึงความดันบรรยากาศ การใช้คลื่นไมโครเวฟมาเป็นตัวสร้างพลาสมาสามารถเกิดอุณหภูมิได้สูง และอัตราส่วนของการเป็นไอออนของแก๊สมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ ซึ่งถือเป็นข้อดีที่สำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับหลายๆ เทคนิค รูปที่ 2.27 แสดงแผนภาพระหว่างอุณหภูมิและความดันของเทคนิคการสังเคราะห์วัสดุต่างๆ ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคพลาสมาเป็นกระบวนการที่มีการทำงานที่ความดันต่ำและอุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยวิธีแบบทั่วไปและวิธีแบบดั้งเดิม



รูปที่ 2.27 แผนภาพเปรียบเทียบความดันและอุณหภูมิของแต่ละเทคนิคในการสังเคราะห์สาร [17]

Rao และคณะ (1999) รายงานสารประกอบอินทรีย์ที่สามารถเกิดอันตรกิริยากับไมโครเวฟได้ โดยสารแต่ละชนิดมีระยะเวลาในการเกิดแตกต่างกันออกไปตามตารางที่ 2.1 โดยปกติแล้วสารกลุ่ม chalcogenides เช่น cinnabar (HgS) molybdenite (MoS_2) orpiment (As_2S_3) sphalerite (ZnS) และอื่นๆ สามารถเกิดอันตรกิริยากับไมโครเวฟได้ด้วยเช่นกัน แต่ไม่สามารถเกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็วเฉียบพลันเหมือนกับสารประกอบอินทรีย์ที่แสดงในตาราง 2.1 [18]

Houmes และคณะ (1996) ได้ทำการเตรียมสารประกอบไนไตรด์ เช่น TiN , AlN และ GaN โดยการใช้พลาสมาของโลหะออกไซด์ต่อพลาสมาของแก๊สผสม N_2/H_2 [19]



รูปที่ 2.28 แผนภาพ Cober microwave system สำหรับการสังเคราะห์สารประกอบไนไตรด์ [20]

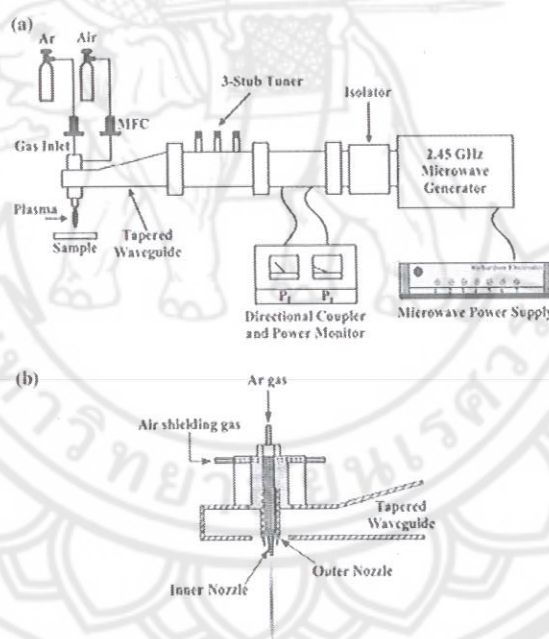
Houmes และคณะ (1997) รายงานผลการใช้ไมโครเวฟพลาสมาเป็นตัวช่วยในสังเคราะห์สารประกอบไนไตรด์ที่มี 2 ธาตุเคมี (TiN, AlN และ VN) และไนไตรด์ที่มี 3 ธาตุเคมี (Li_3FeN_2 , Li_3TiN_2 , Li_3AlN_2) ซึ่งมีการทำปฏิกิริยาโดยตรงระหว่างผงโลหะและแก๊สไนโตรเจน เริ่มต้นด้วยการให้พลาสมาของ N_2 ที่กำลังคลื่นไมโครเวฟต่ำๆ ก่อนตั้งแสดงในรูปที่ 2.28 สารประกอบ ไนไตรด์ที่มี 3 ธาตุเคมี สามารถผลิตได้โดยปฏิกิริยาแบบตรงตามอัตราส่วนของสารประกอบไนไตรด์หรือส่วนผสมของ Li_3N กับผงโลหะที่สามารถเกิดปฏิกิริยาในไนโตรเจนพลาสมา ข้อสังเกตคือความเสถียรของพลาสมาที่เกิดขึ้นไม่สามารถได้จากเตาไมโครเวฟที่มีขายโดยทั่วไป นอกจากนี้สำหรับพลาสมาของแก๊สไนโตรเจนที่เกิดจากไมโครเวฟยังคงใช้สังเคราะห์สารประกอบ Si_3N_4 และ BN อีกด้วย [20]

ตารางที่ 2.1 ธาตุ แร่ธาตุตามธรรมชาติ และสารประกอบที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยไมโครเวฟ [19]

element/ mineral/ compound	Time (min) of microwave exposure	T, K	element/ mineral/ compound	Time (min) of microwave exposure	T, K
Al	6	850	NiO	6.25	1578
C (amorphous, < 1 μm)	1	1556	V_2O_5	11	987
C (graphite, 200 mesh)	6	1053	WO_3	6	1543
C (graphite, < 1 μm)	1.75	1346	Ag_2S	5.25	925
Co	3	970	Cu_2S (chalcocite)	7	1019
Fe	7	1041	CuFeS_2 (chalcopyrite)	1	1193
Mo	4	933	Fe_{1-x}S (Pyrrhotite)	1.75	1159
V	1	830	FeS_2 (pyrite)	6.75	1292
W	6.25	963	MoS_2	7	1379
Zn	3	854	PbS	1.25	1297
TiB_2	7	1116	PbS (galena)	7	956
Co_2O_3	3	1563	CuBr	11	995
CuO	6.25	1285	CuCl	13	892
Fe_3O_4 (magnetic)	2.75	1531	ZnBr_2	7	847
MnO_2	6	1560	ZnCl_2	7	882

Douthwaite และคณะ (1996) รายงานผลการสังเคราะห์สารกลุ่มโลหะอัลคาไลน์ของฟลูออไรด์ได้อย่างรวดเร็วโดยการใช้วิธีไมโครเวฟพลาสมาของแก๊สอาร์กอน ซึ่งเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นใช้เวลาเพียงไม่กี่วินาที และเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ นั้นพบว่าใช้เวลาที่ยาวนานกว่ามาก ไมโครเวฟพลาสมาสามารถสร้างขึ้นได้ด้วยบรรยากาศของอาร์กอนที่ความดันประมาณ 10^{-5} mbar ในท่อควอทซ์ที่เป็นสุญญากาศ [21]

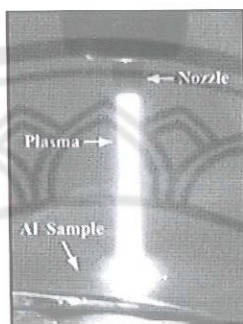
Cho และคณะ (2008) นำเสนอระบบของไมโครเวฟพลาสมาแบบชนิดเปลวพลาสมา (microwave plasma torch system) ใน chamber ที่มีความดันต่ำ โดยมีสนามไฟฟ้าเป็นตัวเหนี่ยวนำทำให้เกิดการแตกตัวในหลอดแก้วควอทซ์โดยไม่มีการจ่ายคลื่นไมโครเวฟ มีพลาสมาที่เกิดขึ้นในช่วงความดันต่ำนี้ และเสถียรเมื่อมีการจ่ายคลื่นไมโครเวฟแบบต่อเนื่องเข้าไปในระบบ รูปแบบของพลาสมาที่เกิดขึ้นที่ความดันต่ำนี้พบว่ามีความไม่สมดุลบริเวณขาเข้าของคลื่นไมโครเวฟเนื่องจากมีความหนาแน่นของไมโครเวฟที่สูง นอกจากนี้พบว่าความหนาแน่นของพลาสมามีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มกำลังของไมโครเวฟ [22]



รูปที่ 2.29 แผนภาพของ (a) อุปกรณ์สำหรับการดัดแปลงสมบัติพื้นผิวด้วยพลาสมาโดยใช้ไมโครเวฟพลาสมา และ (b) โครงสร้างของหัวฉีดพลาสมา [23]

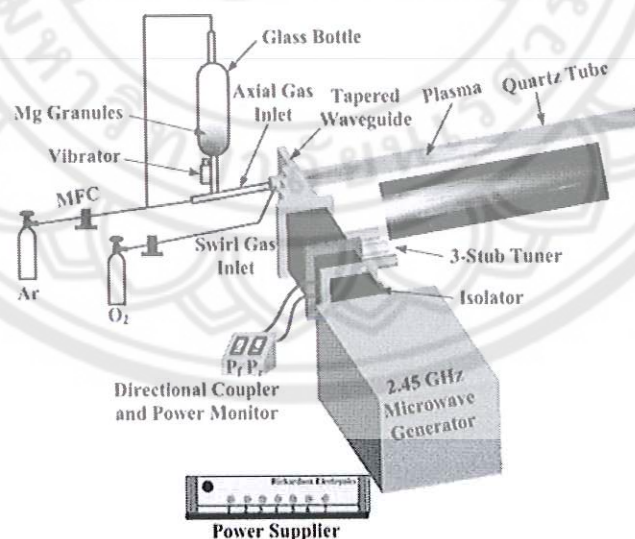
Shin และคณะ (2007) รายงานการใช้คลื่นแบบต่อเนื่อง (continuous wave : CW) ของคลื่นไมโครเวฟ ในการทำงานที่สภาวะความดันบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน โดยนำไปประยุกต์ใช้ งานด้านการปรับปรุงเปลี่ยนแปลงพื้นผิวโลหะ เพื่อเพิ่มแรงยึดเกาะของสารเคลือบผิวในการพ่นสี ดังแสดงในรูปที่ 2.29 หรือสำหรับการกำจัดสิ่งสกปรกหรือทำความสะอาดบนผิวหน้าของโลหะก็สามารถทำได้เช่นเดียวกัน โดยอนุภาคที่มีการแตกตัวในพลาสมาเคลื่อนที่ตามท่อนำคลื่นไปทำความสะอาด ซึ่ง

อนุภาคที่มีการแตกตัวในพลาสมา มีการวิ่งเข้าชนพื้นผิวด้วยพลังงานจลน์เพื่อทำความสะอาดและสามารถกัดเซาะผิวหน้าของชิ้นงาน ในส่วนที่มีความขรุขระและปนเปื้อนไปด้วยสารอินทรีย์อื่นๆ ได้ด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.30 [23]



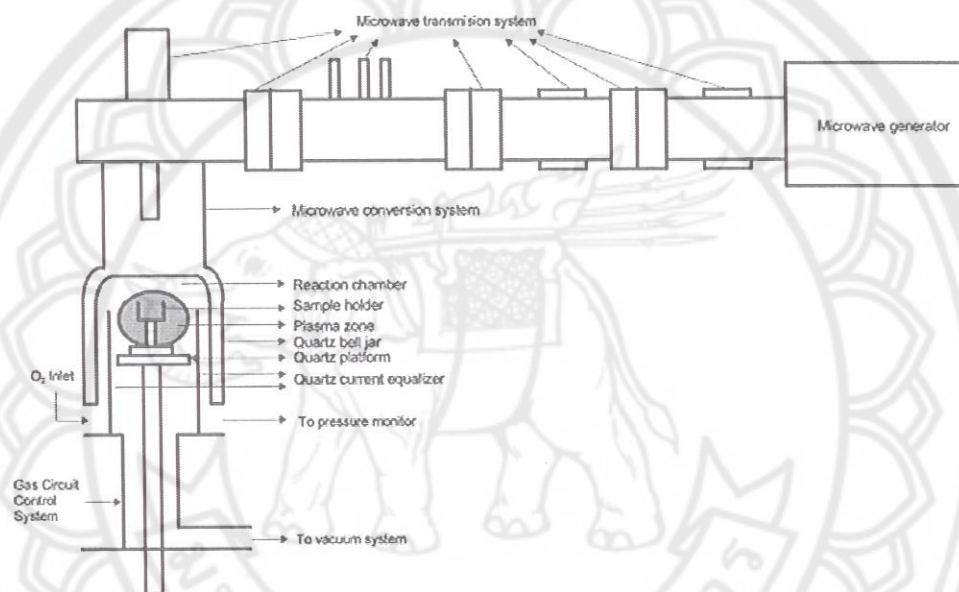
รูปที่ 2.30 เพลวพลาสมาที่เกิดขึ้นสำหรับการทำความสะอาดพื้นผิวชิ้นงาน [23]

Hong และ Uhm (2006) รายงานการสังเคราะห์ผงนาโนแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ในเปลวไฟของไมโครเวฟพลาสมาจากแก๊สออกซิเจน มีการใช้อนุภาคของแมกนีเซียมเป็นวัสดุตั้งต้น โดยที่พลาสมาเป็นตัวทำให้อนุภาคของแมกนีเซียมเกิดเป็นเปลวไฟขึ้นและกลายเป็นไออย่างรวดเร็ว ซึ่งไอของแมกนีเซียมดังกล่าวเกิดการออกซิไดซ์กับแก๊สออกซิเจนในพลาสมา จนได้ผลิตภัณฑ์ผงแมกนีเซียมออกไซด์ขึ้นมา ดังรูปที่ 2.31 [24]



รูปที่ 2.31 ไดอะแกรมของระบบการสังเคราะห์ MgO ขนาดนาโนเมตร ด้วยวิธีเปลวไฟของไมโครเวฟพลาสมาจากแก๊สออกซิเจน รูปแทรกแสดงการปล่อยแสงสีเขียวหลังจากเกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ [24]

Zhen และคณะ (2007) รายงานผลการสังเคราะห์สารประกอบอเล็กโทรไลต์ชนิดแข็งของ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ที่มีความหนาแน่นสูง และเป็นผลึกที่มีขนาดนาโนเมตร โดยวิธีไมโครเวฟพลาสมา และการเผาผนึก (sintering) ที่ความดันน้อยๆ ดังแสดงในรูปที่ 2.32 หลังจากชิ้นงานถูกเผาผนึกด้วยไมโครเวฟพลาสมาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ตัวอย่างชิ้นงานที่ได้มีความหนาแน่น (relative density) เพิ่มขึ้น 96% และยิ่งไปกว่านั้นชิ้นงานที่ถูกเผาผนึกแสดงโครงสร้างจุลภาค (microstructure) ที่ขนาดเล็กและมีการแน่นตัวที่ดีด้วย เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่มีการเผาผนึกด้วยวิธีอื่นๆ ทั่วไป [25]



รูปที่ 2.32 แผนภาพโตอะแกรมของระบบไมโครเวฟพลาสมา [25]

Lekse และคณะ (2007) รายงานการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งโดยใช้ไมโครเวฟ (solid-state microwave synthesis) สำหรับการเตรียมสารประกอบโลหะผสม (intermetallic compounds) เช่น Bi_2Pd และ Ag_3In เป็นต้น วิธีการนี้แสดงความสัมพันธ์ที่ค่อนข้างใหม่ที่ไม่เหมือนกับวิธีการสังเคราะห์แบบทั่วไป เช่น วิธีฟลักซ์ของโลหะ (metal fluxes) ฟลักซ์ของโลหะผสมยูเทกติก (mixed-metal eutectic) และแบบวิธีสารละลาย (solution method) วิธีการที่กล่าวมาเหล่านี้ได้ให้ความสะดวกสบายต่อการสังเคราะห์สารประกอบโลหะผสม เวลาในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งโดยใช้ไมโครเวฟมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์อื่น ๆ และเชื่อว่าเทคนิคนี้มีศักยภาพที่ในการสังเคราะห์ เพราะสารประกอบโลหะผสมได้หลากหลาย จึงทำให้เทคโนโลยีการสังเคราะห์นี้เป็นที่สนใจในปัจจุบัน เนื่องจากวิธีการสังเคราะห์แบบนี้มีความรวดเร็วและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างมากสำหรับการนำไปพัฒนาต่อไป [26]

Lekse และคณะ (2007) รายงานผลการศึกษาการเตรียม AgInSe_2 โดยการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งโดยใช้ไมโครเวฟ โดยนำสารตั้งต้นของผงโลหะ Ag, Se และ In ใส่ในหลอด Fused-

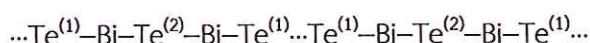
silica หลังจากนั้นทำการปิดผนึกภายใต้สภาวะสุญญากาศประมาณ 10^{-3} torr ด้วยเปลวไฟจากก๊าซธรรมชาติ (natural gas) และออกซิเจน นำ fused-silica นี้ไปวางในเตาไมโครเวฟเพื่อทำการสังเคราะห์ที่กำลังคลื่นไมโครเวฟ 100% ผลการทดลองพบว่า ปริมาณสารตั้งต้น เวลาในการทำปฏิกิริยา ลักษณะการวางหลอด fused-silica และเวลาในการอบ มีผลต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ [27]

Suriwong และคณะ (2009) ประสบผลสำเร็จในการเตรียมอนุภาคนาโนของ ZnTe ด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมา โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงโลหะ Zn และ Te ตามอัตราส่วนโดยโมล Zn:Te เท่ากับ 1:1 และ 1.8:1 นำสารตั้งต้นทั้งสองชนิดผสมให้เข้ากันแล้วเทใส่หลอดซิลิกา นำหลอดซิลิกาที่มีสารตั้งต้นไปวางในท่อควอทซ์ของเครื่องไมโครเวฟพลาสมา หลังจากนั้นทำการดูดอากาศออกให้ระบบเป็นสุญญากาศประมาณ 4.3 ± 1 kPa ทำการสังเคราะห์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟที่ 900 W เป็นเวลา 10, 20, 30 และ 40 นาที ผลการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมล Zn:Te เท่ากับ 1:1 และ 1.8:1 ใช้เวลาในการสังเคราะห์แล้วได้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์เป็น 40 และ 20 นาที ตามลำดับ วิเคราะห์หาค่าการเรืองแสงของ ZnTe พบว่ามีการเรืองแสงเป็นแสงสีเขียวที่มีความยาวคลื่น 562 nm หรือเท่ากับ 2.21 eV [28]

Suriwong และคณะ (2011) รายงานผลการใช้ประโยชน์ของ microwave heating และไมโครเวฟพลาสมาในการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งของ Sb_2Te_3 โดยใช้คลื่นไมโครเวฟ 900 W และใช้สารตั้งต้นเป็นผงโลหะ Sb และ Te ผลการทดลองพบว่า ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น Sb:Te มีผลต่อความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ Sb_2Te_3 อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น Sb:Te ที่ 2:2, 2:1.75 และ 2:1.5 ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 และ 20 นาที ค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,dir}$) ของ Sb_2Te_3 มีค่าเท่ากับ 0.340-0.515 eV [29]

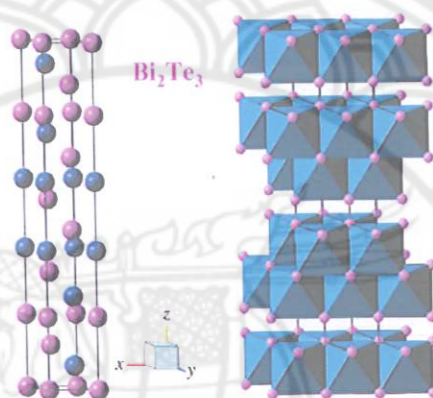
2.3 บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride, Bi_2Te_3)

บิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3) เป็นสารประกอบของธาตุบิสมัท (Bi) และธาตุเทลลูเรียม (Te) มีลักษณะเป็นผงสีเทาเงิน เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap, E_g) ที่แคบ โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 เป็นโครงสร้างรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าไตรโกนอล (trigonal) มีรูปแบบ space group เป็น R-3m หรือโครงสร้างที่ง่ายต่อการทำความเข้าใจคือมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัล (hexagonal) ที่มีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ดังนี้ $a = 4.3835$ Å และ $c = 30.360$ Å ที่อุณหภูมิ 77 K ดังรูปที่ 2.33 และโดยโครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 นี้มีการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z โดยมีการเรียงลำดับของอะตอม 5 ชั้น ดังนี้ [2, 30, 31]

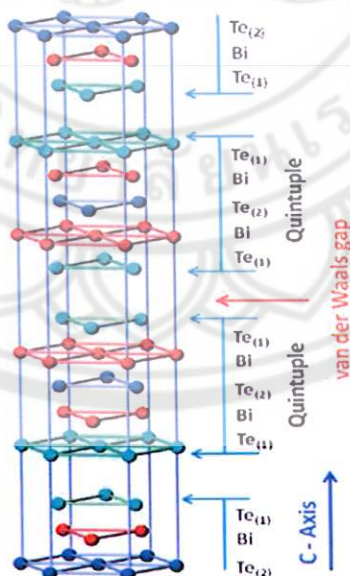


โดยพันธะระหว่าง Te-Bi และ Bi-Te เป็นพันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) ที่แข็งแรง ขณะที่พันธะระหว่างชั้นคือ $Te^{(1)} \dots Te^{(1)}$ เป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนกว่าโควาเลนต์ ทำให้โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 มีลักษณะเป็นชั้นของระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z

และการโตของผลึกมีการที่โตในแนวระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z เนื่องจากเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่าง Te–Bi และ Bi–Te ที่แข็งแรงกว่าการโตในแนวแกน z ด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ของระหว่างชั้น $\text{Te}^{(1)}\dots\text{Te}^{(1)}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.34 จากโครงสร้างดังกล่าวส่งผลให้ Bi_2Te_3 แสดงคุณสมบัติของแอนไอโซทรอปี (anisotropy) ของค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำความร้อน ยกตัวอย่างเช่นค่าการนำความร้อนตามแนวระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z ($1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) มีค่ามากกว่าประมาณสองเท่าเมื่อเทียบกับค่าการนำความร้อนในแนวแกน z ($0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)

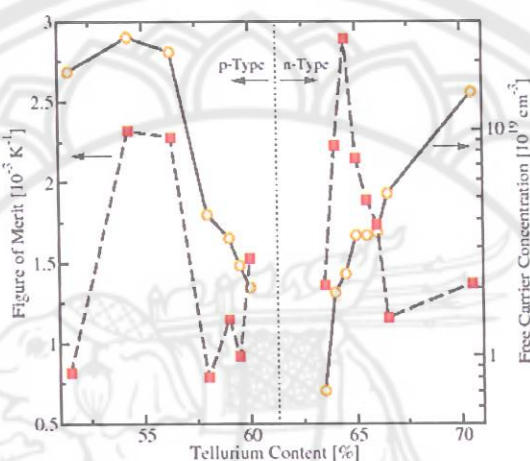


รูปที่ 2.33 โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 โดยอะตอมสีน้ำเงินแสดงตำแหน่งของธาตุ Bi และสีชมพูแสดงตำแหน่งของ Te ในโครงสร้างผลึก [2]

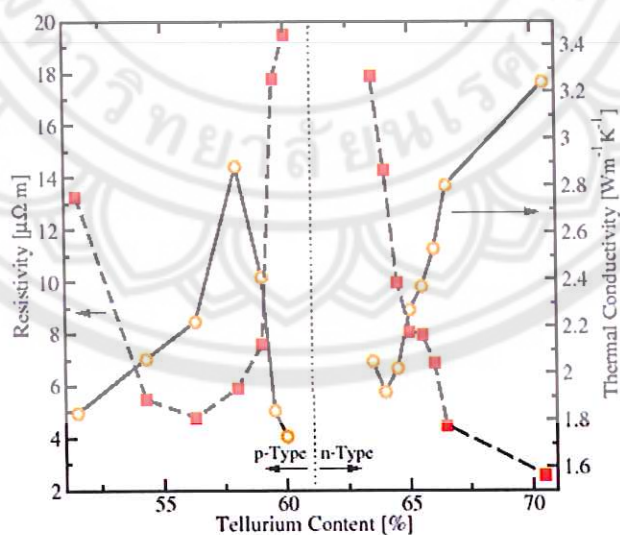


รูปที่ 2.34 โครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะโครงสร้างของผลึกเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z แต่ละชั้นมี 5 อะตอม และพันธะของแต่ละชั้นเป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ [32]

Bi_2Te_3 สามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ทั้งแบบเอ็นและแบบพี โดยขึ้นอยู่กับเทคนิคการสังเคราะห์ และส่วนประกอบทางเคมีของ Bi_2Te_3 ดังแสดงในรูปที่ 2.35 และ 2.36 จากรูปพบว่าเมื่อ Bi_2Te_3 มีส่วนผสมทางเคมีที่ของ Te มากกว่าสัดส่วนตามสูตรโมเลกุลแล้วมีผลทำให้ Bi_2Te_3 มีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น และในทางกลับกันเมื่อ Bi_2Te_3 ขาด Te ในสัดส่วนโมเลกุลก็ส่งผลให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี



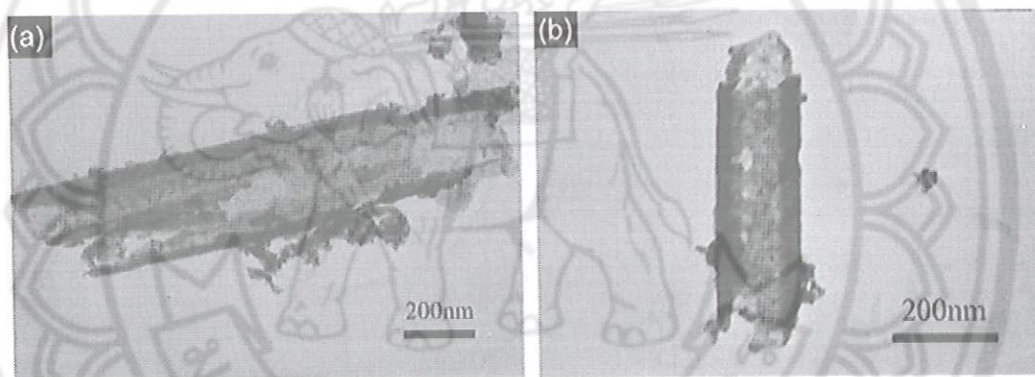
รูปที่ 2.35 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Te ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ Bi_2Te_3
ที่มา: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/mwagner/node53.html>



รูปที่ 2.36 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Te ต่อสมบัติทางไฟฟ้าและทางความร้อนของ Bi_2Te_3
ที่มา: <http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/mwagner/node53.html>

การเตรียมสารประกอบ Bi_2Te_3 ในปัจจุบันนั้นมีมากมายหลายวิธีด้วยกัน แต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อเสียแตกต่างกันไป การเลือกวิธีการสังเคราะห์นั้นก็ขึ้นอยู่กับว่ามีความต้องการ Bi_2Te_3 ไปประยุกต์ใช้งานในด้านใด การสังเคราะห์สามารถกำหนดหรือออกแบบการสังเคราะห์ให้ได้ขนาดและรูปร่างของ Bi_2Te_3 ตามต้องการ ทั้งขนาดระดับไมโครเมตร หรือนาโนเมตร หรือรูปร่างต่างๆ ยกตัวอย่างเช่น เป็นแผ่น เป็นท่อ เป็นผงละเอียด เป็นต้น ตัวอย่างรายละเอียดการรายงานผลการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ดังนี้

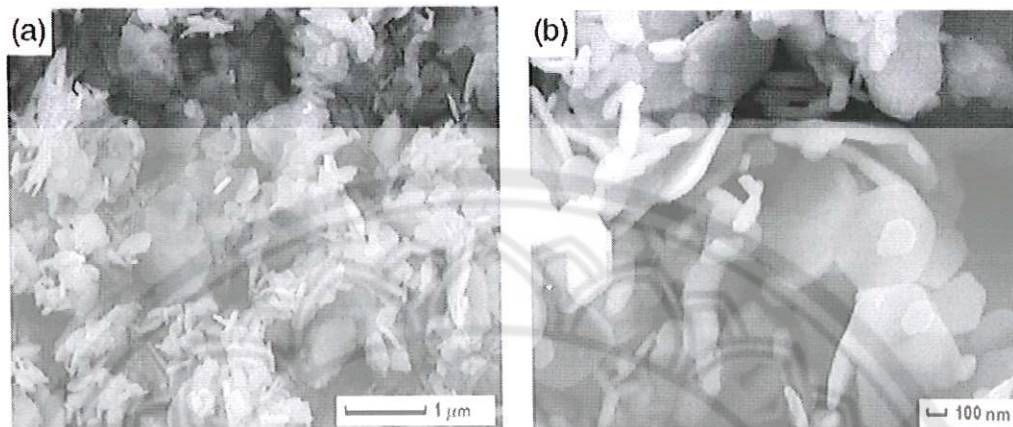
Cao และคณะ (2008) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ท่อขนาดนาโน (nanotubes) ของ Bi_2Te_3 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ BiCl_3 และ ผงโลหะ Te เป็นสารตั้งต้น ใช้ NaBH_4 เป็นตัวรีดิวซ์ และ NaOH เป็นตัวควบคุม pH ผลการทดลองพบว่าแท่งนาโน Bi_2Te_3 มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 100 nm มีความยาวประมาณ 500 nm ถึง 1 μm และความหนาของผนังท่อนาโน (tube wall thickness) ประมาณ 30-40 nm ดังรูปที่ 2.37 [33]



รูปที่ 2.37 รูป TEM ของท่อขนาดนาโนเมตรของ Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [33]

Zhao และคณะ (2005) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์อนุภาคนาโน Bi_2Te_3 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ BiCl_3 ผงโลหะ Te และ ผง TeO_2 เป็นสารตั้งต้น โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง รูปร่างผลึกของ Bi_2Te_3 ขึ้นอยู่กับกลไกการเกิดนิวคลีเอชัน (nucleation) ระหว่างการเกิดปฏิกิริยา โดยอนุภาคผลิตภัณฑ์ Bi_2Te_3 เริ่มจากการเกิดนิวคลีเอชันและมีการโตมากขึ้นจนนำไปสู่การมีรูปร่างที่มีลักษณะเป็น polyhedral ของ Bi_2Te_3 ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ สำหรับระบบที่มีความอิ่มตัวของ นิวคลีเอชันของ Bi_2Te_3 พบว่ามีการเกิดอนุภาคแบบแผ่นหกเหลี่ยม บาง นอกจากนี้ยังพบว่าถ้ามีการใช้ผงโลหะ Te เป็นสารตั้งต้น ผลิตภัณฑ์ Bi_2Te_3 ที่ได้มีรูปร่างส่วนใหญ่เป็นแท่งนาโนและท่อนาโน [34]

Xu และคณะ (2008) ประสบความสำเร็จในการเตรียมแผ่นนาโน (nanoplate) Bi_2Te_3 ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล โดยใช้ lamellar structure ($\text{BiCl}_4\text{-CTA}^+$) และ ผงโลหะ Te เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 210°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นแผ่นนาโนที่มีเส้นทแยงมุมระหว่าง 60-400 nm และหนา 50 nm ดังรูปที่ 2.38 [35]



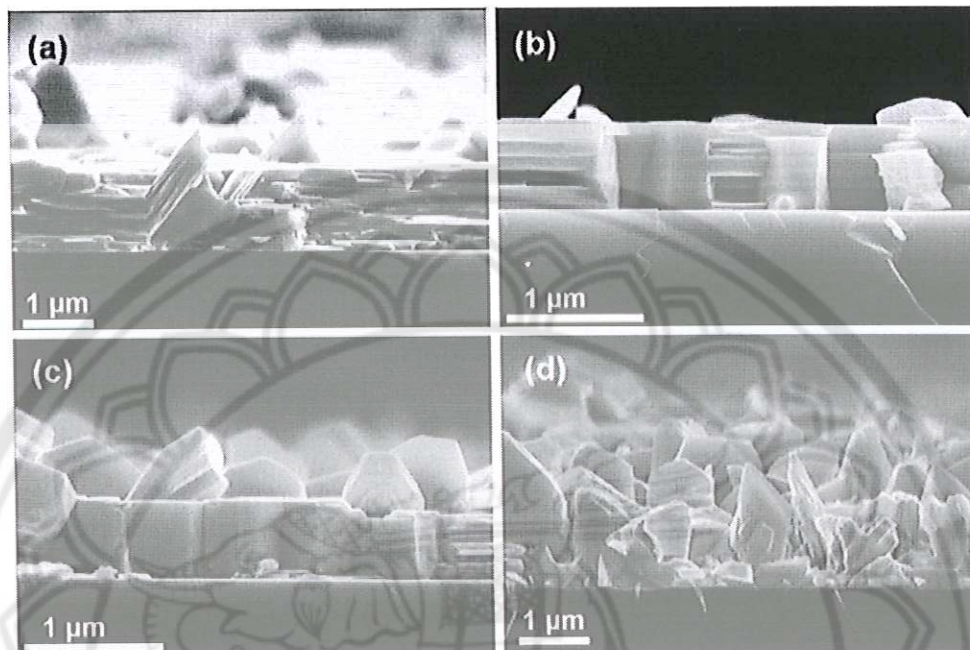
รูปที่ 2.38 รูป FESEM ของแผ่นนาโนของ Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล [35]

Kim และ Park (2010) รายงานผลการสังเคราะห์ 1D nanostructure ของ Bi_2Te_3 ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล โดยการใช้ผงโลหะของ Bi และ Te เป็นสารตั้งต้น โดยในขั้นตอนแรกมีการเตรียมเส้นลวดนาโน (nanowire) จากผงโลหะ Te ด้วยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 160, 180, 200, 220 และ 240°C ตามลำดับ ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน และปล่อยให้เย็นจนมีอุณหภูมิคงที่เท่ากับ 85°C ขั้นตอนต่อไปมีการเติมสารตั้งต้น Bi ที่มีการเตรียมเป็นสารละลายแล้ว จากนั้นทำการกวนต่อไปอีก 15 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 85°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำการล้างด้วยเอทานอลและ 3 M HCl และทำการอบที่อุณหภูมิ 70-80°C [36]

El-Sayed (2005) ศึกษาการเตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ด้วยวิธีการทำให้เป็นไอด้วยความร้อน (thermal evaporation technique) และมีการอบอ่อน (anneal) ที่อุณหภูมิ 150°C ในระบบสุญญากาศ ขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นตามความหนาของฟิล์มที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าระหว่าง 67-162 nm ค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 (direct energy gap) มีค่าเท่ากับ 0.21 eV [37]

Dheepa และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ด้วยวิธีการทำให้เป็นไอด้วยความร้อน พบว่าขนาดของเกรน (grain size) และความหนาแน่นของการเปลี่ยนตำแหน่ง (dislocation density) ของฟิล์มบาง Bi_2Te_3 นั้นขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์ม โดยเฉพาะขนาดของเกรนมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการอบอ่อนที่ระยะเวลาเพิ่มขึ้น สำหรับค่าช่องว่างแถบพลังงานแบบตรงมีค่าลดลงเมื่อฟิล์มบาง Bi_2Te_3 มีความหนาเพิ่มขึ้น [38]

Bailini และคณะ (2007) รายงานผลการเตรียมฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ด้วยเทคนิค pulsed laser deposition (PLD) ภายใต้สภาวะบรรยากาศของก๊าซอาร์กอนในช่วงความดัน 10-200 Pa โดยอุณหภูมิของซับสเตรท (substrate) อยู่ระหว่าง 250°C และ 350°C พบว่าถ้าระบบมีการปรับเปลี่ยนตัวแปร เช่น อุณหภูมิ ความดัน ส่งผลให้ได้สัณฐานหรือรูปร่างของผิวหน้าฟิล์มบาง Bi_2Te_3 ที่แตกต่างกัน ขนาดของผลึกมีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของการทำ PLD นอกจากนี้พบว่าขนาดของผลึกมีการเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมากตามสภาวะการทำการอบอ่อน แสดงดังรูปที่ 2.39 [39]



รูปที่ 2.39 ภาพตัดขวางของฟิล์ม Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิค pulsed laser deposition [39]

บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย

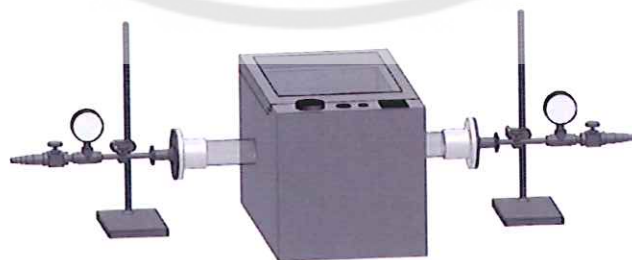
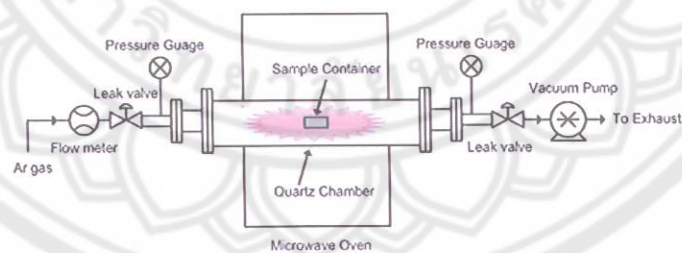
การสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ด้วยเทคนิคไมโครเวฟพลาสมาโดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดพลาสมาและเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานความร้อนของเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาสำหรับการทำปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็งของสารตั้งต้น วิธีการดำเนินการวิจัยแบ่งออกเป็น 4 ส่วน

3.1 ระบบเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา (microwave plasma system)

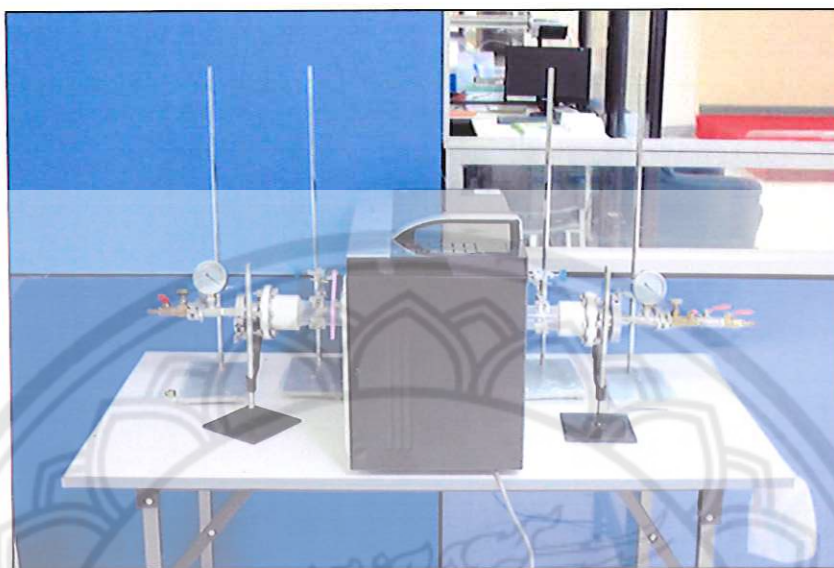
ระบบเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาประกอบไปด้วยวัสดุอุปกรณ์ดังต่อไปนี้

- 1) เตาไมโครเวฟ ที่กำลัง 1,000 W ความถี่ 2.45 GHz
- 2) ปั๊มสุญญากาศ (vacuum pump) ขนาด 1 แรงม้า
- 3) วาล์วเปิด/ปิด ชนิดปรับละเอียด
- 4) ท่อควอทซ์ ยาว 60 cm เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 4.8 cm หนา 0.20 cm
- 5) เกจวัดความดันช่วงสุญญากาศ
- 6) ชุดเสตนเลสฝาปิดท่อควอทซ์ เพื่อป้องกันการสูญเสียความเป็นสุญญากาศ

รูปไดอะแกรมของอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาแสดงในรูปที่ 3.1 โดยระบบนี้เป็นระบบที่นักวิจัยได้คิดค้นและพัฒนาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์สารแบบสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงขนาดเล็กมาทำปฏิกิริยากันโดยตรงภายในพลาสมา รูปที่ 3.2 แสดงรูปจริงของอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาที่ใช้ในการทดลองครั้งนี้



รูปที่ 3.1 ไดอะแกรมของอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา



รูปที่ 3.2 อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาที่สร้างขึ้นและใช้ในงานวิจัย

3.2 การสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา

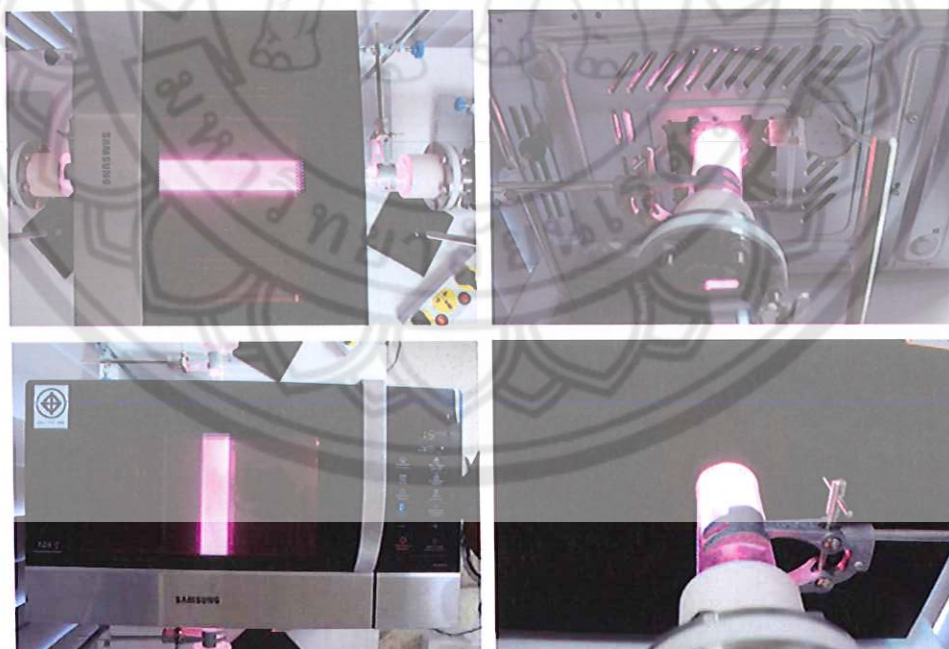
3.2.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

- 1) ผงบิสมัท (Bismuth powder) เกรดวิเคราะห์ (Analytical grade) บริษัท Fluka
- 2) ผงเทลลูเรียม (Tellurium powder) เกรดวิเคราะห์ บริษัท Fluka
- 3) เครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา (microwave plasma system)
- 4) แก๊สอาร์กอน (Ar gas)
- 5) หลอดบรรจุสาร (silica tube)
- 6) เครื่องชั่งสาร (weigh balance)
- 7) ครกบดสาร (milling tools)

3.2.2 ขั้นตอนการทดลอง

- 1) ชั่งผงบิสมัทและเทลลูเรียมตามอัตราส่วนทางเคมี (stoichiometric ratio) ตามอัตราส่วนประกอบของ Bi_2Te_3 คือ $\text{Bi}:\text{Te}=2:3$ โดยมีน้ำหนักรวมของส่วนผสมของสารตั้งต้นเท่ากับ 1 กรัม
- 2) นำส่วนผสมที่ได้มาบดรวมกันด้วยครกบดสาร โดยทำการบดด้วยแรงน้อยๆ เป็นเวลา 5 นาที หลังจากนั้นนำส่วนผสมใส่หลอดบรรจุสาร
- 3) นำหลอดบรรจุสารไปวางบริเวณตรงกลางของท่อควอทซ์ภายในเตาไมโครเวฟ ตามรูป 3.1 แล้วทำการประกอบชุดฝาปิดท่อควอทซ์ให้แน่นเพื่อรักษาความดันภายในท่อควอทซ์ให้เป็นสุญญากาศ ตามรูป 3.2
- 4) ทำการเปิดปั๊มสุญญากาศและเปิดวาล์วระบบเพื่อดูดอากาศภายในท่อควอทซ์ให้มีความดันสมบูรณ์เท่ากับ 4.3 ± 1 kPa ทิ้งไว้ 15 นาที

- 5) เมื่อครบเวลา 15 นาทีแล้ว ทำการเปิดวาล์วแก๊สอาร์กอนเพื่อให้แก๊สอาร์กอนไหลเข้าที่ท่อควอทซ์อย่างช้า ๆ จนมีความดันสมบูรณ์เท่ากับความดันบรรยากาศ หลังจากนั้นปิดวาล์วแก๊สอาร์กอน
- 6) ทำขั้นตอนที่ 4 และ 5 เป็นจำนวน 3 รอบ เพื่อให้แน่ใจว่าไม่มีแก๊สออกซิเจนเหลืออยู่ในท่อควอทซ์ เพื่อป้องกันการเกิดสารประกอบออกไซด์ในระหว่างการทำปฏิกิริยาของบิสมีท์กับเทลลูเรียม
- 7) เปิดเตาไมโครเวฟที่กำลัง 900, 600 และ 450 W แล้วทำการหาเวลาที่เหมาะสมที่ทำให้ปฏิกิริยาระหว่างบิสมีท์และเทลลูเรียมเกิดขึ้นโดยสมบูรณ์ รูปที่ 3.3 แสดงไมโครเวฟพลาสมาที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 โดยพลาสมาที่ได้มีสีชมพูม่วง โดยเกิดพลาสมาเฉพาะภายในท่อควอทซ์ที่อยู่ในส่วนช่องอบของเตาไมโครเวฟเท่านั้น
- 8) เมื่อครบเวลาที่กำหนด ปล่อดตัวอย่างให้เย็นในสภาวะสุญญากาศจนมีอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง แล้วทำการปิดปั๊มสุญญากาศ
- 9) นำตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกจากท่อควอทซ์ แล้วมาทำการบดด้วยครกบดสารจนเป็นผงละเอียด แล้วเก็บตัวอย่างในถุงเก็บตัวอย่างที่สามารถป้องกันการสัมผัสกับอากาศ และนำไปเก็บไว้ที่โถดูดความชื้น (desiccator) เพื่อรอการนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่อไป



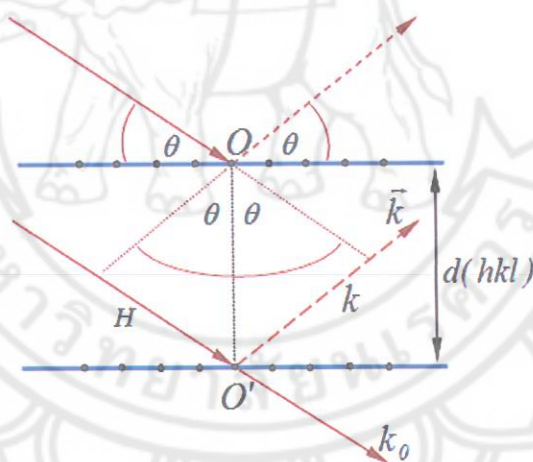
รูปที่ 3.3 อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาระหว่างการสังเคราะห์ Bi_2Te_3

3.3 การหาเฟส สัณฐานวิทยา และสมบัติการดูดกลืนแสงของ Bi_2Te_3

3.2.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นคงที่ค่าหนึ่ง มาใช้วิเคราะห์หาเฟสของสารที่นำมาวิเคราะห์หรือหาสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่างเพื่อหารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) ของสารตัวอย่างแล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) นอกจากนี้เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) อีกด้วย

หลักการและวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิค XRD ใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอน (λ) และทราบค่าความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน แล้วทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่าง ๆ กันโดยมีหัววัด (detector) เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการเลี้ยวเบนเป็นรังสีที่ประกอบด้วยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากอะตอมจำนวนมากแล้วมารวมกันแบบเสริมกัน



รูปที่ 3.4 ไดอะแกรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

จากรูปที่ 3.4 สามารถเขียนความสัมพันธ์ของ path difference ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้เป็น

$$\delta = HO + OK = 2d(hkl)\sin\theta$$

รังสีที่ได้จากการเลี้ยวเบนของทั้งสองระนาบนี้มีเฟสตรงกัน ทำให้เกิดการรวมตัวแบบเสริมกัน ก็ต่อเมื่อ path difference มีขนาดเท่ากับจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น λ ตามสมการกฎของแบรกก์

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad (3.1)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3,$

$\lambda =$ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์, λ ของ $\text{CuK}\alpha$ radiation = 0.154056 nm

$d =$ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

$\theta =$ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

สมการ 3.1 คือกฎของแบรกก์ ซึ่งแปลความหมายได้ว่า การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อค่าของ hkl , d , θ , และ λ ที่ทำให้สมการนี้เป็นจริง เมื่อค่า $n = 1, 2, 3, \dots$ โดยมุม θ ที่เข้าเงื่อนไขการเลี้ยวเบนเรียกว่า มุมแบรกก์ (Bragg angle) และค่า n เป็นลำดับการเลี้ยวเบน ซึ่งมุมแบรกก์ที่เล็กที่สุดสำหรับค่า hkl , d และ λ ที่กำหนดให้เป็นมุมที่ทำให้การเลี้ยวเบนลำดับที่ 1 ($n = 1$) โดยมุมตกกระทบหรือมุมเลี้ยวเบน (θ) ของรังสีเอ็กซ์ นั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย

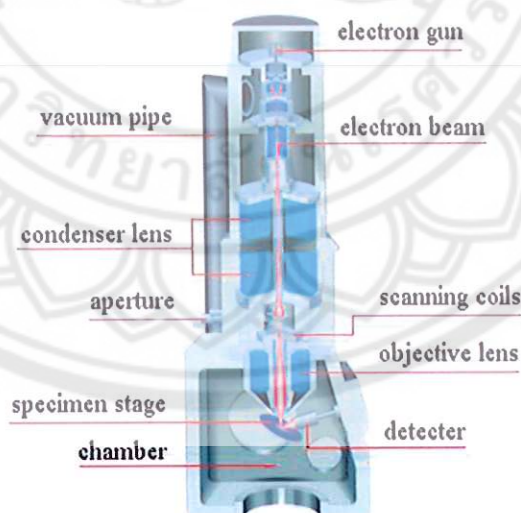
วิธีการที่ใช้หาเฟสสำหรับงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค powder methods โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer เช่น Bruker AXS: D8 ADVANCE และ Rigaku: RINT2000/PC ขั้นตอนการวิเคราะห์มีรายละเอียดดังนี้ นำสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์มาเทใส่บน XRD holder ที่มีช่องว่างสำหรับบรรจุสารอัดสารให้แน่นจนมีผิวหน้าเรียบ หลังจากนั้นนำกระจกสไลด์มาปิดผิวหน้าของตัวอย่างให้เรียบอีกครั้งหนึ่ง โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ λ ของ $\text{CuK}\alpha = 0.154056$ nm ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10–120 องศา ใช้อัตราการแสกน 0.04°/วินาที หลังจากได้ผลวิเคราะห์แล้ว นำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เพื่อวิเคราะห์หาเฟส หาโครงสร้างผลึกต่อไป รูปที่ 3.5 แสดงตัวอย่างของ XRD holder และเครื่อง XRD ที่ใช้ในการงานวิจัย



รูปที่ 3.5 ตัวอย่างของ (ก) XRD holder และ (ข) เครื่อง Bruker AXS: D8 ADVANCE

3.2.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

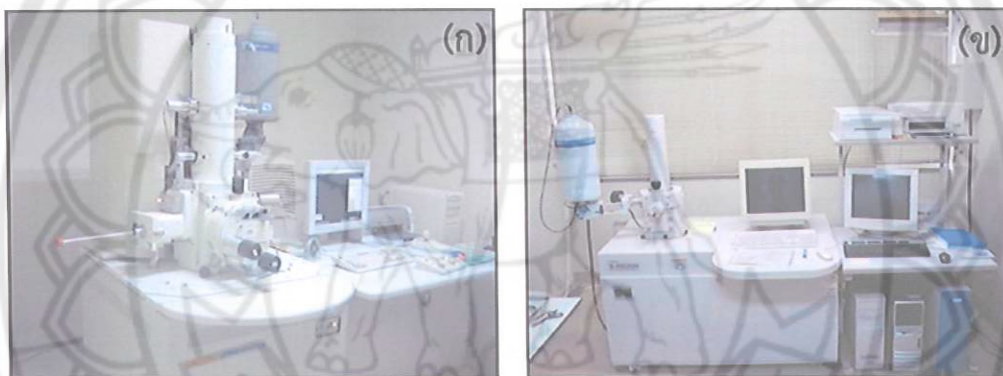
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยมี electron gun ทำหน้าที่ผลิตลำอิเล็กตรอน SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และได้ภาพเป็น 3 มิติ และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดา มีค่าต่ำ ใช้ดูวัตถุเล็กสุดประมาณ $0.2\ \mu\text{m}$ และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3,000 เท่า จึงไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากกว่านี้ได้ ทำให้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดมากกว่า และมีอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (spatial resolution) สูง เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) เพื่อวิเคราะห์หาส่วนประกอบของธาตุเคมี คำนวณธาตุเชิงปริมาณ และการกระจายตัวของธาตุในตัวอย่าง และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน [40, 41]



รูปที่ 3.6 ส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [40]

หลักการการทำงานของกล้อง SEM ผลิตลำอิเล็กตรอน (electron gun) ทำจากขดลวดทั้งสแตนซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) โดยสามารถควบคุมปริมาณการปลดปล่อยอิเล็กตรอนด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงสูง

(high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบบนชิ้นงานและส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่าง และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานตัวอย่างมีการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวชิ้นงานได้หลายประการ เช่น Back scattered electron, Secondary electron Characteristic X-rays และอื่นๆ เป็นต้น สัญญาณแบบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตามอันตรกิริยา ไม่ว่าจะเป็สัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (back scattered electron) หรือ x-ray สัญญาณแต่ละชนิดถูกจับด้วยดีเท็กเตอร์ (detector) และแปลผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด ส่วนประกอบของกล้อง SEM แสดงดังรูปที่ 3.6 และกล้อง SEM ที่ใช้ในงานวิจัยแสดงดังรูปที่ 3.7 คือ Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL และ Hitachi รุ่น S2600H



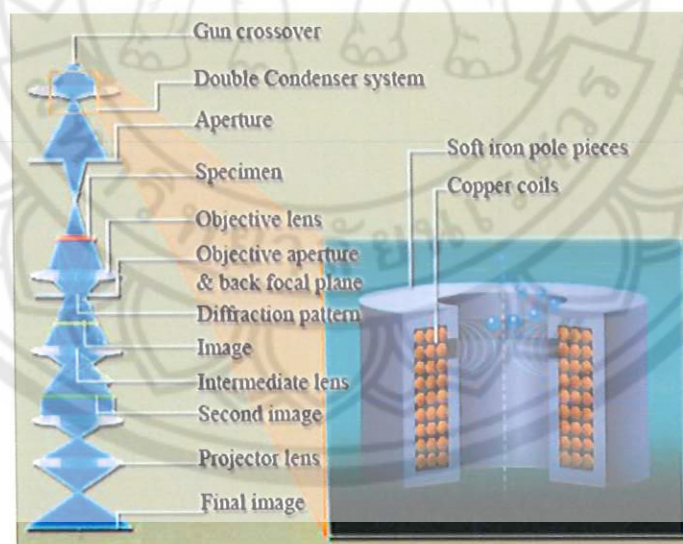
รูปที่ 3.7 (ก) Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL และ (ข) Hitachi รุ่น S2600H

ในการเตรียมชิ้นงานก่อนนำไปวิเคราะห์ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง สามารถเตรียมได้โดยนำผง Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ได้ผสมกับเอทานอลแล้วนำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นนำหลอดหยด (dropper) มาหยดลงบนแผ่นเทปทองแดง (copper tape) รองจนแห้งแล้วนำแผ่นเทปทองแดงมาติดบนแท่นติดสารตัวอย่าง (sample holder) สำหรับเครื่อง SEM จากนั้นนำแท่นติดสารตัวอย่างไปพ่นเคลือบทอง (Gold sputtering) ให้ทั่วชิ้นงานตัวอย่าง แล้วก็นำเข้าเครื่องเพื่อไปวิเคราะห์ชิ้นงาน สำหรับชิ้นงานที่เป็นชิ้นงานใหญ่ (Bulk sample) เตรียมชิ้นงานได้โดยนำชิ้นงานติดลงบนเทปกาวคาร์บอนชนิด 2 หน้า โดยหน้าหนึ่งไว้สำหรับติดตัวอย่าง อีกหน้าหนึ่งเอาไว้ติดกับแท่นติดสารตัวอย่าง แต่ชิ้นงานนี้ไม่มีการพ่นเคลือบทองบนผิวหน้าชิ้นงาน

3.2.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

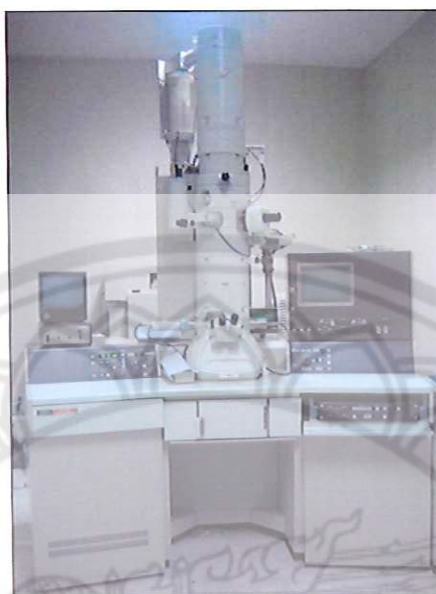
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope; TEM) ใช้อิเล็กตรอนจากเครื่องยิงอิเล็กตรอนไปกระทบกับชิ้นงานที่มีความหนาไม่มากนัก (< 100 nm) หรือชิ้นงานที่ใช้ศึกษาที่มีความบาง เพื่อให้อิเล็กตรอนทะลุผ่านชิ้นงานและถูกโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ จากนั้นถูกขยายด้วยเลนส์โปรเจกเตอร์ และในขั้นตอนสุดท้ายเกิดการสร้างภาพขึ้น

หลักการทำงานของเครื่อง TEM คือ ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านเลนส์รวมอิเล็กตรอน (condenser lens) ทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดใหญ่หรือเล็กได้ตามความต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่ทำการศึกษา (specimen) ไป ซึ่งตัวอย่างที่ศึกษาต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1–100 nm) จากนั้นเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่าง และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็ถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นได้รับการขยายด้วยเลนส์ถ่ายทอดภาพไปสู่จอร์บ (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่สามารถปรากฏบนฉากเรืองแสง ในที่สุดสามารถเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้โดยภาพที่ได้เป็น 2 มิติ ดังแสดงในรูปที่ 3.8 [42]



รูปที่ 3.8 ส่วนประกอบและการทำงานของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) [42]

การเตรียมตัวอย่างคล้ายกับการเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แต่แตกต่างกันตรงที่เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย TEM มีการหยดสารตัวอย่างลงบน copper grid แทน จากนั้นรอให้แอลกอฮอล์ระเหยจนแห้งสนิท จึงนำไปเข้าเครื่อง TEM เพื่อทำการถ่ายภาพ เครื่อง TEM ที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือกล้อง TEM รุ่น JSM-2010 ของบริษัท JEOL ดังแสดงในรูปที่ 3.9



รูปที่ 3.9 TEM รุ่น JSM-2010 ของบริษัท JEOL ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กทรอนิกส์
สถานบริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

3.2.4 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน (Raman Spectroscopy)

รามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) เป็นรูปแบบหนึ่งของสเปกโทรสโกปีแบบสั่น (Vibrational Spectroscopy) เช่นเดียวกับเครื่องมืออินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Infrared Spectroscopy) ซึ่งความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรดทำให้เกิดปรากฏการณ์เปลี่ยนโมเมนต์ขั้วคู่ (dipole moment) ส่วนแลบรามานเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนความเป็นขั้วได้ (polarizability) ซึ่งมีหลายกรณีที่มีการเกิดการทรานซิชันเกิดขึ้นได้ในกรณีของรามาน แต่ไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในกรณีของอินฟราเรด เครื่องรามานดังแสดงในรูป 3.10 เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยอาศัยหลักการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic scattering) ของแสง โดยผลึกหรือโมเลกุลที่ความถี่ตั้งแต่ UV (ultraviolet) ถึง NIR (near infrared) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความถี่อันเนื่องมาจากการที่ผลึกหรือโมเลกุลได้รับหรือสูญเสียพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่งจากการทรานซิชัน (transition) ระหว่างชั้นพลังงานของการสั่นหรือการหมุน (photon-phonon scattering) ซึ่งให้ข้อมูลเกี่ยวกับ Raman mapping, microscopy และ spectroscopy โดยบอกรายละเอียดต่างๆ ของวัสดุ ได้แก่องค์ประกอบธาตุเคมี (composition) พันธะเคมี (bonding) โครงสร้าง (structure) เฟส (phase) การบอกตำแหน่ง (localization) ขนาด (size) ความเครียดเหนี่ยวนำ (induced stress) และกลไกการเกิดปฏิกิริยา (reaction mechanism) เป็นต้น สเปกตรัมรามาน (Raman Spectrum) เป็นกราฟที่ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีรามานที่กระเจิงออกมาเทียบกับความถี่ที่แตกต่างออกไปจากความถี่ของแสงตกกระทบ (นิยมใช้หน่วยของเลขคลื่นเป็น cm^{-1}) ซึ่งความแตกต่างของความถี่นี้เรียกว่าการเลื่อนรามาน (Raman Shift) ค่าที่ใช้ในการสร้างกราฟนิยมใช้ความถี่ในย่านของสโตก (stoke shift)

การเตรียมชิ้นงานตัวอย่างทำได้โดย นำตัวอย่างมาวางบนแผ่นกระจกสไลด์ปรับผิวหน้าให้มีความเรียบ นำไปวางที่เครื่องวิเคราะห์รามาน (Horiba Jobin Yvon, รุ่น T6400JY ประเทศฝรั่งเศส) เปิดแสงเลเซอร์จากหลอดอาร์กอนเลเซอร์ ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวคือ 514.5 nm และมีกำลัง 7.5 W ปรับโฟกัสลงบนชิ้นงานตัวอย่างโดยกล้องจุลทรรศน์ (microscope) ดำเนินการวิเคราะห์โดยสั่งให้เครื่องทำงานด้วยโปรแกรม Lab spec และดำเนินการเก็บข้อมูล โดยโปรแกรมแสดงผลการวิเคราะห์ทางจอกอมพิวเตอร์ โดยเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง Raman shift (cm^{-1}) กับความเข้มของพีค (intensity)

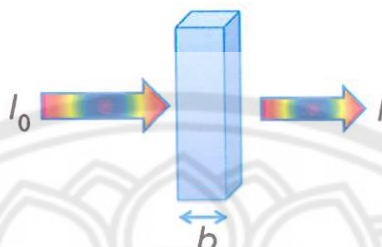


รูปที่ 3.10 เครื่อง Raman spectroscopy ของบริษัท Horiba Jobin Yvon, รุ่น T6400JY

3.2.5 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy

โดยทั่วไปแล้ว Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy หรือ UV-Vis-NIR spectrometer เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ ซึ่งในปัจจุบันเป็นเครื่องมือที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ประยุกต์ใช้ได้กว้างขวาง มีความรวดเร็วและมีความแม่นยำสูง การวิเคราะห์เชิงปริมาณของเทคนิคนี้อาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ “เบียร์-แลมเบิร์ต” (Beer-Lambert's Law) หรือเรียกสั้น ๆ ว่ากฎของเบียร์ ซึ่งมีใจความดังนี้ “สัดส่วนของรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ถูกดูดกลืนโดยตัวกลางที่เป็นเนื้อเดียวกันเป็นฟังก์ชันแบบเอ็กโปเนนเชียล (Exponential Function) กับความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนรังสีและความยาวของเส้นทางที่รังสีผ่านสารตัวอย่าง” หรือกล่าวได้ว่า เมื่อผ่านลำแสงที่มีความเข้มเริ่มต้น I_0 เข้าไปใน

สารตัวอย่างสารที่มีความหนาเท่ากับ b ทำให้โฟตอนของลำแสงเกิดอันตรกิริยากับอะตอมหรือโมเลกุลของสารทำให้ความเข้มของลำแสงลดลงจาก I_0 เป็น I ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงผ่านเข้า (I_0) และผ่านออก (I) ของตัวอย่าง

จากรูปที่ 3.11 สามารถเขียนสมการค่าการส่องผ่าน (Transmittance, T) เป็นสัดส่วนปริมาณความเข้มแสงที่ผ่านออกจากตัวอย่าง (I) ต่อปริมาณความเข้มแสงผ่านเข้าไปในตัวอย่าง (I_0) ดังนี้

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.2)$$

ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) สามารถคำนวณได้จาก

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon b C \quad (3.3)$$

- โดยที่
- A = ค่า Absorbance หรือ optical density
 - T = ค่าการส่องผ่านของตัวอย่าง (Transmittance)
 - I_0 = ความเข้มแสงที่ผ่านเข้ามาในตัวอย่าง (Intensity of Incident Light)
 - I = ความเข้มแสงที่ผ่านออกจากตัวอย่าง (Intensity of Transmitted Light)
 - b = ความหนาของสารละลาย ที่ไม่มีขนาดเท่ากับหลอด cuvette สำหรับใส่ตัวอย่าง (Path length of sample หรือ cell length), $b = 10$ cm
 - ϵ = Molar absorptivity เป็นสมบัติหนึ่งของตัวอย่าง ค่านี้ระบุว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดกลืนรังสีมากน้อยเพียงใดใน 1 โมล
 - C = ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/m^3) หรือ mole/l หรือ Molar

จากหลักการดังกล่าว นอกจากนำมาใช้คำนวณหาปริมาณของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้แล้ว ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap, E_g) ทั้งแถบช่องว่าง

พลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,dir}$) และแบบไม่ตรง (indirect energy gap, $E_{g,ind}$) [43-45] สามารถคำนวณได้จาก

$$(\alpha_{abs}hv) = a(hv - E_g)^n \quad (3.4)$$

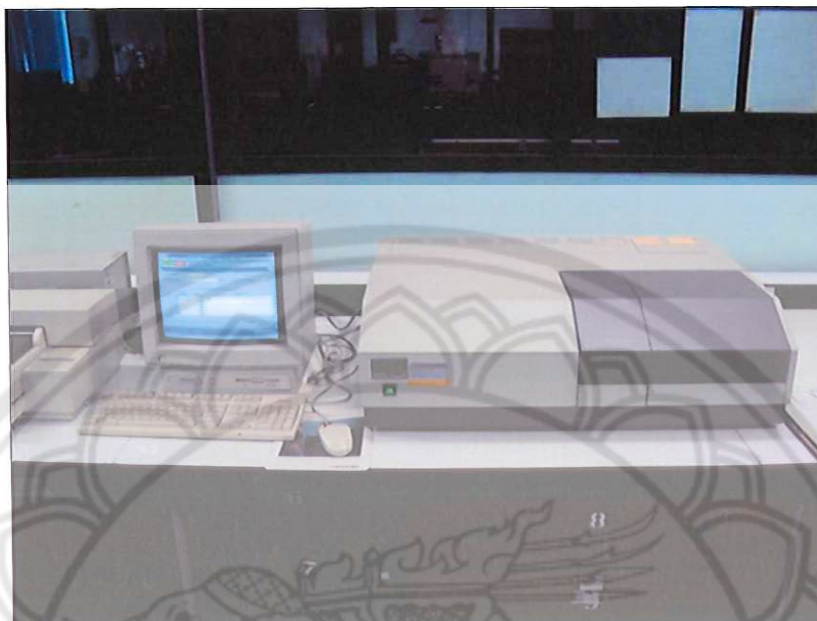
$$\alpha_{abs} = -\frac{\log T}{t} \quad (3.5)$$

$$t = \frac{bC}{d} \quad (3.6)$$

โดยที่	α_{abs}	= ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรวม (total absorption coefficient)
	hv	= พลังงานโฟตอน (photon energy)
	a	= ค่าคงที่ (constant)
	E_g	= แถบช่องว่างพลังงาน (energy gap)
	n	= 1/2 สำหรับแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง หรือ = 2 สำหรับแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง
	T	= effective thickness
	b	= ความหนาของสารละลาย ที่ไม่มีขนาดเท่ากับ cuvette สำหรับใส่ตัวอย่าง (Path length of sample หรือ cell length)
	d	= ความหนาแน่นของสาร (density)
	C	= ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/m^3) หรือ mole/L หรือ Molar

จากสมการ 3.4-3.6 สำหรับการหาค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงทำได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับ hv และสำหรับแบบไม่ตรงสามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ กับ hv ทำการลากเส้นตรงตามความชันของกราฟ (extrapolated straight line) มาตัดที่ค่า $(\alpha hv)^2$ หรือ $(\alpha hv)^{1/2}$ เท่ากับศูนย์ และค่าที่อ่านบนแกน x มีค่าเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน

การเตรียมตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ทำได้โดย นำสารตัวอย่างผสมกับเอทานอลให้มีความเข้มข้น $0.001 \text{ g}/\text{cm}^3$ นำไปเขย่าด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 15 นาที แล้วนำมาใส่ในหลอด cuvette จากนั้นนำไปใส่ในเครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer แบบ 2 beam ดังรูปที่ 3.12 และทำการปิดฝาเครื่อง ทำการวัดค่าการดูดกลืนของแสงที่ส่องผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างโดยใช้ความยาวคลื่นตั้งแต่ 250–2,500 nm โดยวิเคราะห์ที่ตัวอย่างละ 10 นาที จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาคำนวณและสร้างกราฟตามความสัมพันธ์ต่างๆ ตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เพื่อหาค่าแถบช่องว่างพลังงานของสารตัวอย่าง



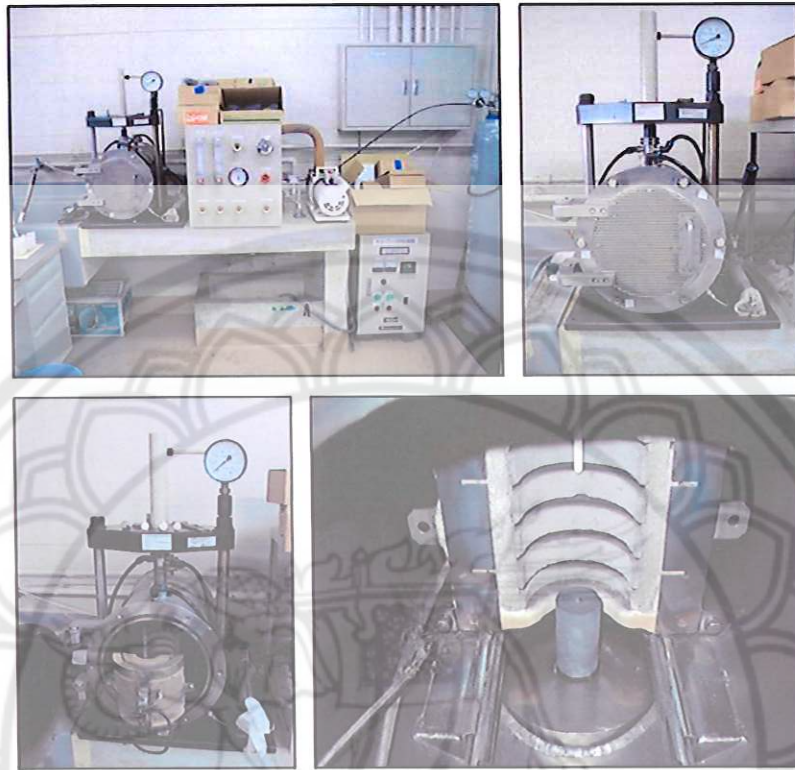
รูปที่ 3.12 เครื่อง UV-Vis-NIR Spectrophotometer, Lambda 19 Perkin Elmer

3.4 การวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

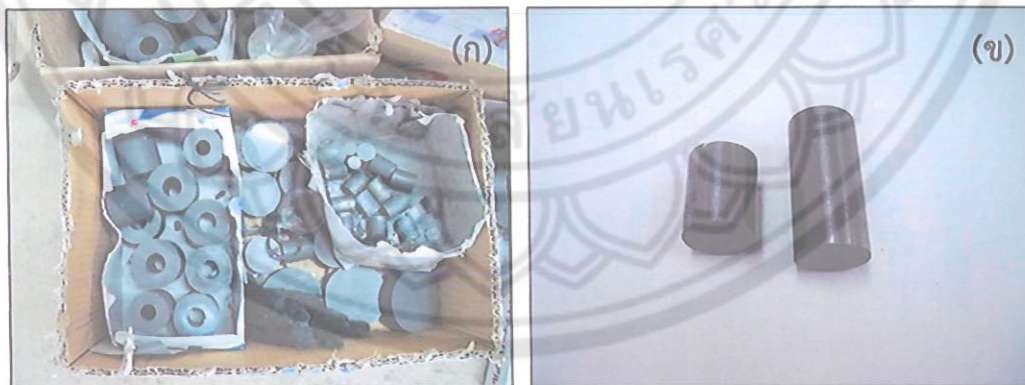
การนำวัสดุไปวัดค่าทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น ตัวอย่างที่เป็นผงขนาดเล็กต้องนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นงานด้วยใช้วิธีการอัดร้อน (hot pressing) ก่อน จากนั้นนำไปวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งเครื่องมือที่ใช้วัดคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกได้แก่ เครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ของซีเบคและความต้านทานไฟฟ้า (Seebeck Coefficient/Electric Resistance Measuring System, ZEM-1, ULVAC, Japan) และเครื่องมือวัดค่าทางความร้อน Laser Flash Thermal Constants Analyzer

3.4.1 การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยการอัดร้อน (hot pressing)

การขึ้นรูปชิ้นงานด้วยวิธีการอัดร้อน (hot pressing) ดังแสดงเครื่องอัดร้อนในรูปที่ 3.13 โดยใช้แม่แบบทำจากแกรไฟต์ (graphite) ที่มีรูสำหรับใส่สารตัวอย่างขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm ดังรูปที่ 3.14 (ก) โดยใส่สารตัวอย่างประมาณ 12-15 กรัม เพื่อให้ได้ชิ้นงานสูงมากกว่า 1.2 cm เนื่องจากต้องมีการตัดชิ้นงานไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและวัดค่าการแพร่ความร้อนจากชิ้นงานขึ้นเดียวกัน สภาวะการอัดร้อนชิ้นงาน Bi_2Te_3 ทำการอัดภายใต้แรงดัน 45 MPa อุณหภูมิการอัด 450°C (723 K) ทำการอัดร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในสภาวะแวดล้อมของแก๊สอาร์กอนที่ไหลเข้าไปในห้องอัดร้อนอย่างต่อเนื่อง เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของสารตัวอย่าง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นภายใต้สภาวะแวดล้อมการไหลของแก๊สอาร์กอนจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง นำชิ้นงานออกจากแม่แบบ ลักษณะของชิ้นงานแสดงดังรูปที่ 3.14(ข) ทำการวัดขนาดที่ได้จากการอัดเพื่อนำไปคำนวณหาความหนาแน่นของตัวอย่างชิ้นงานเพื่อเปรียบเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีหรือกับค่ามาตรฐาน (relative density)



รูปที่ 3.13 เครื่องอัดร้อน (hot pressing)

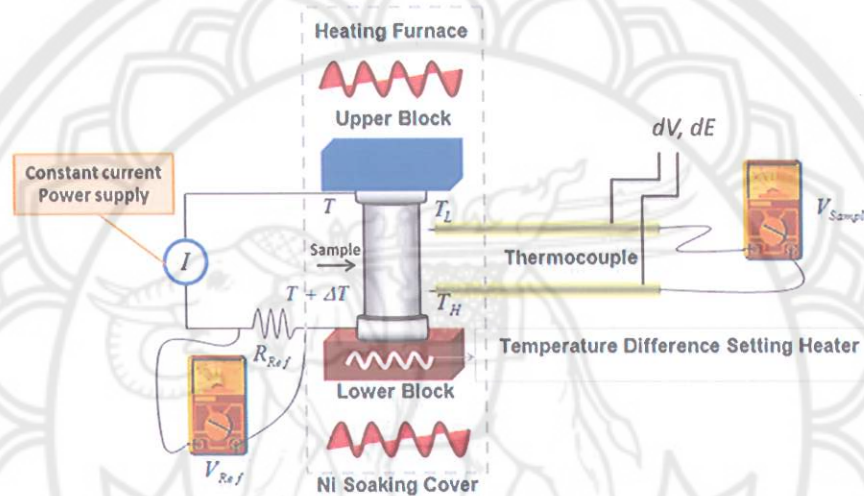


รูปที่ 3.14 (ก) แม่แบบแกรไฟต์ขนาดต่างๆ (ข) ชิ้นงานที่ผ่านการอัดร้อนที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm

3.4.2 การวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่อง ULVAC ZEM-1 ของบริษัท ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น เป็นอุปกรณ์ที่สามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกันทั้งสองค่าในเวลาเดียวกัน ตามอุณหภูมิที่กำหนดไว้ภายใต้สภาพแวดล้อมของแก๊ส

ฮีเลียม (Helium atmosphere) โดยสามารถวัดอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800°C การกำหนดตัวแปรและการสั่งงานในการวัดถูกควบคุมด้วยโปรแกรมผ่านระบบคอมพิวเตอร์ ซึ่งมีการกำหนดการวัดโดยอัตโนมัติด้วยความแตกต่างของอุณหภูมิในแต่ละอุณหภูมิตามที่ระบุไว้ และมีการกำหนดกระแสที่จ่ายผ่านชิ้นงานโดยทั่วไปประมาณ 100 mA รูปที่ 3.15 แสดงไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 และรูปที่ 3.16 แสดงเครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบครุ่น ULVAC ZEM-1 ของบริษัท ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น



รูปที่ 3.15 ไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 สำหรับใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานถูกวัดด้วยวิธี 4 ขั้วมาตรฐาน (standard four probe method) โดยมีการให้กระแสไฟฟ้าที่คงที่ทั้งสองขั้วของตัวอย่างคือขั้วบนและขั้วล่าง โดยกระแสที่ใช้ประมาณ 100 mA แล้วทำการวัดค่าความต่างศักย์ที่ลดลงเท่ากับ dV ที่ตำแหน่งทั้งสองของเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\rho_{\text{Sample}} = \frac{V_{\text{Sample}}}{V_{\text{Ref}}} \times R_{\text{Ref}} \times \frac{A_{\text{Sample}}}{L_{\text{Sample}}} \quad (3.7)$$

- โดยที่ ρ_{Sample} = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot \text{m}$
 V_{Sample} = ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง (voltage between two probes), V
 V_{Ref} = ค่าความต่างศักย์อ้างอิง (voltage dropped across the standard resistor), V
 R_{Ref} = ค่าความต้านทานอ้างอิง (standard resistor), Ω
 A_{Sample} = พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่างชิ้นงาน (cross section of the sample), m^2
 L_{Sample} = ระยะห่างของเทอร์โมคัปเปิล (distance between two thermocouples), m

สำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เครื่อง ULVAC ZEM-1 สามารถวัดได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 25-800°C โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคคำนวณจากสมการ

$$S = \frac{V_{\text{Sample}}}{T_H - T_L} \quad (3.8)$$

โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค, V/K
 V_{Sample} = ค่าความต่างศักย์ของตัวอย่าง (voltage between two probes), V
 T_H = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของขั้วด้านร้อน, K
 T_L = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของขั้วด้านเย็น, K

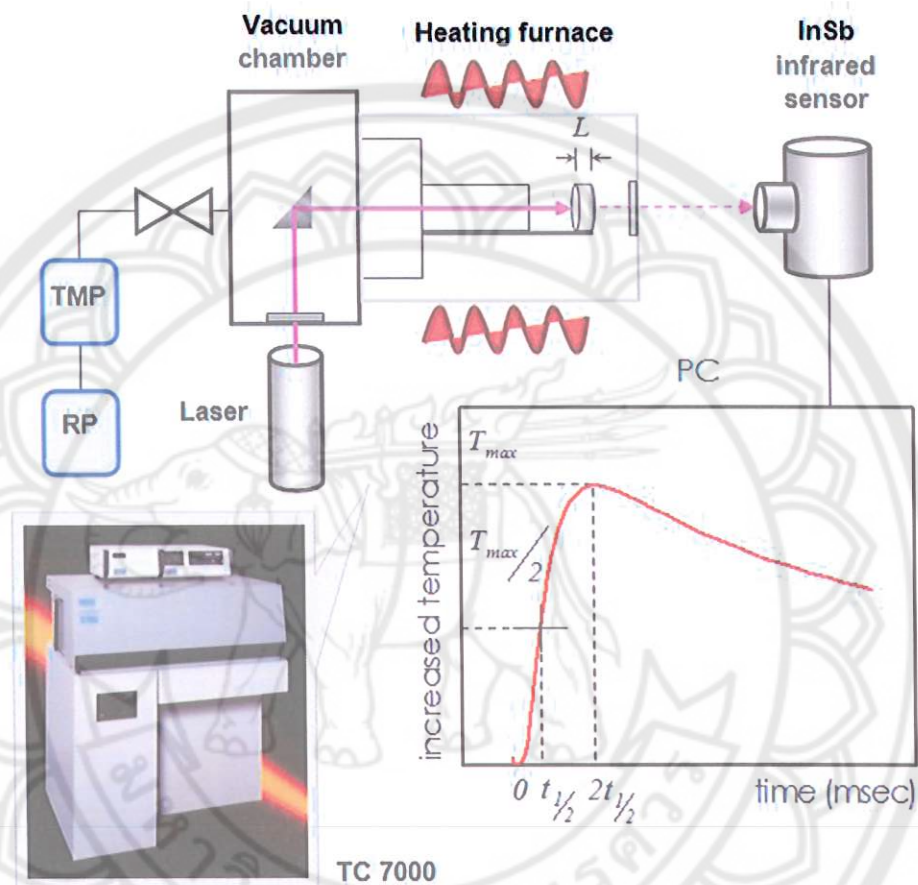


รูปที่ 3.16 เครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ULVAC ZEM-1 บริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น

3.4.3 การวัดสมบัติทางความร้อน (Measuring thermal properties)

การวัดสมบัติทางความร้อนของชิ้นงานทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและวัสดุอื่นๆ สามารถวัดได้โดยเทคนิค Laser flash thermal diffusivity (LFTD) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันในปัจจุบัน สำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อน (thermal diffusivity, α) ของชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง โดยแอมแกรมของส่วนประกอบสำหรับเครื่องมือ LFTD แสดงดังรูปที่ 3.17 โดยตัวอย่างชิ้นงานที่นำมาใช้วัดต้องมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางมากกว่าความหนาของชิ้นงาน ปกติตัวอย่างที่นำมาใช้วัดมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm หนาประมาณ 0.1 cm จากรูปหน้าชิ้นงานฝั่งซ้ายถูกรับแสงเลเซอร์แบบลูกคลื่น

(pulse) ภายในเวลาไม่เกินระดับมิลลิวินาที (millisecond) อุณหภูมิที่เกิดขึ้นฝังตรงข้ามหรือหน้าชิ้นงานด้านขวาถูกตรวจจับอุณหภูมิด้วยเซนเซอร์อินฟราเรด (infrared sensor)



รูปที่ 3.17 โดอะแกรมส่วนประกอบของเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น

ในงานวิจัยนี้ มีการใช้เครื่องมือสำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อนด้วยวิธี Laser flash ในสภาวะสุญญากาศ ด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น แสดงในรูปที่ 3.17 หลักการทำงานของเครื่องคือ การวัดการสูญเสียความร้อนบนผิวหน้าด้านหลังของตัวอย่างหลังจากได้รับความร้อนจากการยิงด้วยแสงเลเซอร์ที่ผิวด้านหน้าของชิ้นงาน การวัดอุณหภูมิพบว่าได้พีคอุณหภูมิสูงขึ้น หลังจากนั้นอุณหภูมิลดลงจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง ดังนั้นเวลาที่ต้องใช้ในการคำนวณค่าการแพร่ความร้อนเป็นเวลาตำแหน่งครึ่งหนึ่งของพีคอุณหภูมิสูงสุดที่ผิวด้านหลังของชิ้นงาน ทำให้ $t_{1/2}$ ถูกใช้ในการคำนวณหาค่าการแพร่ความร้อนตามสมการนี้

$$\alpha = \frac{1.37L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (3.9)$$

โดยที่ α = การแพร่ความร้อน (thermal diffusivity), m^2/s

L = ความหนาของชิ้นงานตัวอย่าง, m

$t_{1/2}$ = เวลาที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด, s

ค่าการนำความร้อน (κ) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นกับเวลา โดยคำนวณจากสมการความสัมพันธ์ของค่าการแพร่ความร้อนและค่าการนำความร้อน ตามสมการที่ 3.10

$$\kappa = \alpha d C_p \quad (3.10)$$

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.11)$$

$$C_p = 3nR \quad (3.12)$$

โดยที่ κ = ค่าการนำความร้อน, $W/(m \cdot K)$

α = การแพร่ความร้อน (thermal diffusivity), m^2/s

d = ความหนาแน่นของตัวอย่าง, kg/m^3

C_p = ค่าความจุความร้อน (heat capacity : C_p), $J/(kg \cdot K)$

m = น้ำหนักของตัวอย่าง, kg

V = ปริมาตรของตัวอย่าง, m^3

n = จำนวนของอะตอมในหน่วยสูตรโมเลกุลต่อน้ำหนักโมเลกุล (mol/g)

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (gas constant), $J/(K \cdot mol)$

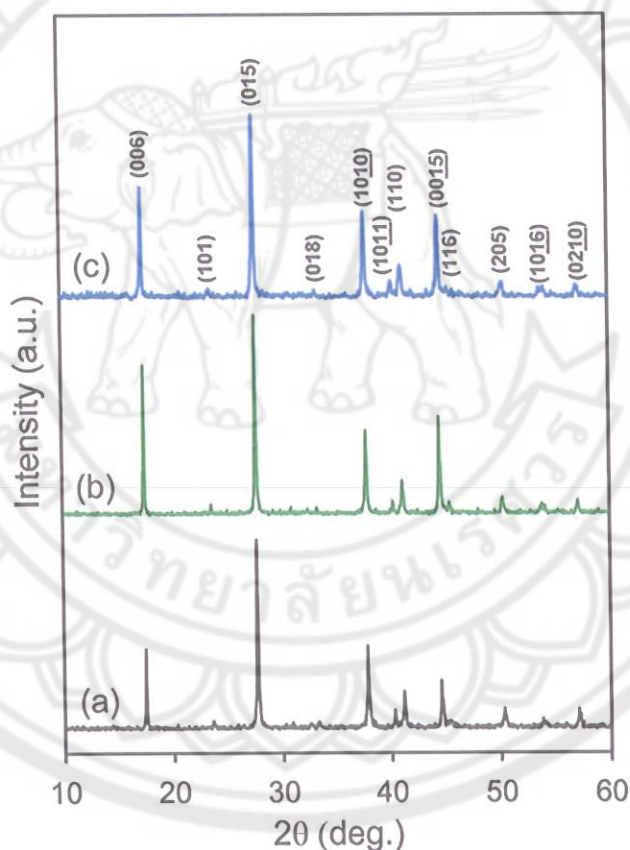
การคำนวณค่าความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จากการวัดน้ำหนักของตัวอย่างหารด้วยปริมาตรของสารตัวอย่าง โดยปริมาตรของสารตัวอย่างคำนวณจากการวัดขนาดของตัวอย่างชิ้นงานสำหรับตัวอย่างชิ้นงานที่เป็นแท่งสี่เหลี่ยมสามารถคำนวณปริมาตรจากสูตร กว้าง \times ยาว \times สูง เป็นต้น ค่า C_p สามารถประมาณค่าได้จากโมเดลของ Dulong-Petit ตามสมการ 3.12 สำหรับกรณีที่อุณหภูมิที่ทำการศึกษามีค่าสูงกว่าอุณหภูมิ Debye (Debye temperature) ของชิ้นงาน และสำหรับกรณีที่อุณหภูมิของการศึกษามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิ Debye ของชิ้นงานตัวอย่าง ค่า C_p สามารถคำนวณได้จากกฎของ T^3 Debye (T^3 law of Debye)

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้กล่าวถึงรายละเอียดผลการทดลองและการอภิปรายผล ซึ่งประกอบไปด้วยผลการวิเคราะห์หาเฟส สัณฐานวิทยา สมบัติการดูดกลืนแสงและทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองในแต่ละขั้น สามารถวิเคราะห์และอภิปรายผลได้ตามลำดับ ดังนี้

4.1 การวิเคราะห์หาเฟสของ Bi_2Te_3



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมาที่กำลังคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาที่แตกต่างกัน (a) 450 W, 60 นาที (b) 600 W, 30 นาที และ (c) 900 W, 20 นาที

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของผลึก Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา ตามสภาวะเงื่อนไขที่ทำให้ได้ผลึก Bi_2Te_3 ที่มีความบริสุทธิ์ จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ Bi_2Te_3 ทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขมีรูปแบบ XRD ที่ตรงหรือสอดคล้องกับเฟสมาตรฐาน

ของ Bi_2Te_3 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอีตรัล (rhombohedral crystal system) ที่มี space group เป็น R-3M และ space group number เท่ากับ 166 หรือตรงกับฐานข้อมูล JCPDS รหัส 15-0863 [46] การคำนวณค่า lattice parameters ของผลึก Bi_2Te_3 คำนวณได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยใช้สมการความสัมพันธ์ของระนาบกับระยะระหว่างระนาบ (plane-spacing equation) หรือสมการการหา d -spacing ของระนาบ (hkl) สำหรับโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบอีตรัล ในกรณีที่ lattice parameter มีค่า $a = b \neq c$ และมุมระหว่างแกนมีค่า $\alpha = \beta = 90^\circ$ ส่วน $\gamma = 120^\circ$ นั้นสามารถคำนวณค่า lattice parameter ด้วยสมการที่ 4.1 โดยค่า (hkl) นี้ได้จากการเปรียบเทียบค่าที่จากการวิเคราะห์ด้วย XRD เทียบกับค่ามาตรฐาน JCPDS รหัส 15-0863 ค่า Lattice parameter ที่ได้จากการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการคำนวณในตารางพบว่าทุกสภาวะเงื่อนไขการทดลองมีค่า lattice parameter ที่สอดคล้องหรือมีค่าใกล้เคียงกับค่า lattice parameter ของสารมาตรฐาน Bi_2Te_3

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

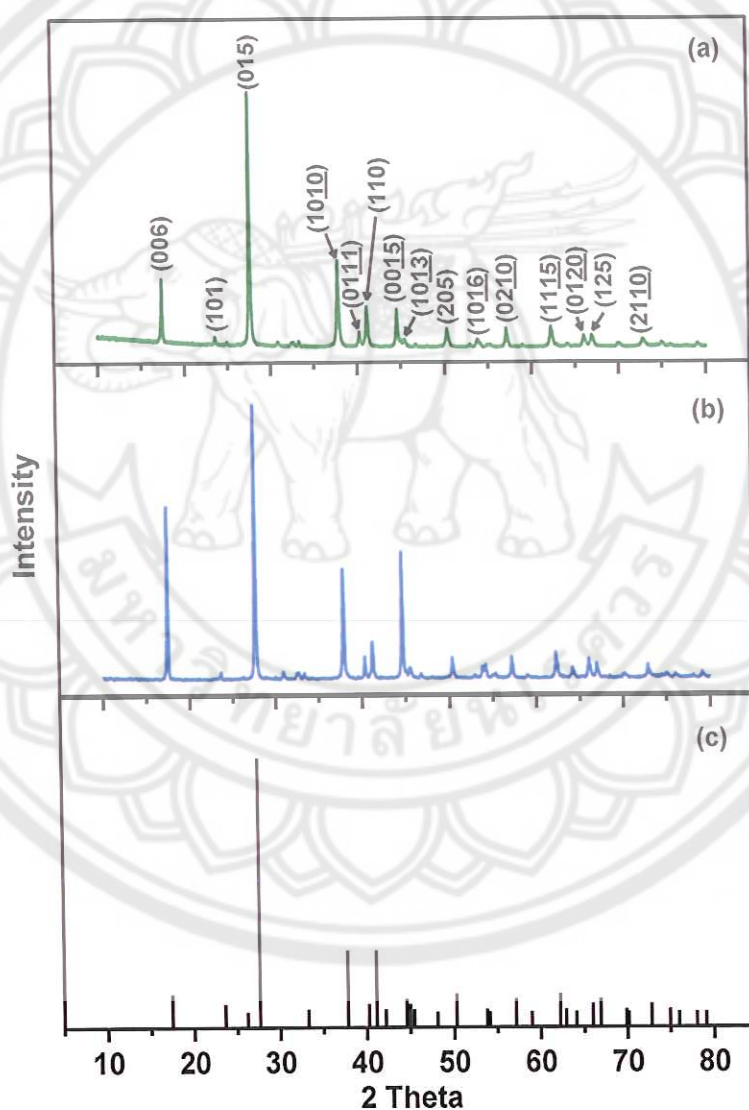
ตาราง 4.1 ค่า lattice parameter ของผลึก Bi_2Te_3 ตามสภาวะเงื่อนไขการทดลอง

สภาวะเงื่อนไขการทดลอง	Lattice parameters	
	$a=b$ (Å)	c (Å)
450 W, 60 นาที	4.3796	30.4727
600 W, 30 นาที	4.3809	30.4637
900 W, 20 นาที	4.3802	30.4637
JCPDS รหัส 15-0863 [46]	4.3852	30.4830

ผลจากการวิเคราะห์ XRD แสดงให้เห็นว่ากำลังของคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาในการรับคลื่นไมโครเวฟมีผลต่อเฟสที่บริสุทธิ์ของผลึก Bi_2Te_3 โดยเมื่อใช้กำลังคลื่นไมโครเวฟต่ำ จำเป็นต้องใช้เวลารับคลื่นไมโครเวฟที่นานขึ้นเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยสมบูรณ์ของสารตั้งต้น (ผงโลหะ Bi และ Te) ขณะที่สภาวะ 900 W ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 20 นาทีเท่านั้น ถือว่าเป็นสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ที่ค่อนข้างเร็ว ใช้พลังงานต่ำ และไม่มีการปล่อยของเสีย เมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นๆ ยกตัวอย่างเช่น hydrothermal ที่มีการใช้พลังงานสูง เวลานาน และมีการปล่อยของเสียในรูปของเหลวอีกด้วย

รูปที่ 4.2(a) แสดงรูปแบบ XRD ของตัวอย่างชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk (bulk sample) ที่ผ่านการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดร้อน (hot-pressing) ของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสภาวะการทดลองที่กึ่งคลื่นไมโครเวฟ 900 W เป็นเวลา 20 นาที (เหตุผลการเลือกสภาวะการทดลอง

นี้ในการขึ้นรูปชิ้นงานถูกอธิบายในหัวข้อ 4.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก) โดยเปรียบเทียบกับผงผลึก Bi_2Te_3 ก่อนอัดร้อน ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่สภาวะเดียวกัน (รูปที่ 4.2(b)) และกับฐานข้อมูล JCPDS ของ Bi_2Te_3 (รูปที่ 4.2(c)) จากผลการทดลองพบว่ารูปแบบ XRD ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 ภายหลังจากการอัดร้อนมีความสอดคล้องกับรูปแบบ XRD ของผงผลึก Bi_2Te_3 ก่อนอัดร้อนและฐานข้อมูล JCPDS ของ Bi_2Te_3 ที่รหัส JCPDS#15-0863 แสดงว่าชิ้นงาน Bi_2Te_3 ภายหลังจากการอัดร้อนยังคงมีความบริสุทธิ์อยู่และมีสารประกอบ Bi_2Te_3 เพียงเฟสเดียวเท่านั้น



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ Bi_2Te_3 ที่สภาวะเงื่อนไข 900 W, 20 นาที (a) ชิ้นงาน Bi_2Te_3 หลังจากผ่านการอัดร้อน (hot-pressing) (b) ผงผลึก Bi_2Te_3 และ (c) ฐานข้อมูล Bi_2Te_3 (JCPDS # 15-0863)

ค่า lattice parameter ความหนาแน่นทางทฤษฎี ความหนาแน่นจากการทดลอง และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่ได้จากการอัดรีดแสดงในตารางที่ 4.2 ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่า lattice parameter เท่ากับ $a = b = 4.3850 \text{ \AA}$ และ $c = 30.4782 \text{ \AA}$ โดยค่า lattice parameter นี้มีค่าใกล้เคียงกับผงผลึก Bi_2Te_3 ก่อนการอัดรีดและฐานข้อมูลใน JCPDS ค่าความหนาแน่นจากการทดลอง (measured density) ของตัวอย่างหลังจากการอัดรีดเพื่อนำไปใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับ 7.55 gcm^{-3} เมื่อคำนวณเป็นความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density) เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี (Theoretical density) มีค่าเท่ากับ 96.01% นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นทั้ง 3 ค่ามีค่าเท่ากับหรือใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากฐานข้อมูลใน JCPDS ของ Bi_2Te_3

ตารางที่ 4.2 ค่า lattice parameter ความหนาแน่นทางทฤษฎี ความหนาแน่นจากการทดลอง และความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่ได้จากการอัดรีด

		JCPDS No. 15-0863	Bi_2Te_3 bulk
Lattice parameter	$a = b \text{ (\AA)}$	4.3852	4.3850
	$c \text{ (\AA)}$	30.4830	30.4782
ความหนาแน่นทางทฤษฎี (Theoretical density)	d_{th} (gcm^{-3})	7.86	7.86
ความหนาแน่นจากการทดลอง (Measured density)	d_{exp} (gcm^{-3})	7.82	7.55
ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)	$d_{exp/dth}$ (%)	99.49	96.01

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ในรูปที่ 4.2 พบว่าความเข้มการเลี้ยวเบน (แกน x) ในระนาบ (00l) หรือ c-planes เช่น (006) และ (0015) ของทั้งสองตัวอย่างคือ ผงผลึก Bi_2Te_3 และชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าความเข้มการเลี้ยวเบนที่สูงกว่าในฐานข้อมูล JCPDS ของ Bi_2Te_3 ผล XRD ดังกล่าวบ่งบอกว่าโครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 มีสมบัติเป็นแอนไอโซโทรปี (anisotropy) ซึ่งมีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ขึ้นอยู่กับทิศทาง และอะตอมขอบเรียงตัวในระนาบ (00l) ซึ่งโดยธรรมชาติของผลึก Bi_2Te_3 แสดงสมบัติแอนไอโซโทรปีอยู่แล้วและมีผลหรือบทบาทที่ส่งผลทำให้ได้ค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ด้วยเหตุผลนี้เองจึงทำให้วัสดุ Bi_2Te_3 ได้รับความสนใจในการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อประยุกต์ใช้เป็นเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [47, 48] ดังนั้นเพื่อเปรียบเทียบค่าระดับการจัดเรียงตัวในระนาบ (00l) ของทั้ง 2 ตัวอย่าง สามารถทำได้โดยนำผลรูปแบบ XRD มาคำนวณผ่านสมการหาค่าแฟกเตอร์การจัดเรียงตัว (orientation factor, f) [49] และผลการคำนวณแสดงในตารางที่ 4.3

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0}, \quad P_0 = \frac{\sum I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)}, \quad P = \frac{\sum I(00l)}{\sum I(hkl)} \quad (4.2)$$

เมื่อ f = ค่าแฟกเตอร์การจัดเรียงตัว (orientation factor) หรือ ค่า f

P_0 = อัตราส่วนของผลรวมค่าความเข้มการเลี้ยวเบนในระนาบ $l_0(00l)$ ต่อผลรวมค่าความเข้มการเลี้ยวเบนของทุกระนาบ $l_0(hkl)$ สำหรับตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวแบบสุ่ม (random orientation) ใช้ข้อมูลจากฐานข้อมูล JCPDS ของ Bi_2Te_3 รหัส 15-0863

P = อัตราส่วนของผลรวมค่าความเข้มการเลี้ยวเบนในระนาบ $l(00l)$ ต่อผลรวมค่าความเข้มการเลี้ยวเบนของทุกระนาบ $l(hkl)$ สำหรับตัวอย่างที่มีการจัดเรียงตัวในระนาบ (00l)

ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณค่าแฟกเตอร์การจัดเรียงตัว (ค่า f) ในระนาบ (00l)

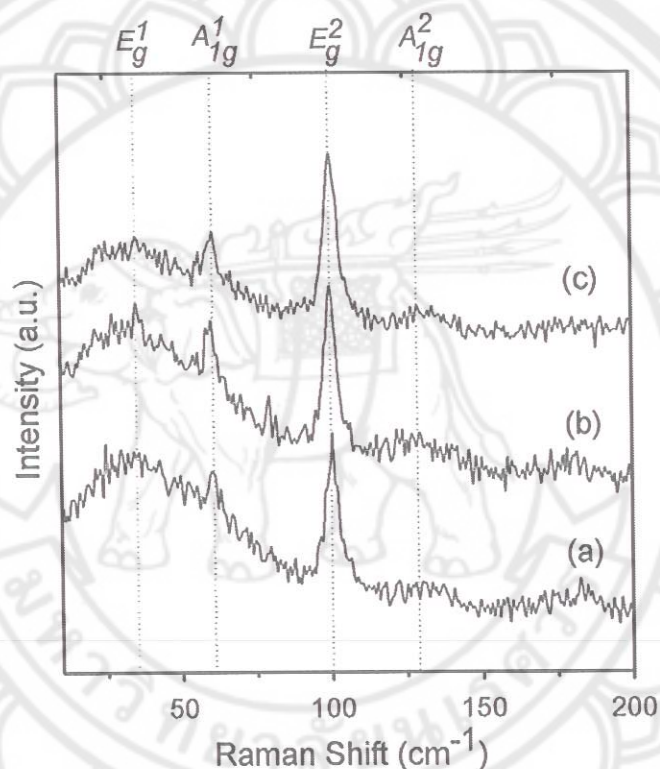
Items	$I_0(00l)$	$I_0(hkl)$	$l(00l)$	$l_0(hkl)$	P_0	P	f
JCPDS No. 15-0683	14	235	-	-	0.060	-	-
ผงผลึก Bi_2Te_3	-	-	120	358	-	0.336	0.294
ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk	-	-	46	280	-	0.163	0.110

ผลการคำนวณค่า f ในตารางที่ 4.3 พบว่าค่า f ของผงผลึก Bi_2Te_3 และชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าเท่ากับ 0.294 และ 0.110 ตามลำดับ โดยค่านี้สอดคล้องกับผลของค่าความเข้มการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในระนาบ (00l) ของผงผลึก Bi_2Te_3 มีความเข้มมากกว่า ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk (รูปที่ 4.2) ค่า f ที่ได้จากการคำนวณนี้เป็นผลที่ยืนยันได้ว่าธรรมชาติของโครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 ชอบหรือพยายามจัดเรียงตัวในระนาบ (00l) เนื่องจากโครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 มีการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z โดยมีการเรียงลำดับของอะตอม 5 ชั้น ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.3 คือมีลำดับการเรียงตัวดังนี้ ...Te⁽¹⁾-Bi-Te⁽²⁾-Bi-Te⁽¹⁾...Te⁽¹⁾-Bi-Te⁽²⁾-Bi-Te⁽¹⁾... โดยพันธะระหว่าง Te-Bi และ Bi-Te เป็นพันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) ที่แข็งแรง ขณะที่พันธะระหว่างชั้นคือ Te⁽¹⁾...Te⁽¹⁾ เป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ดังแสดงในรูปที่ 2.34 อย่างไรก็ตามค่า f ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าน้อยกว่าผงผลึก Bi_2Te_3 เป็นไปได้ว่าผงผลึก Bi_2Te_3 ไม่สามารถจัดเรียงตัวในแนวระนาบ (00l) ในระหว่างการอัดรีด โดยผลของสัญญาณวิทยุวิเคราะห์และอภิปรายในส่วนของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และ TEM ต่อไป ค่า f ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าค่อนข้างต่ำ แสดงว่าตัวอย่างชิ้นงานมีสมบัติความเป็นแอนไอโซโทรปีน้อยลงไป ซึ่งมีผลต่อสมบัติด้านแสงและไฟฟ้าของชิ้นงาน

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน เป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถยืนยันความเป็นผลึกของผง Bi_2Te_3 รูปที่ 4.3 แสดง Raman spectra ของผงผลึก Bi_2Te_3 ทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลอง โดยผงผลึก Bi_2Te_3 ทั้ง 3 สภาวะปรากฏก่ายอด (peak) รามาน (Raman active mode) อยู่ 4 โหมดคือ E_g^1 , A_g^1 , E_g^2 และ A_g^2 ที่ความถี่ (Raman shift) 35.19, 60.35, 100.58 และ 130.37 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่ง

ผลการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับผลการศึกษาของ Bailini และคณะ [39] ที่มีการรายงานผลการวิเคราะห์ Bi_2Te_3 ด้วยเทคนิครามาน โดยมีโหมดของค่ายอดรามานดังนี้ E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 และ A_{1g}^2 ที่ 36.5, 62.0, 102.3 และ 134.0 cm^{-1} ตามลำดับ

ผลการวิเคราะห์ XRD และเทคนิครามาน สามารถยืนยันเฟสของผลึก Bi_2Te_3 ทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองคือ 450, 600 และ 900 W ที่ 60, 30 และ 20 นาที ตามลำดับ ว่ามีเฟส Bi_2Te_3 เพียงเฟสเดียวเท่านั้น (JCPDS ของ Bi_2Te_3 รหัส 15-0863)

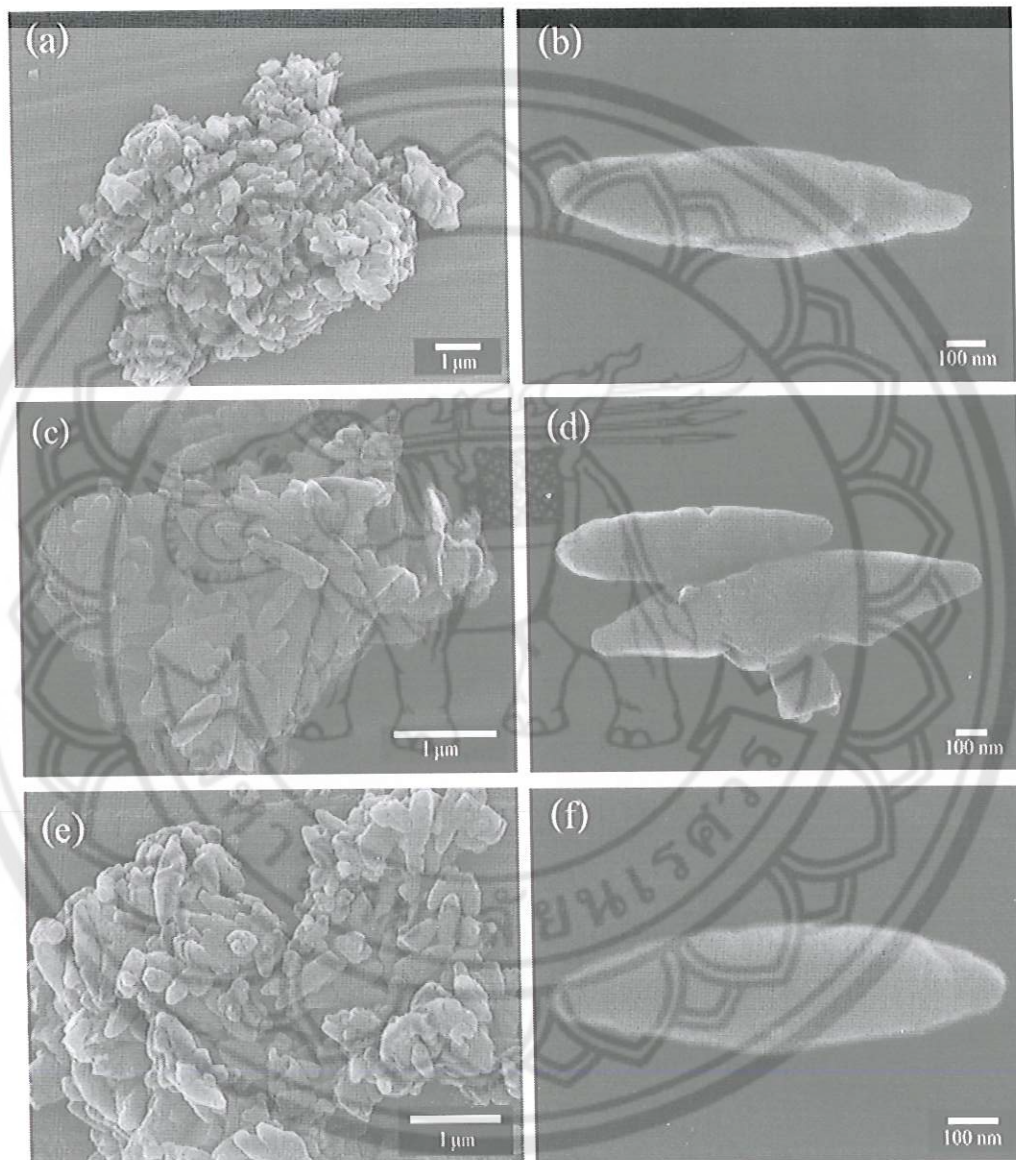


รูปที่ 4.3 Raman spectra ของผลึก Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไมโครเวฟที่กำลังคลื่นไมโครเวฟและระยะเวลาที่แตกต่างกัน (a) 450 W, 60 นาที (b) 600 W, 30 นาที และ (c) 900 W, 20 นาที

4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของ Bi_2Te_3

ในงานวิจัยนี้มีการใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM) ในการวิเคราะห์หาสัณฐานวิทยาของผลึก Bi_2Te_3 สำหรับชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk การวิเคราะห์หาลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวและส่วนประกอบของธาตุเคมีนั้นมีการใช้เครื่องกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดที่เพิ่มเครื่อง Energy Dispersive Spectroscopy หรือ EDS โดยเครื่อง SEM ที่มีการติดตั้งวัดรังสีเอ็กซ์เฉพาะธาตุ (characteristic X-ray) แต่ละธาตุเคมีก็มีรังสีเอ็กซ์เฉพาะ

ธาตุแตกต่างกัน จึงทำให้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์หาส่วนประกอบทางธาตุเคมีของ
ชิ้นงานได้



รูปที่ 4.4 รูป SEM ของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคไมโครเวฟที่กำลังคลื่นไมโครเวฟและ
ระยะเวลาที่แตกต่างกัน (a และ b) 450 W, 60 นาที (c และ d) 600 W, 30 นาที และ (e
และ f) 900 W, 20 นาที

รูป SEM ของผงผลึก Bi_2Te_3 ทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าผงผลึก Bi_2Te_3 ทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองมีลักษณะรูปร่างที่คล้ายคลึงกัน คือมีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว ที่มีลักษณะบริเวณปลายผลึกของทั้งสองด้านโค้งมนเข้าหากัน ผลึกมีความยาวประมาณ $1 \mu\text{m}$ ขนาดความกว้างสูงสุดบริเวณตรงกลางผลึกมีขนาด $250\text{-}300 \text{ nm}$ และมีขนาดความกว้างน้อยสุดบริเวณตรงปลายผลึกทั้งสองด้าน โดยมีขนาดน้อยกว่า 100 nm เมื่อพิจารณาภาพ SEM ในลักษณะที่เป็นภาคตัดขวาง (cross section) ของผลึก พบว่าผงผลึก Bi_2Te_3 มีภาคตัดขวางที่มีลักษณะเป็นทรงกลม และมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางแตกต่างกันตามความยาวของผลึก โดยบริเวณตรงกลางของผลึกมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางมากที่สุดและมีขนาดเล็กลง จนมีขนาดน้อยที่สุดที่บริเวณปลายทั้งสองด้านของผลึก

รูปที่ 4.5 แสดงรูป SEM บนผิวหน้าของชิ้นงานในแนวตั้งฉากกับแรงอัดร้อน พบว่าชิ้นงานมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกัน มีการเชื่อมต่อระหว่างเกรน (grain) ของผลึกที่ดีหลังจากการอัด เกรนส่วนใหญ่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยสังเกตจากขอบเกรนที่มีลักษณะสีเทาเข้มและมีขนาดแตกต่างกัน สอดคล้องกับค่า f ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่มีค่าน้อยลงเมื่อผ่านการอัดร้อน นอกจากนี้พบว่าชิ้นงานมีรูพรุนบนผิวหน้าชิ้นงานเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงมีผลให้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์มีค่าสูงถึง 96% ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ EDS ด้วยเครื่อง SEM บนผิวหน้าชิ้นงานเดียวกันกับรูปที่ 4.5 แสดงในตารางที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์พบว่าการกระจายธาตุเคมีของชิ้นงานมีค่าการกระจายตัวของธาตุ Bi และ Te เท่ากับ 42.81% และ 57.19% ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานของ Bi_2Te_3 ในฐานข้อมูล JCPDS คือมี



รูปที่ 4.5 รูป SEM ของผิวหน้าชิ้นงานที่ตั้งฉากกับทิศการอัดร้อน

ตารางที่ 4.4 ค่าการกระจายตัวของธาตุเคมีบนผิวหน้าชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk เทียบกับค่ามาตรฐานของ Bi_2Te_3 ในฐานข้อมูล JCPDS

ธาตุเคมี	ค่าการกระจายตัวของธาตุเคมี (%)	
	JCPDS No. 15-0863	Bi_2Te_3 bulk
Bi	40	42.81
Te	60	57.19

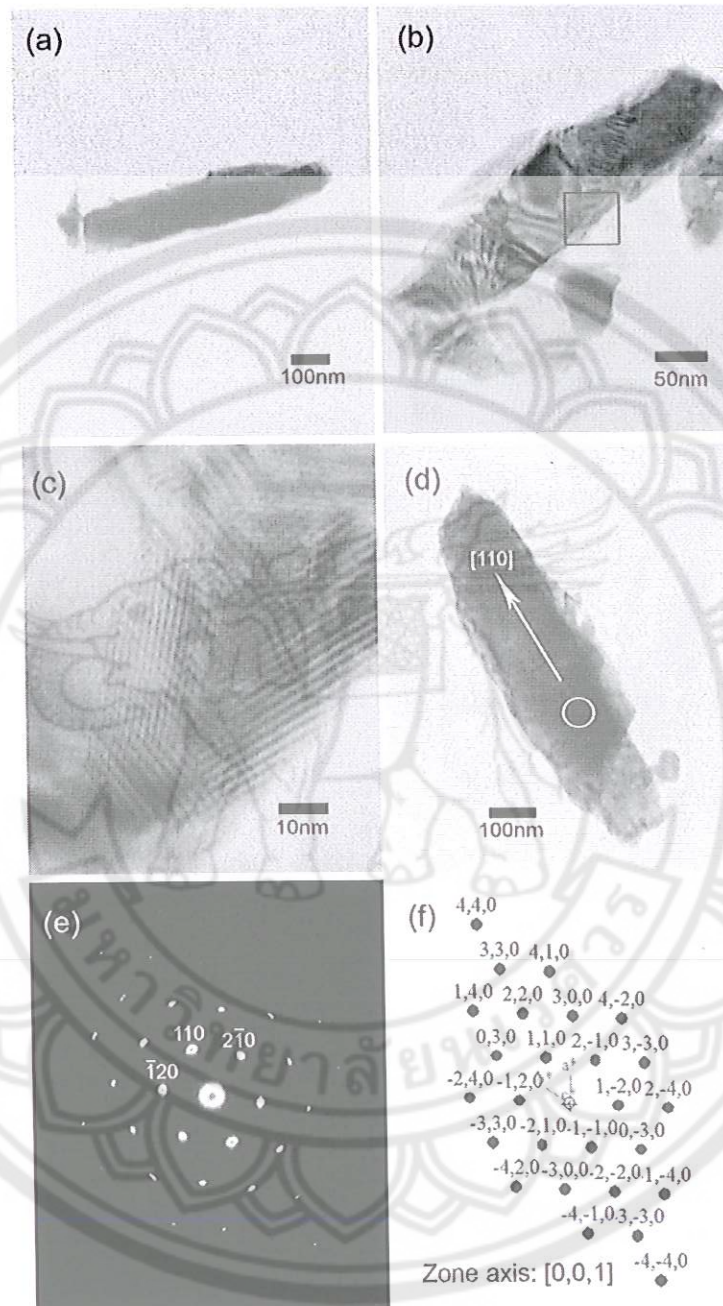
รูป TEM ของผงผลึกในรูปที่ 4.6(a), (b) และ (d) ของทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลอง พบว่ารูปร่างของผงผลึก Bi_2Te_3 มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวเช่นเดียวกันกับผลวิเคราะห์จากรูป SEM รูป 4.6(c) แสดงรูปขยายกำลังสูงของ TEM (High-resolution TEM, HRTEM) จากรูปพบว่าผงผลึกมีความบกพร่อง (defects) ที่บริเวณพื้นผิวของผลึกที่มีลักษณะหยาบ เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่, (Selected Area Electron Diffraction patterns SAED) ในรูปที่ 4.6(e) บริเวณรูปทรงกลมสำหรับผงผลึก Bi_2Te_3 ในรูปที่ 4.6(d) และเมื่อคำนวณหาระนาบของจุดการเลี้ยวเบน (spot) ที่ใกล้จุดสว่างศูนย์กลางตามสมการที่ 4.3 โดยอ้างอิงกับโครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 ในฐานข้อมูล JCPDS รหัส 15-0863 ผลจากการคำนวณแสดงระนาบที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SEAD pattern) คือระนาบ (110), $(2\bar{1}0)$ และ $(\bar{1}20)$ ตามลำดับ โดยมีแกนโซน (zone axis) หรือทิศของลำอิเล็กตรอนที่ผ่านผงผลึกคือทิศ [001] สำหรับจุดการเลี้ยวเบนอื่นๆ ที่ปรากฏในรูป 4.6(e) มีระนาบที่สอดคล้องหรือเป็นระนาบที่สมมาตรเดียวกันกับระนาบที่ปรากฏทั้ง 3 ระนาบข้างต้น รูป 4.6(f) แสดงการจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ด้วยโปรแกรม CaRline Crystallography 3.1 [50] ของรูปที่ 4.6(e) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่สอดคล้องกับค่าที่ได้จากการคำนวณในรูป 4.6(e) โดยปรากฏระนาบ (110), $(2\bar{1}0)$ และ $(\bar{1}20)$ และแกนโซน (zone axis) หรือทิศของลำอิเล็กตรอนที่ผ่านผงผลึกคือทิศ [001] เดียวกัน

$$Rd_{hkl} = L\lambda \quad (4.3)$$

เมื่อ R = ระยะระหว่างจุดศูนย์กลางกับจุดการเลี้ยวเบน

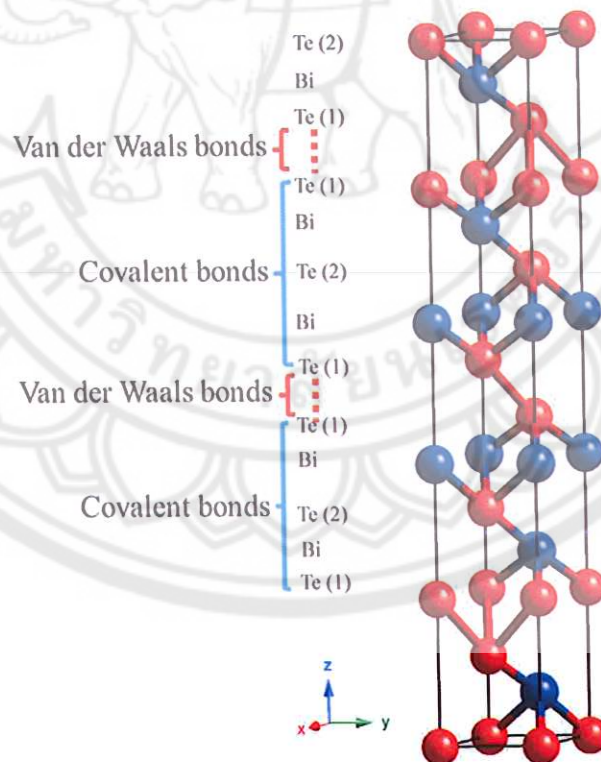
D_{hkl} = ระยะห่างระหว่างระนาบ (hkl)

$L\lambda$ = ค่าคงที่ของกล้อง TEM ที่ 200 kV ($L = 60$ cm) มีค่าเท่ากับ 15.5430 mm·Å



รูปที่ 4.6 รูป TEM และ HRTEM ของผงผลึก Bi_2Te_3 ภายใต้สภาวะเงื่อนไขการทดลองดังนี้ (a) 450 W, 60 นาที (b และ c) 600 W, 30 นาที และ (d) 900 W, 20 นาที สำหรับ (e) รูปแบบ SAED และ (f) รูปการจำลองรูปแบบ SAED ด้วยโปรแกรม CaRline Crystallography 3.1 [50] ของผงผลึก Bi_2Te_3 Bi_2Te_2 ภายใต้สภาวะเงื่อนไขการทดลอง 900 W, 20 นาที

เมื่อนำผลของรูป TEM ของรูป 4.6(d) กับรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ ในรูป 4.6 (e และ f) มาวิเคราะห์ trace analysis [51] เพื่อหาทิศทางการโตของผลึก Bi_2Te_3 จากผลการวิเคราะห์พบว่าผลึก Bi_2Te_3 มีทิศทางการโตในทิศ $[110]$ ดังแสดงในรูป 4.6 (d) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ham และคณะ [52] ที่รายงานการโตของเส้นลวดนาโนของ Bi_2Te_3 ในทิศ $[110]$ บนฟิล์มบาง BiTe จากที่กล่าวมาแล้วว่าโครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 มีการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z โดยมีการเรียงลำดับของอะตอม 5 ชั้น ดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.3 คือมีลำดับการเรียงตัวดังนี้ $\dots\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}\dots\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}\dots$ โดยพันธะระหว่าง $\text{Te}-\text{Bi}$ และ $\text{Bi}-\text{Te}$ เป็นพันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) ที่แข็งแรง ขณะที่พันธะระหว่างชั้นคือ $\text{Te}^{(1)}\dots\text{Te}^{(1)}$ เป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนกว่าพันธะโควาเลนต์ จึงทำให้โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 มีลักษณะเป็นชั้นที่ตั้งฉากกับแกน z และส่งผลให้การโตของผลึกหรือการจัดเรียงตัวของผลึกขอบที่โตในแนวระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z (ระนาบ $(00l)$) หรือโตในทิศทาง $[110]$ มากกว่าเนื่องจากเป็นพันธะโควาเลนต์ระหว่าง $\text{Te}-\text{Bi}$ และ $\text{Bi}-\text{Te}$ สามารถสร้างพันธะกับอะตอมใหม่ได้ดีและแข็งแรงกว่าการโตของผลึกแนวแกน z เนื่องจากเป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ [53] ดังแสดงในรูป 4.7



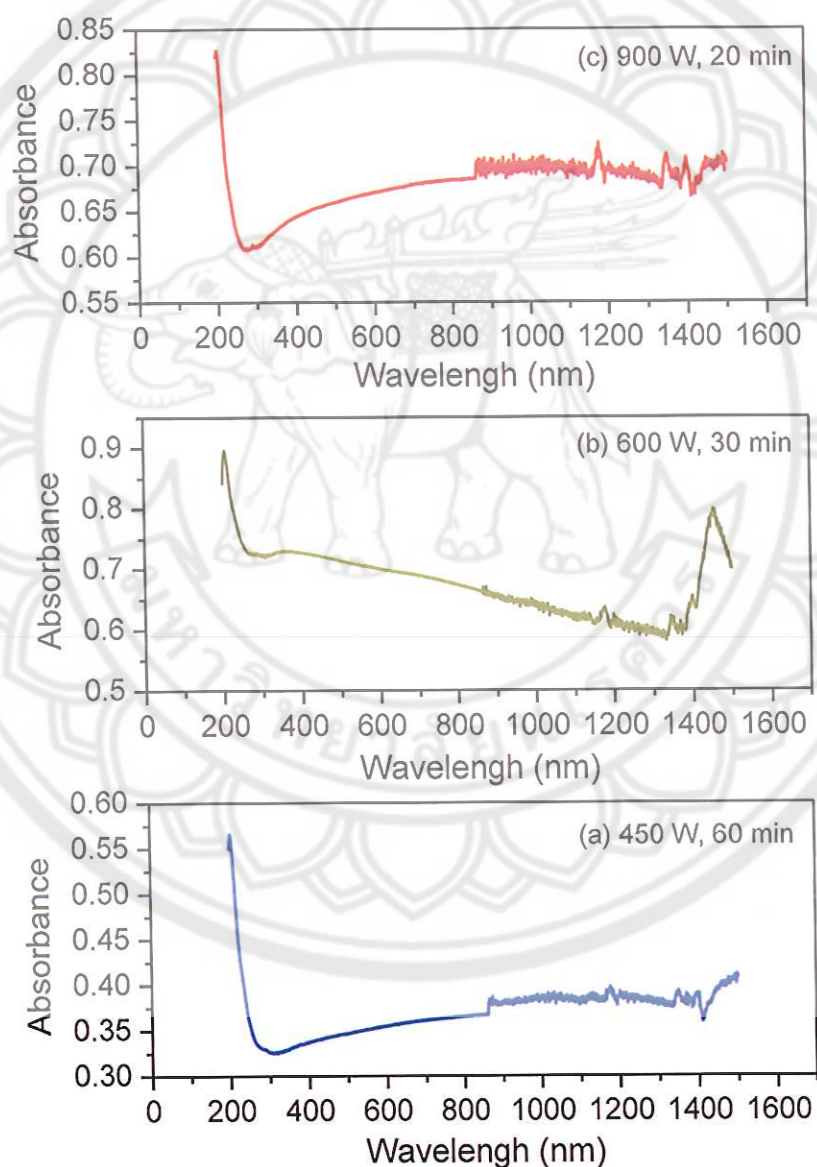
รูปที่ 4.7 โครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 ที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z

เมื่อพิจารณาค่า f กับรูปร่างผลึก Bi_2Te_3 ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว เป็นไปได้ว่าผลึกที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวไม่สามารถหมุนหรือปรับตัวให้อยู่ในระนาบ (001) ที่ตั้งฉากกับแกน z ในระหว่างการอัดร้อน ทำให้ค่า f ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 มีค่าน้อยกว่าผลึก การเปรียบเทียบค่า f ที่ได้จากชิ้นงานที่ผ่านการอัดร้อนเทียบกับเทคนิคการขึ้นรูปชิ้นงานอื่นๆ ที่มีการศึกษาค่า f เช่น เทคนิค spark plasma sintering (SPS) [48, 53-55] hot extrusion [56, 57] และรวมถึงเทคนิคเดียวกันคือการอัดร้อน [58, 59] มีการรายงานผลการทดลองว่าเทคนิคเหล่านี้ มีส่วนกระตุ้นหรือชักนำให้เกิดการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (001) ที่ตั้งฉากกับแกน z หรือตั้งฉากกับทิศทางการอัดร้อน (pressing direction) Zhao และคณะ [53] รายงานผลการศึกษาว่าไม่ใช่ทุกอนุภาคที่สามารถมีการจัดเรียงตัวที่ทำให้ได้ค่า f ที่สูง แต่ยังขึ้นอยู่กับขนาดของอนุภาค (particle size) อุณหภูมิและความดันในการเผาผนึก (sintering) ดังนั้นจากผลการทดลองผลึก Bi_2Te_3 ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวนี้ สามารถเสนอได้ว่าค่า f ยังขึ้นอยู่กับรูปร่างทางสัมพัทธ์ของอนุภาค เนื่องจากปกติแล้วชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ขึ้นรูปมาจากผงผลึกที่มีรูปร่างผง powder) [47, 54] ผงละเอียด (fine powder) [47, 53, 54] ผงขนาดนาโนเมตร (nanopowder) [48, 54, 55, 58] แผ่นนาโน (nanoplate) [60] และท่อนาโน (nanotube) [59] ซึ่งรูปร่างสัมพัทธ์ของอนุภาคข้างต้นเป็นลักษณะสัมพัทธ์ทั่วไปของโครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 และสารอื่นๆ ดังนั้นสรุปได้ว่าผลึก Bi_2Te_3 ที่มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าวนี้มีผลทำให้ค่า f มีค่าลดลงหลังจากผ่านการอัดร้อนเป็นชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk

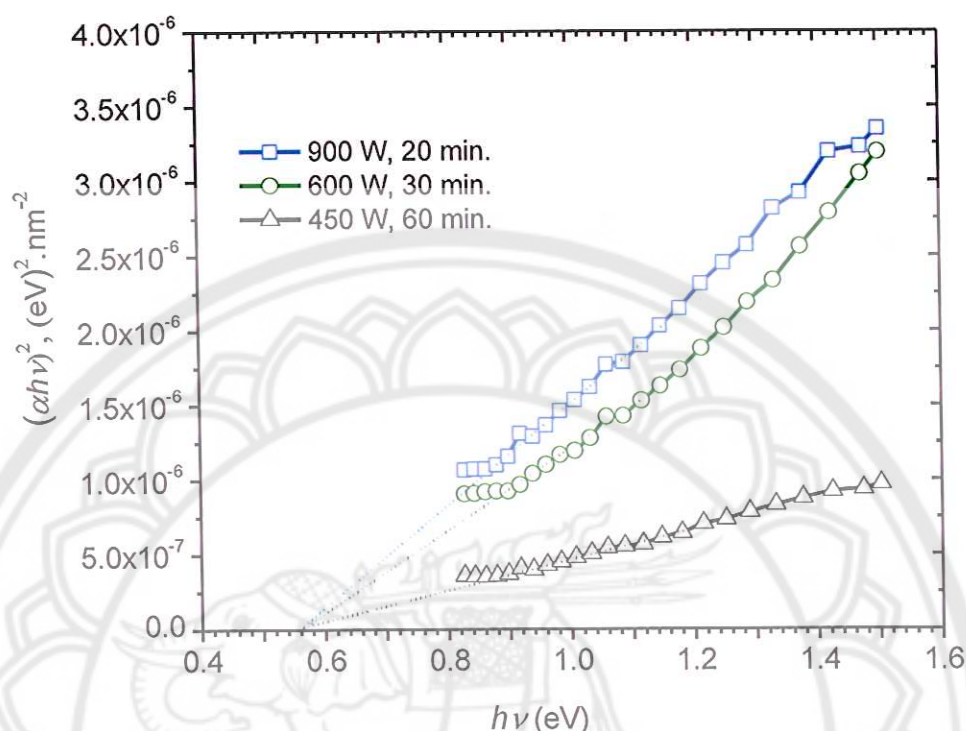
4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางแสงของ Bi_2Te_3

การวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงของ Bi_2Te_3 ด้วยการวัดค่าการดูดกลืนแสงตั้งแต่ช่วงยูวี (UV) ถึงใกล้อินฟราเรด (Near Infrared, Near IR) ด้วยเครื่อง Ultraviolet-Visible-Near Infrared Spectroscopy ทำการวัดค่าการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200–1500 nm ค่าการดูดกลืนแสงของผลึก Bi_2Te_3 แสดงในรูปที่ 4.8 จากรูปในช่วงความยาวคลื่น 200–860 nm เป็นช่วงที่ใช้หลอดที่เปล่งแสงในช่วง UV-Visible โดยกราฟการดูดกลืนที่ได้มีค่าที่ราบเรียบกว่าค่าที่ดูดกลืนในช่วง Near IR ที่เครื่องทำการเปลี่ยนมาใช้หลอดที่เปล่งแสงในช่วง Near IR แทน ตั้งแต่ช่วงความยาวคลื่น 860–1,500 nm จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองพบว่า ลักษณะการดูดกลืนแสงของผลึกที่สภาวะการทดลอง 450 W, 60 นาที และ 900 W, 20 นาที มีลักษณะคล้ายกันคือมีค่าการดูดกลืนแสงเพิ่มขึ้นในช่วง 300–1,200 nm แต่อย่างไรก็ตามทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองมีพีคการดูดกลืนแสงที่ 1,180 nm ดังรูป 4.8 (a-c) เมื่อนำผลจากการดูดกลืนแสงของทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองมาคำนวณตามสมการที่ 3.2–3.6 ในบทที่ 2 เพื่อหาแถบช่องว่างพลังงาน (Energy gap, E_g) แบบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap, $E_{g,dir}$) แล้วนำมาสร้างกราฟในรูปที่ 4.9 ของความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h \nu)^2$ กับค่า $(h \nu)$ ตามพื้นฐานของการดูดกลืนแสงของวัสดุ ถูกควบคุมด้วย 2 ช่วงพลังงานโฟตอน คือ พลังงานโฟตอนที่มีค่าสูง กับพลังงาน โฟตอนที่มีค่าต่ำ โดยเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่าสูงกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน E_g ค่าการดูดกลืนแสงมีค่าเพิ่มขึ้นแบบเส้นตรงกับการเพิ่มขึ้นของพลังงานโฟตอน (สมการที่ 3.4) โดยมุมความชันของเส้นตรงนี้มีความเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนพลังงานของประจุ (charge) ที่มีการเคลื่อนที่จากตำแหน่งสถานะสูงสุดของแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังตำแหน่งสถานะต่ำสุดของแถบการนำ (conduction band)

สำหรับพลังงานโฟตอนที่มีค่าน้อยกว่าค่า E_g ค่าการดูดกลืนแสงมีลักษณะที่ไม่เป็นเส้นตรง จากรูปที่ 4.9 เมื่อทำ extrapolating เชิงเส้นตรงของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ โดยลากเส้นตรงมาสัมผัสกับแกน $h\nu$ ที่ตำแหน่งค่า $\alpha=0$ (ค่าการดูดกลืนแสงเท่ากับศูนย์) ค่าที่เส้นตรงตัดแกน $h\nu$ มีค่าเท่ากับค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง ($E_{g,dir}$) ผลการทดลองพบว่าทั้ง 3 สภาวะเงื่อนไขการทดลองมีค่า $E_{g,dir}$ เท่ากับ 0.56 eV ซึ่งค่านี้มีค่าที่มากกว่าค่า $E_{g,dir}$ ของ Bi_2Te_3 bulk ที่มีค่าเท่ากับ 0.20 eV ตามการรายงานผลของ Satterthwaite และ Ure [61]



รูปที่ 4.8 ค่าการดูดกลืนแสงของผกฉล็ก Bi_2Te_3 (a) 450 W, 60 นาที (b) 600 W, 30 นาที และ (c) 900 W, 20 นาที ในช่วงความยาวคลื่น 200–1500 nm



รูปที่ 4.9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ ของผลึก Bi_2Te_3

โดยพื้นฐานแล้วค่า E_g มีการเปลี่ยนแปลงตามเทคนิคการสังเคราะห์ สัณฐานวิทยา ค่าเฉลี่ยของขนาดผลึก และระดับความบกพร่องของผลึก แต่สำหรับงานวิจัยนี้พบว่า E_g มีการเลื่อนไปยังค่าที่สูงขึ้น (blue shift) เมื่อเทียบกับ Bi_2Te_3 bulk เป็นไปได้ว่าค่า E_g ที่สูงขึ้นนี้เป็นผลมาจากการเกิดปรากฏการณ์ควอนตัมที่ถูกกักขังไว้ (quantum confinement effect) ของผลึก Bi_2Te_3 ที่มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว และมีขนาดเล็ก รวมถึงค่า atomic mobility ที่มีค่าลดลงเมื่อค่าความเป็นผลึกลดลง และนำไปสู่การเพิ่มค่า E_g โดยค่า E_g เป็นตัวแปรพื้นฐานสำหรับการควบคุมสมบัติการเป็นสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าของผลึก Bi_2Te_3

4.4 การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ Bi_2Te_3

ผลึก Bi_2Te_3 ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะเงื่อนไขการทดลองที่ 900 W เป็นเวลา 20 นาทีถูกเลือกมาเป็นตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก เนื่องจากใช้พลังงานในการสังเคราะห์น้อยเท่ากับที่ 600 W เป็นเวลา 30 นาที แต่ใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์สั้นกว่าถึง 10 นาที ตามตารางที่ 4.5 นอกจากนี้รูปร่างสัณฐานและค่า E_g มีความไม่แตกต่างกัน โดยสมบัติด้านความหนาแน่นและการกระจายตัวของธาตุเคมีของชิ้นงาน Bi_2Te_3 แสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.4 ตามลำดับ

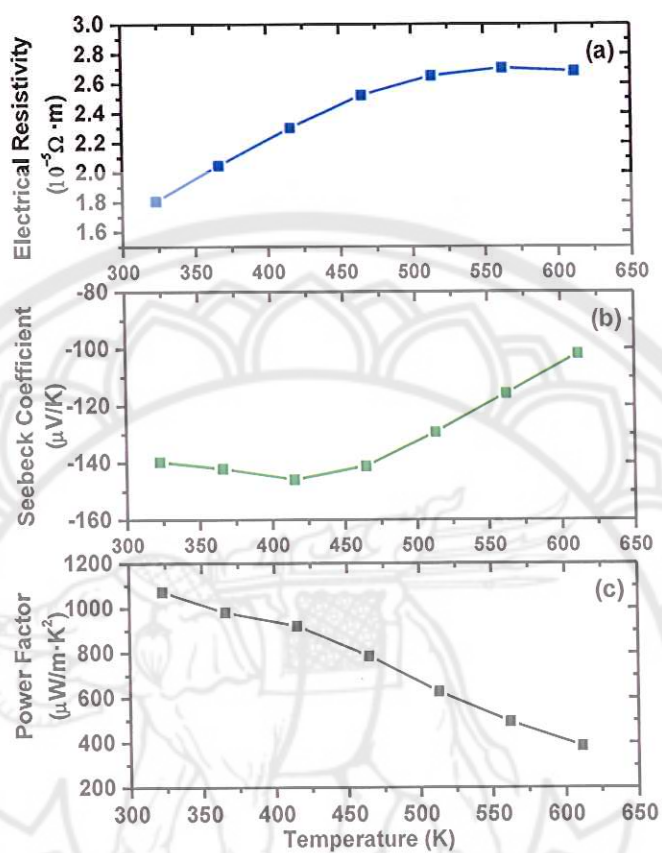
ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบการใช้พลังงานในการสังเคราะห์ Bi_2Te_3 ตามสภาวะเงื่อนไขการทดลอง

สภาวะเงื่อนไขการทดลอง		พลังงาน (MJ)
กำลังคลื่นไมโครเวฟ (W)	เวลา (นาที)	
450	60	3.24
600	30	1.08
900	20	1.08

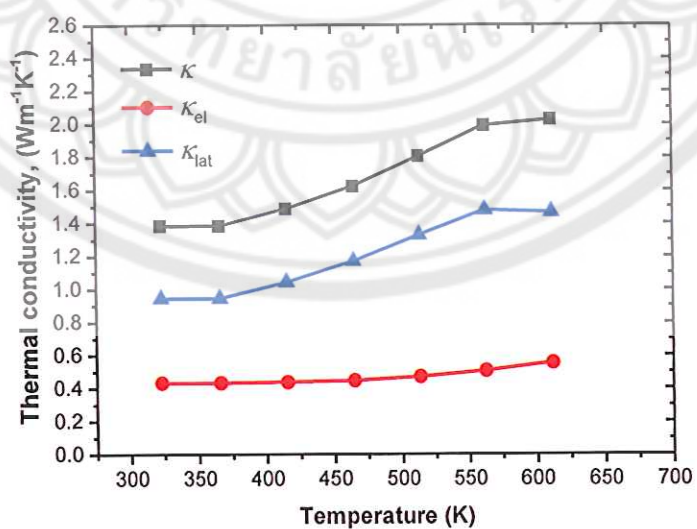
รูปที่ 4.10 แสดงค่าสมบัติทางไฟฟ้าตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่ได้จากการอัดร้อนผงผลึก Bi_2Te_3 ที่สภาวะเงื่อนไขการทดลองเท่ากับ 900 W, 20 นาที รูป 4.10(a) แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk โดยค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นตามอุณหภูมิจาก 323 ถึง 623 K โดยแนวโน้มลักษณะของการเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมินี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่มีการศึกษาสภาพการนำไฟฟ้าของ Bi_2Te_3 [54, 55, 58, 59] ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกับชิ้นงาน bulk ของผลึกนาโน (nanocrystalline bulk) [58] อย่างไรก็ตาม ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ายังมีค่าต่ำกว่าค่าของชิ้นงานที่มีโครงสร้างนาโน (nanostructured bulk) [54]

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของชิ้นงานมีค่าเป็นลบตลอดช่วงของการวัด แสดงว่าชิ้นงานเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n -type) ที่มีประจุอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ในวัสดุ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [54, 55, 58, 59] ดังแสดงในรูปที่ 4.10(b) แต่อย่างไรก็ตามเมื่อคำนวณค่าสมบัตินี้สัมประสิทธิ์ซีเบค (S^2) พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึงที่อุณหภูมิ 423 K ต่อจากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสมบัตินี้สัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงและมีค่าน้อยที่สุดที่อุณหภูมิ 623 K ลักษณะแนวโน้มของค่าสมบัตินี้สัมประสิทธิ์ซีเบคที่มีการเพิ่มขึ้นและมีค่าลดลงนั้นเนื่องมาจากปรากฏการณ์ bipolar (bipolar effect) ภายในผลึกของชิ้นงาน Bi_2Te_3 ที่มีประจุลบ (อิเล็กตรอน) และประจุบวก (โฮล) ร่วมกันอยู่ ซึ่งประจุทั้งสองมีการเคลื่อนที่ตรงข้ามกัน โดยค่าสมบัตินี้สัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงสมบัติความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นจากอุณหภูมิ 323 K ถึง 423 K ต่อจากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นโฮลเริ่มมีบทบาทเหนืออิเล็กตรอน และส่งผลทำให้ค่าสมบัตินี้สัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลง ตามรูป 4.10(b)

สำหรับค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) แสดงในรูปที่ 4.10(c) โดยค่านี้นับบอกถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (electrical performance) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ผลการวิเคราะห์ค่า power factor ของชิ้นงานตัวอย่าง มีค่าลดลงตามการเพิ่มอุณหภูมิและมีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิ 623 K โดยค่าสูงสุดของค่า power factor มีค่าเท่ากับ $1.07 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^2$ ที่อุณหภูมิ 323 K ซึ่งค่านี้นี้มีค่าใกล้เคียงกับค่าของชิ้นงาน bulk ของผลึกนาโน [55] ที่อุณหภูมิเดียวกัน นอกจากนี้เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิ 323–523 K พบว่าค่า power factor มีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากชิ้นงานที่มีโครงสร้างนาโน [54] อีกด้วย

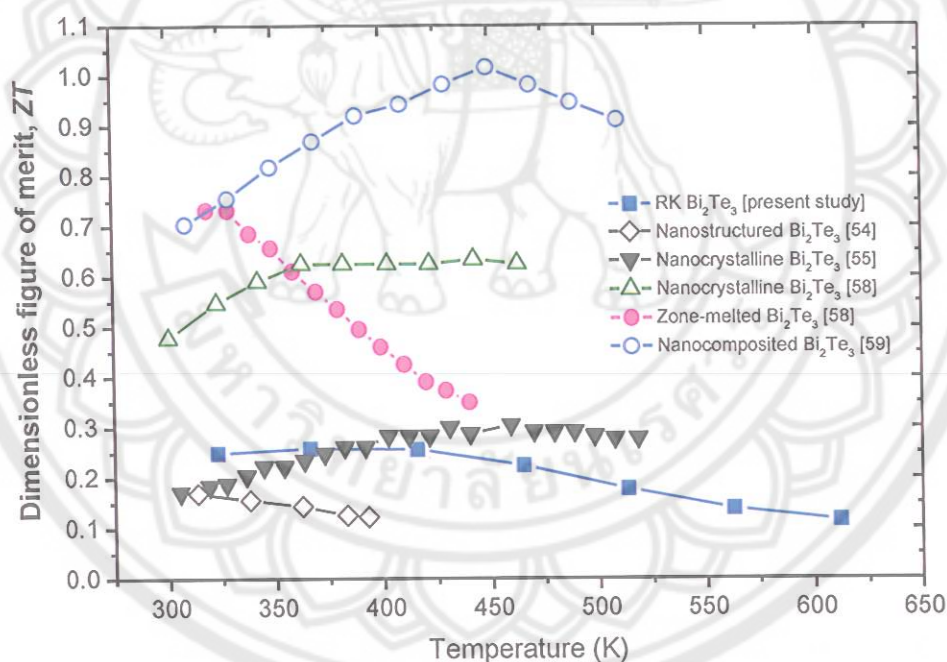


รูปที่ 4.10 ค่าสมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (a) ค่าสภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และ (c) power factor



รูปที่ 4.11 ค่าการนำความร้อนของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

ค่าการนำความร้อนรวม (κ) เป็นผลรวมของค่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน (κ_e) และค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (κ_{lat}) ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิดังแสดงในรูป 4.11 ค่าการนำความร้อนรวมของชิ้นงานมีค่าเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดเท่ากับ $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่ 623 K นอกจากนี้ค่าการนำความร้อนมีค่าต่ำสุดเท่ากับ $1.38 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่ 323 K พบว่าค่าการนำความร้อนของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าสูงกว่าค่าการนำความร้อนที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมา [54, 58] เมื่อคำนวณค่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนตามสมการของ Wiedemann-Franz law ตามสมการที่ 2.9 ทำให้ทราบค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซ ตามสมการที่ 2.8 ผลการคำนวณค่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนและค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซ แสดงในรูปที่ 4.11 พบว่าค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซมีค่ามากกว่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน แสดงว่าชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีสภาพการนำความร้อนแบบแลตทิซมากกว่าการนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอน หรือค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซมีอิทธิพลต่อค่าการนำความร้อนรวมมากกว่าค่าการนำความร้อนแบบอิเล็กตรอนนั่นเอง



รูปที่ 4.12 ค่า ZT ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และตัวอย่าง Bi_2Te_3 bulk ที่มีการรายงานผลค่า ZT มาแล้ว

ค่า ZT ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เทียบกับงานวิจัยที่มีผ่านมาที่มีการรายงานผลของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่เกี่ยวข้องกับผลึกขนาดนาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.12 ค่า ZT มีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิ 323–366 K และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า ZT มีค่าลดลงและมีค่าน้อยที่สุดที่อุณหภูมิ 623 K ค่า ZT มีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.26 ที่อุณหภูมิ 366 K โดยค่า ZT ที่ได้มีค่าค่อนข้างน้อย เนื่องจากมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนที่สูง และมีค่าสัมประสิทธิ์ที่ต่ำเมื่อเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา [55, 58, 59] แต่อย่างไรก็ตามในช่วงอุณหภูมิ 323–523 K ค่า ZT

ที่ได้มีค่าสูงกว่าชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่เป็นโครงสร้างนาโนที่มีการเตรียมชิ้นงานจากการอัดขึ้นรูปของ ผง Bi_2Te_3 ที่มีขนาดโครงสร้างระดับนาโนเมตร (200 nm) [54] ผลค่า ZT นี้สอดคล้องกับค่า f ของ ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ($f = 0.11$) มีค่าสูงกว่าชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่เป็นโครงสร้างนาโน ($f = 0.028$ และ 0.036) [54] Kim และคณะ [48] และ Zhao และคณะ [53] ได้รายงานผลการศึกษาค่า ZT ว่ามีค่า เพิ่มขึ้นเมื่อค่า f ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นจากผลการทดลองเป็นไปได้ว่า รูปร่างและสัณฐานวิทยาของผลึก Bi_2Te_3 มีผลต่อการลดลงของค่า f สมบัติทางไฟฟ้าและความร้อน ที่นำไปสู่การมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่ำลง นอกจากนี้ในอนาคตคณะผู้วิจัยมีแนว ทางการพัฒนาชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่มีลักษณะเป็น nanocomposited bulk ด้วยการอัดร้อนของ ผงผลึกจากของผสมผงผลึก Bi_2Te_3 ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวที่ได้จากการสังเคราะห์กับผงผลึก Bi_2Te_3 ระดับไมโครเมตร โดยมุ่งหวังว่ามีส่วนช่วยลดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าการนำความร้อน และ นำไปสู่การเพิ่มค่า ZT



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด Bi_2Te_3 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งของสารตั้งต้นด้วยเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา การทำให้ผงผลึก Bi_2Te_3 มีความบริสุทธิ์ใช้กำลังคลื่นไมโครเวฟ 450 W, 600 W และ 900 W เป็นเวลา 60 นาที, 30 นาที และ 20 นาที ตามลำดับ ภายใต้สภาพแวดล้อมของก๊าซอาร์กอนที่ความดันสมบูรณ์ 4.3 ± 1 kPa ผลการวิเคราะห์เฟส (phase) และลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) พบว่าผงผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว (rice kernels) มีความยาว $1 \mu\text{m}$ และที่บริเวณกึ่งกลางของผลึกมีความกว้าง 250–300 nm ผลการวิเคราะห์ Raman spectra พบว่ามีค่ายอด Raman active ปรากฏอยู่ 4 โหมดคือ E_g^1 , A_g^1 , E_g^2 และ A_g^2 ที่ Raman shift เท่ากับ 35.19, 60.35, 100.58 และ 130.37 cm^{-1} ตามลำดับ ผงผลึก Bi_2Te_3 มีทิศทางการโตของผลึกในทิศทาง [110] และผลการวิเคราะห์หาแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap: E_g) พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานของทุกสภาวะเงื่อนไขการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.56 eV

ชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk สำหรับวิเคราะห์หาคคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกถูกขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดร้อน (hot-pressing) ผงผลึก Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะกำลังคลื่นไมโครเวฟ 900 W เป็นเวลา 20 นาที เนื่องจากใช้พลังงานการสังเคราะห์ต่ำและระยะเวลาสั้นกว่าสภาวะการทดลองอื่นๆ ผลวิเคราะห์ค่า f ของชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk มีค่าค่อนข้างต่ำแสดงว่าภายในวัสดุชิ้นงานมีสมบัติแอนไอโซทรอปี่ที่ต่ำ ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และค่าการนำความร้อน (κ) ในช่วง 323–623 K ผลการทดลองพบว่าค่า ρ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิจาก 323 ถึง 623 K ค่า S มีค่าเป็นลบตลอดช่วงของอุณหภูมิที่ทำการวัด โดยมีค่าอยู่ระหว่าง -140 ถึง -100 $\mu\text{V/K}$ แสดงว่าชิ้นงานมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n -type) ค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และมีค่าสูงสุดเท่ากับ $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^2$ ที่ 323 K สำหรับค่า κ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดเท่ากับ $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่ 623 K และผลจากการคำนวณค่า figure of merit (ZT) ของ RK Bi_2Te_3 bulk พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.26 ที่อุณหภูมิ 366 K โดยค่า ZT ที่ได้มีค่าค่อนข้างต่ำเนื่องมาจากมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนที่สูง และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำ ผลการทดลองแสดงถึงผลกระทบของผงผลึก Bi_2Te_3 ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวต่อการลดลงของค่า ZT

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 1) มีการพัฒนาปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนของผงผลึก Bi_2Te_3 ให้มีสมบัติที่ดีขึ้นด้วยการเจือสารบางชนิดลงไป เช่น Se หรือ Sb เป็นต้น
- 2) มีการพัฒนาชิ้นงาน Bi_2Te_3 bulk ที่มีลักษณะเป็น nanocomposited bulk ด้วยการอัดร้อนของผงผลึกจากของผสมผงผลึก Bi_2Te_3 ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าวที่ได้จากการสังเคราะห์กับผงผลึก Bi_2Te_3 ระดับไมโครเมตร

บรรณานุกรม

1. Rowe DW. Thermoelectrics Handbook Macro to Nano. Thermoelectrics Handbook Macro to Nano. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2006.
2. Tritt TM, Subramanian MA. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Application: A Bird's Eye View. MRS Bull. 2006;31:188-98.
3. Snyder GJ, Toberer ES. Complex thermoelectric materials. Nature Materials. 2008;7:105-14.
4. Heremans JP, Jovovic V, Toberer ES, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder J. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. Science. 2008;321(5888):554-7.
5. Minnich AJ, Dresselhaus MS, Ren ZF, Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. Energy Environ Sci. 2009;2:466-79.
6. Kanatzidis MG. The Best Thermoelectric Materials. 2013 [cited 2013 20/5/2013]; Available from: <http://chemgroups.northwestern.edu/kanatzidis/greatthermo.html>.
7. Slack GA. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In: Rowe DM, editor. CRC Handbook of Thermoelectric. Boca Raton, FL: CRC Press; 1995. p. 407-40.
8. Minnich AJ, Dresselhaus MS, Ren ZF, Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. Energy Environ Sci. 2009;2:466-79.
9. Dresselhaus MS, Chen G, Tang MY, Yang R, Lee H, Wang D, Ren Z, Fleurial J-P, Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. Adv Mater. 2007;19:1-12.
10. Heremans J. Nanometer-Scale Thermoelectric Materials In: Bhushan B, editor. Springer Handbook of Nanotechnology. 2nd Ed. ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany: Springer; 2007. p. 345-74.
11. วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. ไมโครเวฟ. 2013 [21/5/2556]; Available from: <http://th.wikipedia.org/wiki/ไมโครเวฟ>.
12. สายสนม ประดิษฐ์ดวง. การให้ความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟและการฉายรังสีอาหาร. วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร. พิมพ์ครั้งที่ 3 ed. ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์: สำนักพิมพ์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพมหานคร; 2543. p. 173-95.

13. Singh RP, Heldman DR. Microwave Heating. Introduction to Food Engineering. 3rd Ed. ed. London: Academic Press; 2001. p. 306-31.
14. วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. เตาอบไมโครเวฟ. 2013 [22/5/2556]; Available from: <http://th.wikipedia.org/wiki/เตาไมโครเวฟ>.
15. คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร. การใช้ไมโครเวฟในการแปรรูปอาหาร (Microwave in Food Processing). [23/5/2556]; Available from: http://conf.agi.nu.ac.th/agmis/download/publication/204_file.pdf.
16. วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. พลาสมา (สถานะของสสาร). 2013 [24/5/2556]; Available from: [http://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา_\(สถานะของสสาร\)](http://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา_(สถานะของสสาร)).
17. Byrappa K, Adschiri T. Hydrothermal technology for nanotechnology. Prog Cryst Growth Charact Mater. 2007;53:117-66.
18. Rao KJ, Vaidhyanathan B, Ganguli M, Ramakrishnan PA. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. Chem Mater. 1999;11(4):882-95.
19. Houmes JD, Loye H-Cz. Plasma Nitridation of Metal Oxides. Chem Mater. 1996;8(11):2551-3.
20. Houmes JD, Loye H-Cz. Microwave Synthesis of Ternary Nitride Materials. J Solid State Chem. 1997;130(2):266-71
21. Douthwaite RE, Green MLH, M.J. Rosseinsky. Rapid Synthesis of Alkali-Metal Fullerides Using a Microwave-Induced Argon Plasma. Chemistry of Materials. 1996;8:394-400.
22. Cho SC, Uhm HS, Hong YC, Kim JH. Properties of microwave plasma torch operating at a low pressure. Phys Plasmas. 2008;15:103503-8.
23. Shin DH, Bang CU, Kim JH, K.H.Han, Hong YC, H.S.Uhm, Park DK, Kim KH. Modification of metal surface by microwave plasma at atmospheric pressure. Surface and Coating Technology. 2007;201:4939-42.
24. Hong YC, Uhm HS. Synthesis of MgO nanopowder in atmospheric microwave plasma torch. Chemical Physics Letters. 2006;422:174-8.
25. Zhen Q, Kale GM, He W, Liu J. Microwave Plasma Sintered Nanocrystalline BiO-HfO-YO Composite Solid Electrolyte. Chemistry of Materials. 2007;19:203-10.
26. Lekse JW, Stagger TJ, Aitken JA. Microwave Metallurgy: Synthesis of Intermetallic Compounds via Microwave Irradiation. Chemistry of Materials. 2007;19:3601-3.
27. Lekse JW, Pischera AM, Aitken JA. Understanding solid-state microwave synthesis using the diamond-like semiconductor, AgInSe₂, as a case study. Mater Res Bull. 2007;42(3):395-403.
28. Suriwong T, Thongtem S, Thongtem T. Solid-state synthesis of cubic ZnTe nanocrystals using a microwave plasma. Mater Lett. 2009;63(24-25):2103-6.

29. Suriwong T, Thongtem T, Thongtem S. Direct energy gap of Sb_2Te_3 synthesised by solid-state microwave plasma. *Micro and Nano Letters*. 2011;6(3):170-3.
30. Scherrer H, Scherrer S. Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions. In: Rowe DM, editor. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, FL: CRC Press; 1995. p. 211-37.
31. Scherrer H, Scherrer S. Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions. In: Rowe DM, editor. *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*. Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group; 2006. p. 27(1) - (17).
32. Teweldebrhan D, Goyal V, Balandin AA. Exfoliation and Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples and Quasi-Two-Dimensional Crystals. *Nano Lett*. 2010;10:1209–18.
33. Cao YQ, Zhu TJ, Zhao XB. Thermoelectric Bi_2Te_3 nanotubes synthesized by low-temperature aqueous chemical method. *J Alloys Compd*. 2008;449(1-2):109-12.
34. Zhao XB, Ji XH, Zhang YH, Cao GS, Tu JP. Hydrothermal synthesis and microstructure investigation of nanostructured bismuth telluride powder. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2005;80(7):1567-71.
35. Xu Y, Ren Z, Cao G, Ren W, Deng K, Zhong Y. Synthesis of single crystal Bi_2Te_3 nanoplates via an inorganic-surfactant-assisted solvothermal route. *Mater Lett*. 2008;62(30):4525-8.
36. Kim SH, Park BK. Solvothermal synthesis of Bi_2Te_3 nanotubes by the interdiffusion of Bi and Te metals. *Mater Lett*. 2010;64(8):938-41
37. El-Sayed HEA. Structural and optical properties of thermally evaporated Bi_2Te_3 films. *Applied Surface Science*. 2005 Aug;250(1-4):70-8.
38. Dheepa J, Sathyamoorthy R, Subbarayan A. Optical properties of thermally evaporated Bi_2Te_3 thin films. *J Cryst Growth*. 2005 Jan;274(1-2):100-5.
39. Bailini A, Donati F, Zamboni M, Russo V, Passoni M, Casari CS, Bassi AL, Bottani CE. Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 thermoelectric films. *Applied Surface Science*. 2007;254:1249-54.
40. ศัสวิภา หมายมั่น. Scanning Electron Microscope : SEM. 05/2/2055 [31/5/2556]; Available from: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html>.
41. ดนัย-กิจชัยนุกูล. เรื่องนำรู้ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM). 23/4/2547 [31/5/2556]; Available from: <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf>.

42. สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบความรู้, มหาวิทยาลัยมหิดล. เทคโนโลยีการสร้างระดับนาโน [31/5/2556]; Available from: <http://www.il.mahidol.ac.th/e-media/nano/Page/Unit4-5.html>.
43. Tsunekawa S, Fukuda T, Kasuya A. Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO_{2-x} nanoparticles. *J Appl Phys*. 2000;87(3):1318–21.
44. Schubert EF. LIGHT-EMITTING DIODES. 2nd Edition ed. New York: Cambridge University Press; 2006.
45. FOX M. Optical Properties of Solids. New York: Oxford University Press; 2001.
46. Powder, diffract., file. JCPDS-ICDD. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 19073-3272, USA2001.
47. Bhuiyan MH, Kim T-S, Koo JM, Hong S-J. Microstructural behavior of the heat treated n-type 95% Bi_2Te_3 -5% Bi_2Se_3 gas atomized thermoelectric powders. *J Alloys Compd*. 2011;509(5):1722-8.
48. Kim D-H, Kim C, Ha D-W, Kim H. Fabrication and thermoelectric properties of crystal-aligned nano-structured Bi_2Te_3 . *J Alloys Compd*. 2011;509(17):5211-5.
49. Lotgering FK. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I. *J Inorg Nucl Chem*. 1959;9(2):113-23.
50. Boudias C, Monceau D. *CaRline Crystallography*. 3.1 ed. DIVERGENT S.A.: Centre de Transfert, 60200 Compiègne, France; 1989-1998.
51. Choopun S, Hongsith N, Tanunchai S, Chairuangsi T, Krua-in C, Singkarat S, Vilaithong T, Mangkorntong P, Mangkorntong N. Single-crystalline ZnO nanobelts by RF sputtering. *J Cryst Growth*. 2005;282(3–4):365-9.
52. Ham J, Shim W, Kim DH, Lee S, Roh J, Sohn SW, Oh KH, W. P, Voorhees, Lee W. Direct Growth of Compound Semiconductor Nanowires by On-Film Formation of Nanowires: Bismuth Telluride. *Nano Lett*. 2009;9(8):2867-72.
53. Zhao LD, Zhang BP, Li JF, Zhang HL, Liu WS. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*. 2008;10(5):651-8.
54. Zhang Z, Sharma PA, Lavernia EJ, Yang N. Thermoelectric and transport properties of nanostructured Bi_2Te_3 by spark plasma sintering. *J Mater Res*. 2011;26(3):475-84.
55. Li D, Qin XY, Dou YC, Li XY, Sun RR, Wang QQ, Li LL, Xin HX, Wang N, Wang NN, Song CJ, Liu YF, Zhang J. Thermoelectric properties of hydrothermally synthesized $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ nanocrystals. *Scripta Mater*. 2012;67(2):161-4.

56. Hong S-J, Chun B-S. Microstructure and thermoelectric properties of n-type 95%Bi₂Te₃-5%Bi₂Se₃ alloy produced by rapid solidification and hot extrusion. *Mater Res Bull.* 2003;38(4):599-608.
57. Seo J, Cho D, Park K, Lee C. Fabrication and thermoelectric properties of p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ compounds by ingot extrusion. *Mater Res Bull.* 2000;35(13):2157-63.
58. Yu F, Xu B, Zhang J, Yu D, He J, Liu Z, Tian Y. Structural and thermoelectric characterizations of high pressure sintered nanocrystalline Bi₂Te₃ bulks. *Mater Res Bull.* 2012;47(6):1432-7.
59. Zhao XB, Ji XH, Zhang YH, Zhu TJ, Tu JP, Zhang XB. Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites. *Applied Physics Letters.* 2005;86(6):062111-3.
60. Fan XA, Yang JY, Xie Z, Li K, Zhu W, Duan XK, Xiao CJ, Zhang QQ. Bi₂Te₃ hexagonal nanoplates and thermoelectric properties of n-type Bi₂Te₃ nanocomposites. *J Phys D: Appl Phys.* 2007;40:5975-9.
61. Satterthwaite C, Ure R. Electrical and Thermal Properties of Bi₂Te₃. *Physical Review.* 1957;108(5):1164-70.

ผลสำเร็จของโครงการ

ประเภท	รายละเอียดผลงาน	จำนวน
การตีพิมพ์และเผยแพร่	1. ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่อยู่ในฐานข้อมูล Scopus (2010 IF = 1.253)	1 เรื่อง
	2. นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ ที่มีการตีพิมพ์บทความ Proceedings	1 เรื่อง
	3. นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ ที่มีการตีพิมพ์บทความ Proceedings	1 เรื่อง
	4. คาดว่างานวิจัยสามารถตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติได้เพิ่มอีก	1 เรื่อง
การใช้ประโยชน์	5. ได้สิ่งประดิษฐ์คืออุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไป	1 ผลงาน
การบูรณาการการวิจัยกับการเรียนการสอน	6. นิสิตระดับบัณฑิตศึกษามีความรู้ ความเข้าใจในการทำงานวิจัย และสามารถประดิษฐ์อุปกรณ์ต่างๆ เพื่อใช้ในการทำวิทยานิพนธ์	นิสิตระดับปริญญาเอก 1 คน

การตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติและการนำเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ

- 1) Tawat Suriwong, Somchai Thongtem and Titipun Thongtem, "Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi₂Te₃ crystals", *Advanced Science Letter*, 19(1), (2013), 351-354(4).
- 2) Tawat Suriwong, Somchai Thongtem and Titipun Thongtem, "Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi₂Te₃ crystals", 2012 International Conference on Advances in Materials Science and Engineering (ASME2012), Bangkok, Thailand, "Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi₂Te₃ crystals" September 27-28, 2012.
- 3) Tawat Suriwong and Thotsaphon Threrujirapong, "Thermoelectric Properties of rice kernel-like Bi₂Te₃ crystals" **นเรศวรวิจัยครั้งที่ 9: ความรู้สู่เชิงพาณิชย์ นำเศรษฐกิจไทยก้าวไกลอาเซียน (9th NARESUAN Research Conference : Research-Based Commercialization for ASEAN Economic Development) ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติ 72 พรรษา มหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก ระหว่างวันที่ 28-29 กรกฎาคม 2556**



ภาคผนวก

มหาวิทยาลัยนเรศวร

ภาคผนวก ก
ฐานข้อมูล XRD ของ Bi_2Te_3
(The Joint Committee for Powder Diffraction Standards, JCPDS)

Bi_2Te_3 , JCPDS file number 15-0863

Name and formula

Reference code: 00-015-0863
Mineral name: Tellurobismuthite, syn
PDF index name: Bismuth Telluride
Empirical formula: Bi_2Te_3
Chemical formula: Bi_2Te_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral
Space group: R-3m
Space group number: 166
a (Å): 4.3852
b (Å): 4.3852
c (Å): 30.4830
Alpha (degree): 90.0000
Beta (degree): 90.0000
Gamma (degree): 120.0000
Calculated density (g/cm^3): 7.86
Measured density (g/cm^3): 7.82
Volume of cell (10^6pm^3): 507.65
Z: 3.00
RIR: 6.30

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic, Mineral, Alloy, metal or intermetallic, NBS pattern

Quality: Star (S)

Comments

Color: Gray

General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Oya mine, Japan: $R_1R_0=61.3$, $RR_2R_e=58.7$, Disp.=16, Color values 1 .315, .320, 61.6, 2 .312, .317, 59.0, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

Measured density and color from *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed.*, I 160.

Sample source: Sample was obtained from Semitronics Inc.,
Winchester, Massachusetts, USA.

Analysis: Spectroscopic analysis (wt.%): 0.0001 to 0.001 each of
Mg and Si.

Unit cell: Rhombohedral cell: $a=10.472$, $a=24.17$.

Temperature: Pattern taken at 25°C .

References

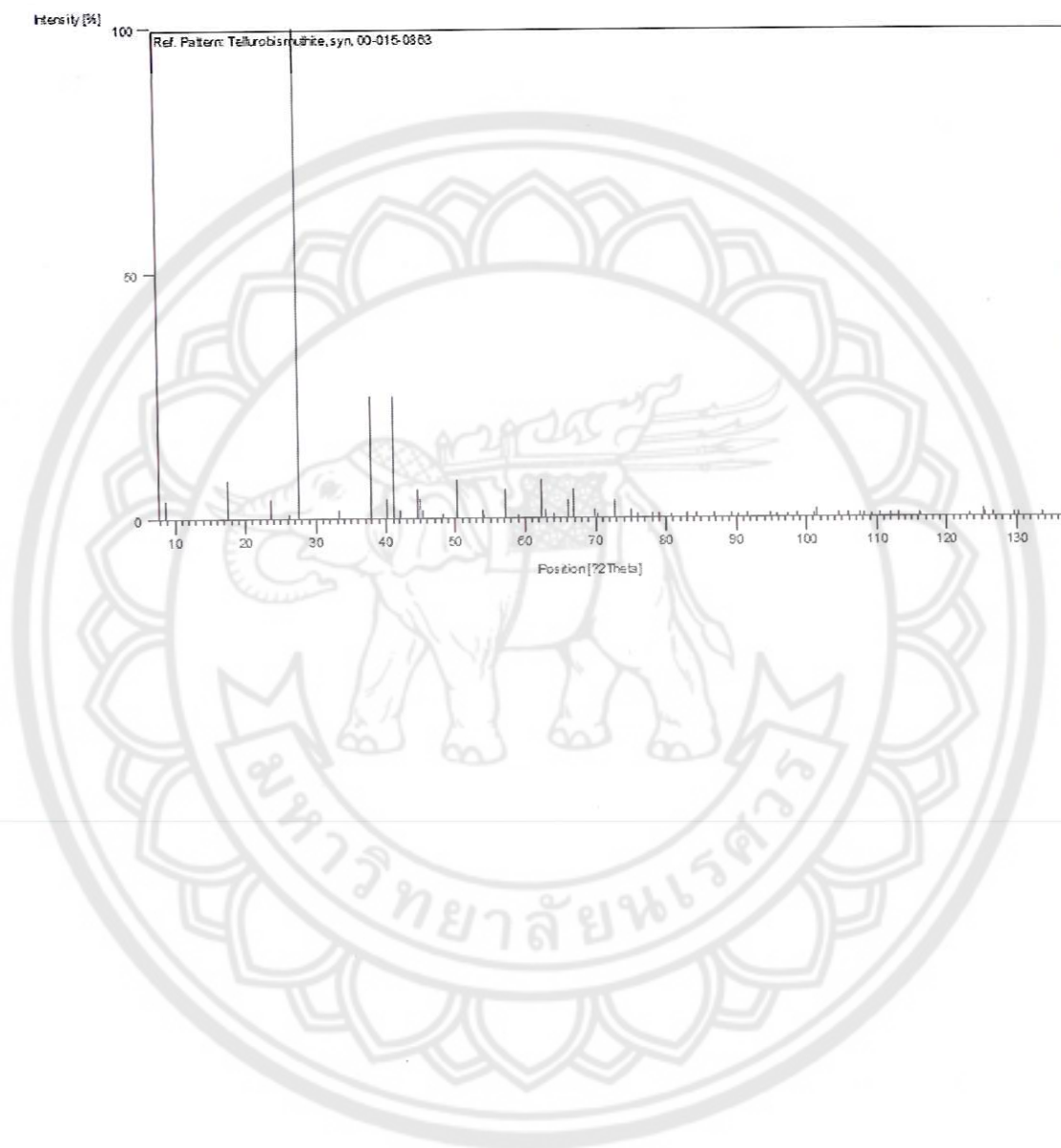
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 58, (1964)*

Peak list

No.	h	k	l	d-spacing [Å]	2 Theta [deg]	Intensity
1	0	0	3	10.16	8.696	4
2	0	0	6	5.078	17.45	8
3	1	0	1	3.767	23.599	4
4	1	0	4	3.398	26.205	1
5	0	1	5	3.222	27.664	100
6	0	1	8	2.689	33.293	2
7	1	0	10	2.376	37.834	25
8	0	1	11	2.238	40.265	4
9	1	1	0	2.192	41.148	25
10	1	1	3	2.142	42.153	2
11	0	0	15	2.031	44.577	6
12	1	1	6	2.013	44.997	4
13	1	0	13	1.995	45.426	2
14	0	1	14	1.89	48.104	1
15	2	0	5	1.812	50.315	8
16	1	0	16	1.702	53.819	2
17	0	0	18	1.693	54.129	1
18	0	2	10	1.611	57.129	6
19	2	0	11	1.565	58.971	1
20	1	1	15	1.4901	62.255	8
21	0	2	13	1.4756	62.936	2
22	0	0	21	1.4513	64.114	1
23	0	1	20	1.414	66.017	4
24	1	2	5	1.397	66.926	6
25	0	2	16	1.3449	69.885	2

No.	h	k	l	d-spacing [Å]	2 Theta [deg]	Intensity
26	1	1	18	1.3404	70.154	1
27	2	1	10	1.2986	72.766	4
28	3	0	0	1.266	74.955	2
29	0	1	23	1.2514	75.984	1
30	2	1	13	1.2242	77.986	1
31	1	1	21	1.2103	79.056	1
32	2	0	20	1.1886	80.793	1
33	1	0	25	1.161	83.131	1
34	2	1	16	1.1464	84.432	1
35	0	1	26	1.12	86.907	1
36	2	2	0	1.0963	89.278	1
37	2	0	23	1.0868	90.271	1
38	3	0	15	1.0744	91.608	1
39	1	0	28	1.0464	94.808	1
40	3	1	5	1.0379	95.833	1
41	0	2	25	1.0261	97.303	1
42	0	0	30	1.0163	98.567	1
43	2	0	26	0.9978	101.067	1
44	1	3	10	0.9956	101.375	2
45	1	2	23	0.9738	104.563	1
46	2	2	15	0.9649	105.94	1
47	3	0	21	0.954	107.693	1
48	1	0	31	0.9518	108.057	1
49	0	2	28	0.9444	109.303	1
50	0	4	5	0.9382	110.378	1
51	2	1	25	0.9294	111.954	1
52	0	0	33	0.9238	112.99	1
53	1	2	26	0.908	116.065	1
54	4	0	10	0.9064	116.39	1
55	2	2	21	0.875	123.367	1
56	2	1	28	0.8673	125.285	2
57	3	1	20	0.8666	125.464	1
58	2	3	5	0.8626	126.505	1
59	1	1	33	0.8512	129.635	1
60	0	1	35	0.8488	130.328	1
61	3	2	10	0.8377	133.718	1
62	4	1	0	0.8286	136.757	1

Stick Pattern



ภาคผนวก ข
ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM)
(Camera constants used for the indexing of SAED pattern)

ตารางภาคผนวก ข ค่าคงที่ของกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (TEM constants, $L\lambda$) ที่ 200 kV
 สำหรับการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนแบบเลือกพื้นที่ (SAED pattern)

L (cm)	$D_{111}\text{Au}$ (mm)	$r_{111}\text{Au}$ (mm)	$D_{111}\text{Au}v$ (Å)	$L\lambda$ (mm·Å)
40	8.70	4.35	2.355	10.2442
60	13.2	6.60	2.355	15.5430
80	17.2	8.60	2.355	20.2530
100	21.2	10.60	2.355	24.9630
120	25.2	12.60	2.355	29.6730
150	31.5	15.75	2.355	37.0912
200	41.5	20.75	2.355	48.8662
250	51.8	25.90	2.355	60.9945

ภาคผนวก ค

การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ/ชาติ

- 1) Tawat Suriwong, Somchai Thongtem and Titipun Thongtem, "Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals", 2012 International Conference on Advances in Materials Science and Engineering (ASME2012), Bangkok, Thailand, "Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals" September 27-28, 2012.
- 2) Tawat Suriwong and Thotsaphon Threrujirapong, "Thermoelectric Properties of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals" นเรศวรวิจัยครั้งที่ 9: ความรู้สู่เชิงพาณิชย์ นำเศรษฐกิจไทยก้าวไกลอาเซียน (9th NARESUAN Research Conference : Research-Based Commercialization for ASEAN Economic Development) ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติ 72 พรรษา มหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก ระหว่างวันที่ 28-29 กรกฎาคม 2556



AMSE 2012

2012 International Conference on
Advances in Materials Science and Engineering

Abstract

Bangkok, Thailand, September 27-28, 2012

The Design of Vehicle Active Front Steering based on Steer by Wire System	15
<i>Sheikh Muhamad Hafiz Fahami, Hairi Zamzuri, Saiful Anri Matlan, and Noraishikin binti Zulkarnain</i>	
Correlation and Regression Studies of Indoor Environmental Quality (IEQ), Human Productivity, Comfort and Stress Level in Office Buildings	15
<i>Noziatul Syima Mahbob, Syahrul Nizam Kamaruzzaman Naziah Salleh Raha Sulaiman</i>	
Design Parameters Investigation of Single Mode Silicon-on-Insulator (SOI) Microring Channel Dropping Filter	16
<i>Hazura H., Sahbudin Shaari, P.S. Menon, B.Y. Majlis, Mardiana B., and Hanim A.R.</i>	
A prototype framework of Information Technology Infrastructure Flexibility Maturity Model (ITIF-MM)	16
<i>Nurshuhada Zainon, Hafez Salleh, Faizul A. Rahim</i>	
Effect of Microstructural and Physical Mechanisms on Mechanical Properties of Single-Phase Steels	16
<i>Gérald Franz, Farid Abed-Merain, Tarak Ben Zineb</i>	
Effect of Palm Slag Filler Size on the Mechanical and Wear Properties of Brake Pad Composites	16
<i>C.M. Ruzaidi, H. Kamarudin, J.B. Shamsul, A.M. Mustafa Al Bakri, & A. R. Rafiza</i>	
Influences of Light Coupling Techniques to the Excitation of Surface Plasmon Polaritons	17
<i>Wan Maisarah Muhtar, Sahbudin Shaari, P. Sushitha Menon</i>	
Forming of 3D Fabric Surface with the Help of Gradient Fields and Detection of the Pills	17
<i>Lenka Techniková, Maroš Tunák and Jiří Janáček</i>	
Preliminary Tests for a Multi-Functional Bridge Bearing with Built-in Piezoelectric Material	17
<i>Jinkyoo F. Choo, Dong-Ho Ha, Nam Seo Goo, Won Seo Jang</i>	
Py-GC-MS Assessment of Low-Concentration Sarcosine in Water Based Samples	17
<i>Takuma Nozoe, Roman Selyanchyn, Hidetaka Matsui, Seung-Woo Lee</i>	
Microwave Induced Plasma Synthesis and Characterization of Rice Kernel-Like Bixbyite Crystals	18
<i>Tawat Surivong, Somchai Thongtem, Titipun Thongtem</i>	
Influence of Gas Flow Rates on the ZnO Thin Films Formation and Its Photoluminescence Property	18
<i>Karkeng Lin, Muhammad Azmi Abdul Hamid, Roslinda Shamsudin & Azman Jalar</i>	
Proposal for Directions of Korea Building Code in the Era of Sustainability	18
<i>Sanghoon Park, Sangwoo Shin, Hyeonku Park, Cheonghoon Baek, Hanseung Lee, Kyung-Koo Lee</i>	
Using 3d Terrestrial Laser Scanning Technology to Obtain 3d Deliverables	18
<i>Didulescu Caius, Savu Adrian, Badea Gheorghe, Badea Ana Cornelia</i>	
A Study on the Synthesis of Fly Ash-Based Lightweight Aggregate Geopolymer Concrete	18
<i>Omar A. Abdulkareem, A. M. Mustafa Al Bakri, H. Kamarudin I. Khairul Nizar</i>	
Libs in Analyses of Chromium in Nanofiber Structures	19
<i>Jakub Wiener, Mária Prášková, Denys Levchenko</i>	
Parallel Manifold Header on Foam Material Basis for Vacuum Tube Solar Collectors	19
<i>Radim Rybár, Dušan Kudelas, Jana Horodňiková, Martin Beer</i>	
Process Optimization in Glass Polishing Based on a Material Removal Model	19
<i>Gianpaolo Savio, Roberto Meneghello, Gianmaria Concheri, Lucinno D'Angelo</i>	
Optical Properties of Spectacle Lenses Computed By Surfaces Differential Quantities	19
<i>Gianpaolo Savio, Roberto Meneghello, Gianmaria Concheri</i>	
Meso-Porous Catalytic Membrane Contactors Applied for Organic Oxidation in Salty Water	20
<i>Izumi Kumakiri, Rune Bredesen</i>	
Hydrophobic Nanofiber Layers	20
<i>Roman Knizek, Jakub Wiener, Oldrich Jirsak, Ludmila Fridrichova, Vladimir Bajzik</i>	
Syngas Combustion: Analysis of Exergy Losses	20
<i>Valter Silva, Nuno Couto, J.L. Alexandre, Abel Rouboa</i>	
Influence of Different Additions on Frost-Thaw and Chemical Resistance of Polymer Concrete	20
<i>Maria Harja, Marinela Barbuta</i>	

Microwave Induced Plasma Synthesis and Characterization of Rice Kernel-Like Bi₂Te₃ Crystals

Tawat Suriwong^{1*}, Somchai Thongtem^{2*}, Titipun Thongtem³
¹School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand
²Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand
³Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Microwave induced plasma heating for solid-state synthesis of Bi₂Te₃ rice kernel-like crystals is reported. Different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time (450 W, 60 min; 600 W, 30 min; and 900 W, 20 min) were used to synthesize pure products in 4.3±1 kPa absolute pressure of argon. Phase and structure characterizations revealed the presence of Bi₂Te₃ crystals with uniform shape of rice kernels in the size of 1 μm long and 250-300 nm wide at the middle, including their four Raman active modes of E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 and A_{1g}^2 at 35.19, 60.35, 100.58 and 130.37 cm⁻¹, respectively. Growth of a rice kernel-like Bi₂Te₃ crystal was in the [110] direction, including the direct energy gap of 0.56 eV.

Keywords: Solid-state microwave plasma synthesis, Bismuth telluride, Direct energy gap, X-ray powder diffraction.

Influence of Gas Flow Rates on the ZnO Thin Films Formation and It's Photoluminescence Property

Karkeng Lim¹, Muhammad Azmi Abdul Hamid¹, Roslinda Shamsudin¹ & Azman Jalar²
¹School of Applied Physics, Faculty of Science and Technology,
²Institute of Microengineering and Nanoelectronics,
 Universiti Kebangsaan Malaysia, 43600 Bangi, Selangor D.E., Malaysia.

Zinc oxide (ZnO) thin films have been grown on p-type Si (100) substrate by thermal evaporation method. The experiment was conducted at 800°C, under 1.6% O₂ with various flow rates namely 500, 1000 and 1500 standard cubic centimeters per minute (scm) in atmospheric environment. The prepared films were characterized using X-ray diffraction (XRD), variable pressure scanning electron microscopy (VPSEM) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and photoluminescence (PL) measurement. The aim of this study is to observe the structural and morphology of the growth ZnO film and its PL properties associated with different gas flow rates. The 500 scm of gas flow rate sample shows strongest intensity NBE UV peaks, which indicates good crystallinity. EDX revealed only Zn and O present in all samples indicating a contaminating free ZnO films were grown. XRD shows that ZnO films synthesized at different gas flow rates were crystalline with hexagonal wurtzite structure in the (101) preferred orientation.

Keywords: Zinc Oxide, Thin Film, Gas Flow Rate, Thermal Evaporation, Photoluminescence

Proposal for Directions of Korea Building Code in the Era of Sustainability

Sanghoon Park¹, Sungwoo Shin^{1*}, Hyeonku Park¹, Cheonghoon Baek¹, Hanseung Lee¹, Kyung-Koo Lee²
¹Sustainable Building Research Center, Hanyang University, 1271 Sa 3-dong, Sangrok-gu, Ansan, 426-791, Republic of Korea
²Architectural Institute Of Korea, 1044-33 Sadang-dong, Dongjak-gu, Seoul, 156-827, Republic of Korea

In Korea, Korea Building Code (KBC) is used as a standard for securing appropriate quality. Such codes have been enacted from safety and functional perspectives with differing enactment, uses and terms. They were insufficient in following timely changes such as green design code globally being promoted, sustainable development, and welfare.

Accordingly in this study, building codes of Korea, the United States, Japan and United Kingdom were compared / analyzed to suggest the following direction based on characteristics of each nation's building code.

First, building code must be enacted to enhance quality of life and conserve energy.

Second, unity of technological standards and user convenience must be aimed.

Third, specific methods of performance design must be provided by laws and codes.

Fourth, simplification of legal system and enactment of technological standards in professional civil institutions are necessary.

Keywords: Korea Building Code, Era of sustainability, Internationalization

Using 3D Terrestrial Laser Scanning Technology to obtain 3D Deliverables

Diduleseu Caius¹, Savu Adrian¹, Badea Gheorghe¹, Badea Ana Cornelia¹
¹Faculty of Geodesy, Technical University of Civil Engineering, Bucharest, Romania

Surveying instrumentation has suffered a major transformation in recent years. The development of laser scanning for three-dimensional (3D) data acquisition guided to developments of highly automated all-digital processing chains up to the final products. In contrast to the "classical" manual data acquisition methods, like topographical surveying and analytical photogrammetry for surface or objects determination, this automatic recording method allow a very dense sampling of the object (area of interest) resulting in a huge amount of unstructured data within a short time. Subsequently, the extraction of relevant features for certain applications (e.g. the terrain surface or building models) based on this data is necessary.

Keywords: Sensors, terrestrial laser scanner, point cloud.

A study on the Synthesis of Fly Ash-Based Lightweight Aggregate Geopolymer Concrete

Omar A. Abdulkareem¹, A. M. Mustafa Al Bakri¹, H. Kamarudin¹ and J. Khairul Nizar²
¹Center of Excellence Geopolymer System Research, School of



บันทึกข้อความ

ส่วนราชการ สำนักงานอธิการบดี กองบริหารการวิจัย งานการจัดการผลผลิตการวิจัย โทร.๘๖๕๑

ที่ ศธ ๐๕๒๗.๐๑.๓๓(๔)/ว๑๒๖๔

วันที่ ๑๘ เมษายน ๒๕๕๖

เรื่อง ตอบรับการนำเสนอผลงานทางวิชาการและการตีพิมพ์ผลงาน การประชุมทางวิชาการนเรศวรวิจัย ครั้งที่ ๙

เรียน ดร.ธวัช สุวิงษ์

ตามที่ท่านสมัครเข้าร่วมนำเสนอผลงาน ในการประชุมทางวิชาการ “นเรศวรวิจัย” ครั้งที่ ๙ “ความรู้สู่เจิงพาณิชย์ นำเศรษฐกิจไทยก้าวไกลอาเซียน” ในระหว่างวันอาทิตย์ที่ ๒๘ - วันจันทร์ที่ ๒๙ กรกฎาคม ๒๕๕๖ ณ อาคารเฉลิมพระเกียรติ ๗๒ พรรษา มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก โดยส่งผลงาน งานวิจัย เรื่องสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผลึกบิสฟัทเทลลูไรด์ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว เข้าร่วมนำเสนอประเภท Oral Presentation

ในการนี้ คณะกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิได้พิจารณาผลงานของท่านเป็นที่เรียบร้อยแล้ว และขอแจ้งให้ท่านทราบว่าผลงานวิจัยของท่านได้รับการคัดเลือกให้นำเสนอผลงานและตีพิมพ์ลงใน Abstract การประชุมทางวิชาการ “นเรศวรวิจัย” ครั้งที่ ๙

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ ทั้งนี้ ท่านสามารถตรวจสอบกำหนดการนำเสนอและรายละเอียดการเตรียมข้อมูลการนำเสนอได้ทางเว็บไซต์ <http://dra.research.nu.ac.th/nurc9/>

(ผู้ช่วย
เจริญ)

ศาสตราจารย์ ดร.ภุพงษ์ พงษ์

รองอธิการบดีฝ่ายวิจัย

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของผลึกบิสมัทเทลลูไรด์ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว

ทวิช สุริวงษ์¹ และ ทศพล ศรีรุจิราภาพงศ์²

Thermoelectric Properties of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals

Tawat Suriwong^{1*} and Thotsaphon Threrujirapong²

¹วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก 65000

²ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร จ.พิษณุโลก 65000

¹School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

²Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

*Corresponding author. E-mail : tawats@nu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ เป็นการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด Bi_2Te_3 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบสถานะของแข็งของสารตั้งต้นด้วยไมโครเวฟพลาสมา การที่ทำให้ผลึก Bi_2Te_3 มีความบริสุทธิ์ใช้กำลังคลื่นไมโครเวฟ 450 W, 600 W และ 900 W เป็นเวลา 60 นาที, 30 นาที และ 20 นาที ตามลำดับ ภายใต้สภาพแวดล้อมของก๊าซอาร์กอนที่ความดันสมบูรณ์ 4.3 ± 1 kPa ผลการวิเคราะห์เฟส (phase) และลักษณะสัณฐานวิทยา (morphology) พบว่าผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะคล้ายเมล็ดข้าว (rice kernels, RK) มีความยาว 1 μm และที่บริเวณกึ่งกลางของผลึกมีความกว้าง 250 – 300 nm ผลการวิเคราะห์ Raman spectra พบว่ามีค่ายอด Raman active ปรากฏอยู่ 4 โหมดคือ E_g^1 , A_g^1 , E_g^2 และ A_g^2 ที่ Raman shift เท่ากับ 35.19, 60.35, 100.58 และ 130.37 cm^{-1} ตามลำดับ ผลึก Bi_2Te_3 มีทิศทางการโตของผลึกในทิศทาง [110] และผลการวิเคราะห์หาแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (direct energy gap: E_g) พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานของทุกสถานะเงื่อนไขการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.56 eV

การวิเคราะห์หาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกใช้วิธีการขึ้นรูปชิ้นงาน RK Bi_2Te_3 bulk ด้วยกระบวนการอัดร้อน (hot-pressing) ผลึก RK Bi_2Te_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ในสถานะกำลังคลื่นไมโครเวฟ 900 W เป็นเวลา 20 นาที เนื่องจากใช้พลังงานการสังเคราะห์ต่ำและระยะเวลาสั้นกว่าสถานะการทดลองอื่นๆ ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และค่าการนำความร้อน (κ) ในช่วง 323 - 623 K ผลการทดลองพบว่าค่า ρ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิจาก 323 ถึง 623 K ค่า S มีค่าเป็นลบตลอดช่วงของอุณหภูมิที่ทำการวัด โดยมีค่าอยู่ระหว่าง -140 ถึง -100 $\mu\text{V/K}$ แสดงว่าชิ้นงานมีสมบัติเป็น

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (*n*-type) ค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ และมีค่าสูงสุดเท่ากับ $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่ 323 K สำหรับค่า κ มีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิและมีค่าสูงสุดเท่ากับ $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่ 623 K และผลจากการคำนวณค่า figure of merit (*ZT*) ของ RK Bi₂Te₃ bulk พบว่ามีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.26 ที่อุณหภูมิ 366 K

คำสำคัญ : สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก บิสมัทเทลลูไรด์ที่มีรูปร่างคล้ายเมล็ดข้าว สัมประสิทธิ์ซีเบค

Abstract

Microwave plasma heating for solid-state synthesis of Bi₂Te₃ thermoelectric material powder is reported. Different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time (450 W, 60 min; 600 W, 30 min; and 900 W, 20 min) were used to synthesize pure products in 4.3±1 kPa absolute pressure of argon atmosphere. Phase and structure characterizations revealed the presence of Bi₂Te₃ crystals with uniform shape of rice kernels in the size of 1 μm long and 250-300 nm wide at the middle, including their four Raman active modes of E_g^1 , A_{1g}^1 , E_g^2 and A_{1g}^2 at 35.19, 60.35, 100.58 and 130.37 cm⁻¹, respectively. Growth of a rice kernel-like Bi₂Te₃ crystal was in the [110] direction, including the direct energy gap of 0.56 eV.

The RK Bi₂Te₃ bulk sample was produced by hot-pressing of the synthesized RK Bi₂Te₃ powders at 900 W with 20 min condition. Due to this condition presented the lower energy consumption and shorten reaction time than other conditions. The Seebeck coefficient (*S*), electrical resistivity (ρ) and thermal conductivity (κ) of the RK Bi₂Te₃ bulk sample were determined in the temperature range from 323 to 623 K. The ρ of the sample exhibited an increase with increasing temperature from 323 to 623 K. The *S* values were negative (-140 to -100 μV/K) in the whole temperature range, indicating *n*-type thermoelectric materials. The κ of this sample increased with temperature and reached a maximum at 623 K to be $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. The power factor ($S^2\rho^{-1}$) values of the sample decreased with increasing temperature, the maximum value of power factor was about $1.07 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ at 323 K. The κ values of this sample increased with temperature and reached a maximum at 623 K to be $2.03 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. The maximum dimensionless figure of merit (*ZT*) of the RK Bi₂Te₃ bulk sample was 0.26 at 366 K.

Keywords : Thermoelectric properties Rice kernel-like Bismuth telluride Seebeck coefficient

ภาคผนวก ง
การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ

- 1) **Tawat Suriwong, Somchai Thongtem and Titipun Thongtem**, “Microwave induced plasma synthesis and characterization of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals”, *Advanced Science Letter*, 19(1), (2013), 351-354(4).





Copyright © 2013 American Scientific Publishers
All rights reserved
Printed in the United States of America

Advanced Science Letters
Vol. 19, 351–354, 2013

Microwave Induced Plasma Synthesis and Characterization of Rice Kernel-Like Bi_2Te_3 Crystals

Tawat Suriwong^{1,*}, Somchai Thongtem^{2,*}, and Titipun Thongtem³

¹School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

²Faculty of Science, Department of Physics and Materials Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

³Faculty of Science, Department of Chemistry, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Microwave induced plasma heating for solid-state synthesis of Bi_2Te_3 rice kernel-like crystals is reported. Different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time (450 W, 60 min; 600 W, 30 min; and 900 W, 20 min) were used to synthesize pure products in 4.3 ± 1 kPa absolute pressure of argon. Phase and structure characterizations revealed the presence of Bi_2Te_3 crystals with uniform shape of rice kernels in the size of $1 \mu\text{m}$ long and 250–300 nm wide at the middle, including their four Raman active modes of E_2^1 , A_1^1 , E_2^2 and A_1^2 at 35.19, 60.35, 100.58 and 130.37 cm^{-1} , respectively. Growth of a rice kernel-like Bi_2Te_3 crystal was in the [110] direction, including the direct energy gap of 0.56 eV.

Keywords: Solid-State Microwave Plasma Synthesis, Bismuth Telluride, Direct Energy Gap, X-Ray Powder Diffraction.

1. INTRODUCTION

Recently, bismuth telluride (Bi_2Te_3) is considered to be one of the best candidates for semiconducting applications of the present technology. It has been received considerable attention as a semiconducting material for thermoelectric and optic devices,^{1,2} influenced by the energy gap (E_g). The thermoelectric (TE) technology, the conversion of waste heat into useful electrical energy, is expected to play an important role in the today's energy challenge.³ The efficiency of a material used in TE devices is determined by the dimensionless figure of merit (ZT). In order to maximize ZT, Seebeck coefficient is required to be the highest, but electrical resistivity and total thermal conductivity are the lowest. Due to the transport properties, the above parameters are needed to be optimized to achieve maximum ZT.⁴ In addition, accurate growth of thin films is required for high efficiency devices to achieve exact optical constants, controlled by polarization in two directions.²

Previously, Bi_2Te_3 crystals with different morphologies were successfully synthesized by both chemical and physical methods. Among them are Bi_2Te_3 nanowires by co-sputtering and annealing,¹ Bi_2Te_3 thin films by metalorganic vapor phase epitaxy,² flash evaporation method⁵ and pulsed laser deposition,⁶

single crystal Bi_2Te_3 nanoplates via an inorganic-surfactant-assisted solvothermal route,⁷ Bi_2Te_3 nanotubes by low-temperature aqueous chemical method⁸ and nanostructured Bi_2Te_3 powder by hydrothermal synthesis.⁹ These methods consumed higher energy and longer time for completing the reactions, and some solvents of the chemical solution routes were left as wastes.

However, solid-state microwave plasma is an environmentally benign, short reaction time and inexpensive process. It has the advantage to preserve the electrical and thermal conductivities of the material. Microwave radiation (2.45 GHz) is coherent and polarized.¹⁰ The radiation is able to couple with atomic materials, and causes them to be heated up very rapidly. Solid-state microwave plasma is a very appropriate method for the synthesis of Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 ¹¹ and AgInSe_2 .¹² Our previous research was succeeded in the synthesis of cubic ZnTe nanocrystals¹³ and Sb_2Te_3 ¹⁴ using a microwave plasma under 4.3 ± 1 kPa argon absolute pressure. Therefore, the synthesis of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals using the solid-state microwave plasma process and the energy gap, a TE and optical property controlling parameter, are reported in this research.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

For the present research, Bi and Te powders (analytical grade, Fluka) were used without further purification. Each of 1 g ground

*Authors to whom correspondence should be addressed.

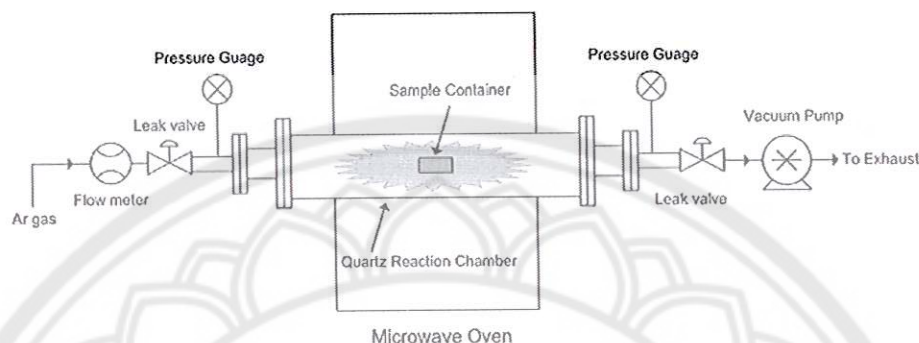


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus used for the synthesis of Bi_2Te_3 .

solid mixture with 2:3 molar ratio of Bi:Te was loaded into three 11 mm I.D. \times 100 mm long silica tubes. Each was placed in a horizontal quartz tube (Fig. 1), which was tightly closed, evacuated to 4.3 ± 1 kPa absolute pressure, and followed by gradual feeding of argon into this horizontal quartz tube. The process was repeated three times. Finally, each of solid mixture was heated in 4.3 ± 1 kPa absolute pressure by a 450, 600, and 900 W irradiated microwave plasma for 60, 30, and 20 min, and cooled down in the vacuum to room temperature.

The X-ray powder diffraction (XRD) analysis was performed on a D8 Advanced Bruker X-ray diffractometer operating at 20 kV, 15 mA with Cu K_α radiation ($\lambda = 0.1540598$ nm) at a step size of 0.04 degree in the range of 10–60 degree. Field emission scanning electron microscopic (FESEM) images were taken on a JSM-6335F field emission scanning electron microscope operating at 15 kV, and transmission electron microscopic (TEM) images on a JEM-2010 transmission electron microscope using a 200 kV accelerating voltage. Raman spectra were recorded on a 40 mW JY HR-T64000 spectrometer triple monochromator of a 514.5 nm wavelength Ar green laser. The optical properties were also investigated by UV-Vis-NIR spectrophotometer (Lambda 19 Perkin Elmer).

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the XRD patterns of the products synthesized using different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time. All the diffraction peaks of the three products corresponded very well with the pure rhombohedral crystal system of Bi_2Te_3 with $R\bar{3}m$ space group and 166 space group number (JCPDS no. 15-0863).¹⁵ The lattice parameters of all Bi_2Te_3 products were calculated using the plane-spacing equation for rhombohedral structure.¹⁶ Their averages are $a = b = 4.3802 \pm 0.0012$ Å and $c = 30.4637 \pm 0.0103$ Å, which are in good accordance with those of the JCPDS standard ($a = 4.3852$ Å, $c = 30.4830$ Å).¹⁵ The microwave powers and irradiation times were influenced on the crystalline degree of Bi_2Te_3 phase. For 900 W and 20 min microwave radiation, the product was the best crystal with their atoms residing in perfect crystal lattice.

A definite existence of the crystals was revealed by Raman analysis. The Raman spectra of crystalline Bi_2Te_3 products (Fig. 3) exhibited four Raman active modes of E'_g , A'_{1g} , E''_g and A''_g at 35.19, 60.35, 100.58, and 130.37 cm^{-1} , respectively. These Raman shifts are in good accordance with those obtained by

Bailini et al.¹⁷ of E'_g , A'_{1g} , E''_g and A''_g at 36.5, 62.0, 102.3, and 134.0 cm^{-1} , respectively. Comparing to 40 mW Ar green laser with 514.5 nm wavelength, a great deal of energy was lost during the Raman analysis, due to the inelastic scattering process. In this research, the products were composed of only Bi_2Te_3 phase, synthesized by the microwave plasma of the 450, 600 and 900 W irradiation for 60, 30 and 20 min, respectively.

FESEM images of the Bi_2Te_3 products (Fig. 4) synthesized under different conditions were similar to the rice kernels tapered at both ends. The rice kernel Bi_2Te_3 crystals were uniform shape with the dimension of 1 μm long, 250–300 nm wide at the middle, and less than 100 nm wide at its ends. Upon characterization of the rice kernel at different cross sections, it was found to be very close to circles with different diameters.

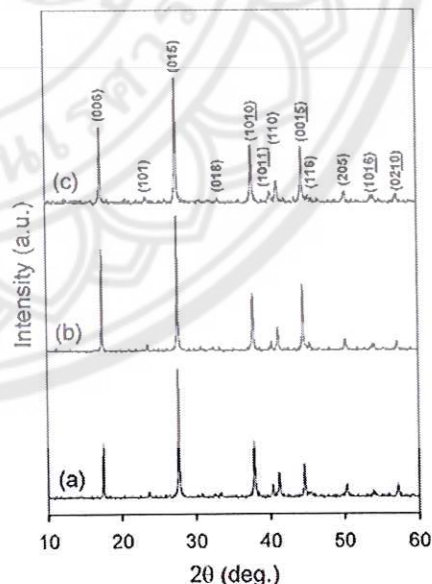


Fig. 2. XRD patterns of the Bi_2Te_3 crystals synthesized using different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time: (a) 450 W, 60 min, (b) 600 W, 30 min and (c) 900 W, 20 min.

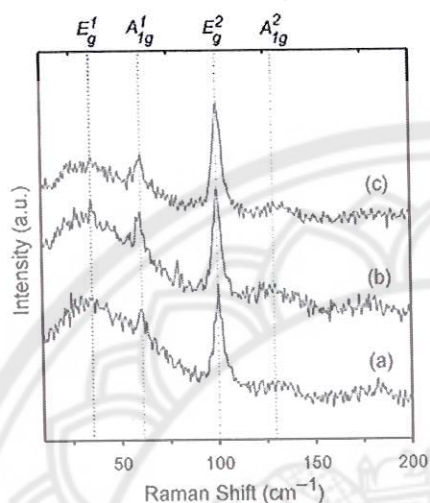


Fig. 3. Raman shifts of Bi_2Te_3 crystals synthesized using different powers of irradiated microwave plasma and lengths of time; (a) 450 W, 60 min, (b) 600 W, 30 min and (c) 900 W, 20 min.

The TEM images (Figs. 5(a), (b) and (d)) show morphology of Bi_2Te_3 crystals synthesized under different conditions. It can be distinctly seen that the products shaped like rice kernels, in accordance with the above FESEM analysis. The HRTEM image (Fig. 5(c)), the enlarged image at the square of Figure 5(b), shows that the rice kernel crystal contains some defects, with rough surface. According to the trace analysis, the rice kernel-like Bi_2Te_3 crystal (Fig. 5(d)) grew along the [110] direction, in good agreement with the report of Han et al.¹

Optical property of the rice kernel-like Bi_2Te_3 products synthesized under different conditions was studied using UV-Vis-NIR spectrophotometer with the aid of the following equations.¹⁸

$$(ah\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

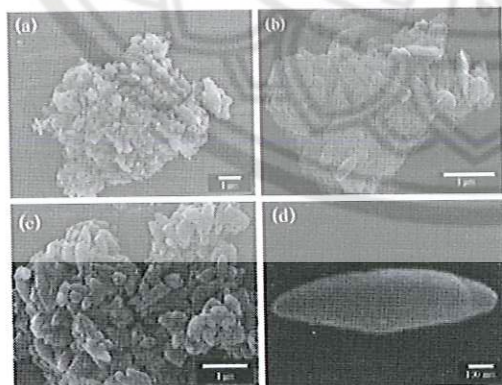


Fig. 4. FESEM images of rice kernel like Bi_2Te_3 crystals synthesized under the (a) 450 W, 60 min, (b) 600 W, 30 min and (c), (d) 900 W, 20 min conditions.

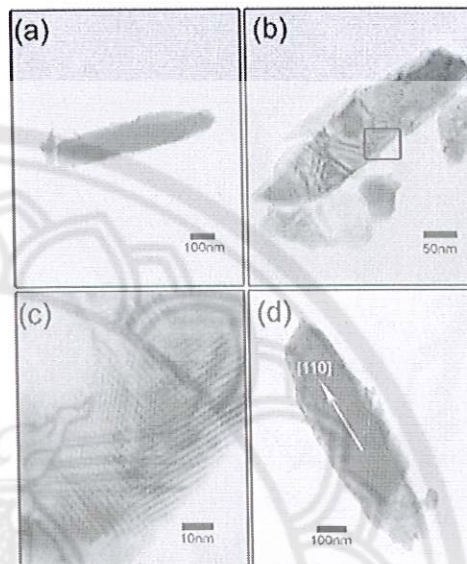


Fig. 5. TEM images and HRTEM image of rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals synthesized under the (a) 450 W, 60 min, (b), (c) 600 W, 30 min, and (d) 900 W, 20 min conditions. (c) is the enlarged image at the square of (b).

$$\alpha = -(\log T)/t \quad (2)$$

$$t = bC/\rho \quad (3)$$

where α is the total absorption coefficient, $h\nu$ the photon energy, A a constant, and E_g the energy gap. A pure number $n = 1/2$ is for the allowed direct transition, and $n = 2$ for the allowed indirect transition. T is the transmittance of photon through the suspension in ethanol with the concentration (C) of 0.001 g/cm^3 containing in the cuvettes (spectroscopy cells) with the path length (b) of 10.00 mm, t the effective thickness, and ρ the density of Bi_2Te_3 . The curves of $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ for direct allowed transition were plotted in Figure 6. It should be noted that the absorption was controlled by two photon energy ranges—the high and low energies. When the photon energy is greater than E_g , the absorption is linearly increased with the increasing of photon energy. The steep inclination of the linear portion of the curves was caused by the UV absorption for charged transition from the topmost occupied state of valence band to the bottommost unoccupied state of the conduction band. For the photon energy with less than E_g , the absorption curves became different from linearity, caused by the UV absorption for charged transition relating to defects. In this research, the direct energy gap was determined by extrapolating the linear portion curves of the $(ah\nu)^2$ versus $(h\nu)$ plots to $\alpha = 0$ (zero absorption). The absorption edge energies, corresponding to the energy gap of Bi_2Te_3 crystals synthesized using different microwave powers and lengths of time. All the Bi_2Te_3 products were in the identical E_g values of 0.56 eV, larger than that for bulk Bi_2Te_3 (0.20 eV) reported by Satterthwaite and Ure.¹⁹ In general, the energy gap was influenced by the processing syntheses, morphologies, average crystallite sizes, and degrees of structural order-disorder. The present energy gap was blue shift relative to its bulk, which could

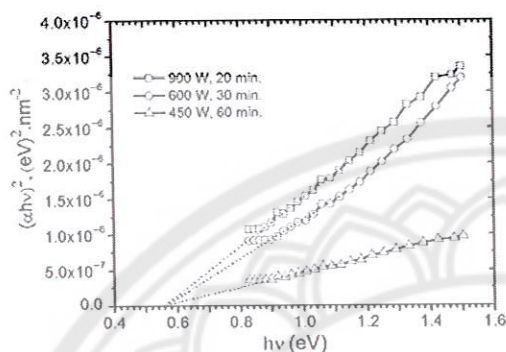


Fig. 6. The plots of $(\alpha hv)^2$ and (hv) for the rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals synthesized using different microwave powers and lengths of time.

be influenced by the quantum confinement effect,¹⁸ as the particles became smaller. The atomic mobility also decreases with the decrease in the crystalline nature, which in turn increases the energy gap. The direct energy gap is the fundamental parameter that controls the semiconducting properties of Bi_2Te_3 crystals.

4. CONCLUSIONS

Rice kernel-like Bi_2Te_3 products with rhombohedral crystal system were successfully synthesized by an environmentally benign and short reaction time process at 450, 600, and 900 W irradiated microwave plasma for 60, 30 and 20 min, respectively. Phase and structural investigations of the Bi_2Te_3 crystals were similar to uniform shape of rice kernels, with 1 μm long and 250–300 nm wide at the middle. The cross sections of a rice kernel were similar to circles with less than 100 nm in diameter

at its ends. The trace analysis revealed that the rice kernel-like Bi_2Te_3 crystals grew along the [110] direction, with their energy gaps in the identical values of 0.56 eV.

Acknowledgment: This work was financially supported by research grant of Naresuan University, Phitsanulok, Thailand.

References and Notes

1. J. Ham, W. Shim, D. H. Kim, S. Lee, J. Roh, S. W. Sohn, K. H. Oh, P. W. Voorhees, and W. Lee, *Nano Lett.* 9, 2867 (2009).
2. H. Cui, I. B. Bhal, and R. Venkatasubramanian, Optical properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 grown by metalorganic vapor phase epitaxy, *Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, © 2000, IEEE (1999), p. 683.
3. T. M. Tritt and M. A. Subramanian, *MRS Bull.* 31, 188 (2006).
4. D. M. Rowe (ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, New York (1995).
5. J. Dheepa, R. Sathymoorthy, and S. Velumani, *Mater. Charact.* 58, 782 (2007).
6. M. Y. Pang, W. S. Li, K. H. Wong, and C. Surya, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 4238 (2008).
7. Y. Xu, Z. Ren, G. Cao, W. Ren, K. Deng, and Y. Zhong, *Mater. Lett.* 62, 4525 (2008).
8. Y. Q. Cao, T. J. Zhu, and X. B. Zhao, *J. Alloy. Compd.* 449, 109 (2008).
9. X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, G. S. Cao, and J. P. Tu, *Appl. Phys. A* 80, 1567 (2005).
10. S. Bhunia and D. N. Bose, *J. Cryst. Growth* 186, 535 (1998).
11. C. Mastrovito, J. W. Lekse, and J. A. Aitken, *J. Solid State Chem.* 160, 3262 (2007).
12. J. W. Lekse, A. M. Pischera, and J. A. Aitken, *Mater. Res. Bull.* 42, 395 (2007).
13. T. Suriwong, S. Thongtem, and T. Thongtem, *Mater. Lett.* 63, 2103 (2006).
14. T. Suriwong, T. Thongtem, and S. Thongtem, *Micron Nano Lett.* 6, 170 (2011).
15. Powder Diffract, File, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newtown Square, PA 19073-3273, USA (2001).
16. C. Suryanarayana and M. G. Norton (eds.), *X-Ray Diffraction, A Practical Approach*, Plenum Press, New York (1998).
17. A. Balini, F. Donati, M. Zamboni, V. Russo, M. Passoni, C. S. Casari, A. L. Bassi, and C. E. Bottani, *Appl. Surf. Sci.* 254, 1249 (2007).
18. S. Tsunekawa, T. Fukuda, and A. Kasuya, *J. Appl. Phys.* 87, 1318 (2000).
19. C. B. Satterthwaite and R. W. Ure, Jr, *Phys. Rev.* 103, 1164 (1957).

Received: 4 May 2012. Accepted: 28 May 2012.