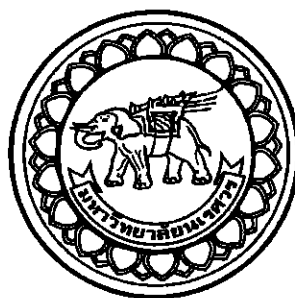


อธิบดีมหาวิทยาลัย



สำนักหอสมุด



การสังเคราะห์โคบอลต์แอนติโมนิไซด์

ด้วยความร้อนไมโครเวฟเหนี่ยวนำพลาสมา

SYNTHESIS OF COBALT ANTIMONIDE
BY MICROWAVE - INDUCED PLASMA HEATING

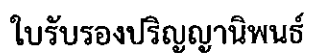
นางสาวประภาสรี ไช้แก้ว รหัสนิสิต 55365425

นายยศพล ดีสุภาพ รหัสนิสิต 55365456

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
วันลงทะเบียน 7 ก.พ. 2558
เลขทะเบียน 17224898
เลขเรียกหนังสือ ปร

ป 347 ก
2558

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
ปีการศึกษา 2558



.....กรรมการ
(อาจารย์ณมล สีพลไกร)

ชื่อหัวข้อโครงการ	การสังเคราะห์โคบอลต์แอนติโมไนต์ด้วยความร้อนไมโครเวฟเหนี่ยวนำ พลาสมา	
ผู้ดำเนินโครงการ	นางสาวประภาศิริ ไช้แก้ว	รหัส 55365425
	นายยศพล ดีสุภาพ	รหัส 55365456
ที่ปรึกษาโครงการ	อาจารย์ยศพล	ตรีรุจิราภาพงศ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุ	
ภาควิชา	วิศวกรรมอุตสาหการ	
ปีการศึกษา	2558	

บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์สารประกอบโคบอลต์แอนติโมนายด์ (CoSb) ด้วยวิธีไมโครเวฟพลาสมาที่กำลัง 1000 วัตต์ สำหรับใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ด้วยเงื่อนไขระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่ 5 , 15 และ 30 นาที หลังจากการสังเคราะห์ นำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาเฟสที่เกิดขึ้น ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction และทดสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrometer เพื่อนำค่าที่ได้มาคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap) จากการทดสอบพบว่า ระยะเวลาในการสังเคราะห์สารประกอบ CoSb ที่ 5 และ 15 นาที ยังไม่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดเป็นสารประกอบ CoSb เฟสเดียวได้ทั้งหมด ส่วนเวลาในการสังเคราะห์ 30 นาที นั้นจะได้สารประกอบ CoSb เฟสเดียวแล้ว ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral Crystal) และมีค่า Lattice Parameter ใกล้เคียงกับมาตรฐานมากที่สุด ส่วนผลการตรวจสอบค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap) พบว่าค่ามีแนวโน้มลดลงตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น ทำให้สารประกอบ CoSb มีแนวโน้มที่จะเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เพิ่มขึ้น

Project title Synthesis of cobalt antimonide by microwave – induced
 plasma heating

Name Miss Prapasiri Khaikaew ID. 55365425
 Mr. Yossapon Deesupap ID. 55365456

Project advisor Mr.Thotsaphon Threrujirapapong

Major Material Engineering

Department Industrial Engineering

Academic year 2015

.....

Abstract

The aim of this research project is to synthesize the cobalt antimonide (CoSb) compound by microwave induced plasma heating at 1000 watt within 5, 15 and 30 minutes for using as a thermoelectric material. After the synthesis, sample is investigated the occurred phase using X-ray diffractometer and measured the absorbance by the UV-visible spectrometer for calculation of the energy band gap. The results show that the synthesis time of 5 and 15 minute are not enough time for making the single phase of CoSb compound, except for 30 minute that can synthesize the CoSb single phase compound. The analytical results confirm the rhombohedral crystal of the synthesized CoSb compound which its lattice parameter is closest to the CoSb standard crystal. Furthermore, the results of energy band gap measurement show the decreasing tendency with the increase of synthesize time. It means that the synthesized CoSb compound tends to be more semiconductor material.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงในความกรุณาของ อาจารย์ทศพล ตริรุจิราภาพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ ที่ได้อุทิศสละเวลาอันมีค่ามาเป็นทีปรึกษา พร้อมทั้งให้คำแนะนำตลอดระยะเวลาในการทำปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ และขอกราบขอบพระคุณคณะกรรมการปริญญานิพนธ์อันประกอบไปด้วยอาจารย์ณฤมล สีพลไกร อาจารย์กฤษณา พูลสวัสดิ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ อุบลัมภ์ นาครักษ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องของปริญญานิพนธ์ด้วยความเอาใจใส่ จนทำให้ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้อย่างสมบูรณ์ และทรงคุณค่า

กราบขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ธวัช สุริวงษ์ อาจารย์วิทยาลัยพลังงานทดแทนมหาวิทยาลัยนเรศวร และคุณชานนท์ บุญมีพิพิธเป็นอย่างสูง ที่ได้กรุณาให้ความอนุเคราะห์ข้อมูลเกี่ยวกับการสังเคราะห์ด้วยความร้อนไมโครเวฟเหนี่ยวนำพลาสมาในการทำวิจัยครั้งนี้

เหนือสิ่งอื่นใดขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ของผู้วิจัยที่ให้อำนาจใจ และให้การสนับสนุนในทุก ๆ ด้านอย่างดีที่สุดเสมอมา

ผู้ดำเนินงานโครงการวิศวกรรม
ยศพล ดีสุภาพ
ประกาศิตริ ไขแก้ว

พฤษภาคม 2559

สารบัญ

	หน้า
ใบรับรองโครงการวิจัย	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ซ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของโครงการ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขอบเขตของการทำโครงการ.....	2
1.5 สถานที่ในการดำเนินงาน	2
1.6 ระยะเวลาในการดำเนินโครงการ	2
1.7 ขั้นตอน และแผนการดำเนินโครงการ	3
บทที่ 2 หลักการ และทฤษฎี.....	4
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	4
2.2 ระบบไมโครเวฟพลาสมา	16
2.3 คุณสมบัติของสารที่นำมาทำการสังเคราะห์	26
2.4 การหาเฟส สัณฐานวิทยา และสมบัติการดูดกลืนแสง	32
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	36
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน	38
3.1 วัสดุ และอุปกรณ์	39
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	39
บทที่ 4 ผลการทดลอง	42
4.1 สมบัติทางแสงของ CoSb	45

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ	52
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	52
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	52
เอกสารอ้างอิง.....	53
ภาคผนวก.....	57
ประวัติผู้ดำเนินงาน	62



สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ขั้นตอน และแผนการดำเนินโครงการ	3
2.1 แสดงถึงสมบัติของธาตุโคบอลต์ (Cobalt).....	27
2.2 แสดงถึงสมบัติของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี (Antimony)	30
4.1 แสดงค่า Lattice Parameter ที่สังเคราะห์ได้ กับ Lattice Parameter ค่ามาตรฐาน	44
4.2 แสดงถึงค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง($E_{g,dir}$) ของสารประกอบCoSb.....	50
4.3 แสดงถึงค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง($E_{g,ind}$) ของสารประกอบCoSb.....	50



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของความสัมพันธ์ของความต่างศักย์ซีเบค	5
2.2 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า	6
2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลเทียร์	6
2.4 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับความเย็นหรือปั๊มสำหรับความร้อน	7
2.5 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบผลิตกระแสไฟฟ้า	7
2.6 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบทำความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน	8
2.7 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ	9
2.8 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิชนิดเอ็น (N-Type)	9
2.9 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิชนิดพี (P-Type)	10
2.10 ความสัมพันธ์การพัฒนาค่า ZT ให้มีค่าสูงสุด	11
2.11 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุ	13
2.12 ส่วนประกอบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	14
2.13 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า	14
2.14 ตัวอย่างการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลการผลิตกระแสไฟฟ้า	15
2.15 ไดอะแกรมการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็น และปั๊มความร้อน	15
2.16 การประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็น และปั๊มความร้อน	16
2.17 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า	17
2.18 การใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามความถี่ และความยาวคลื่น	17
2.19 เตาไมโครเวฟที่มีจำหน่ายทั่วไปในท้องตลาด	20
2.20 แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ	20
2.21 ลักษณะการหมุนของสารประกอบที่มีขั้วเพื่อเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นความร้อน	22
2.22 ตัวอย่างทั้ง 4 สถานะของสาร	23
2.23 ความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงสถานะของสาร	23
2.24 ตัวอย่างชนิดของพลาสมา	24
2.25 แผนภาพการเปรียบเทียบความดัน และอุณหภูมิของแต่ละเทคนิคในการสังเคราะห์สาร	26
2.26 แสดงถึงลักษณะของธาตุโคบอลต์ (Cobalt)	26

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.27 แสดงถึงลักษณะของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี (Antimony).....	29
2.28 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของ แบรกก์ (Bragg's Law)	32
2.29 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ใช้วิเคราะห์วัสดุ33	33
2.30 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงผ่านเข้า (I_0) และผ่านออก (I).....	34
2.31 เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer).....	36
3.1 วิธีดำเนินโครงการงาน	38
3.2 ไดอะแกรมของอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา	40
3.3 อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมาระหว่างการสังเคราะห์.....	41
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของการสังเคราะห์ CoSb	42
4.2 โครงสร้างผลึกแบบรอมโบอีตรัลของ CoSb ที่ได้จากสังเคราะห์	44
4.3 ค่าดูดกลืนแสงของผงสารประกอบ CoSbที่ได้จากการสังเคราะห์.....	45
4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก CoSb	47
4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^{1/2}$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก CoSb	48
4.6 แผนภาพจำลองการส่งผ่านพลังงานแบบตรงกับแบบไม่ตรงของวัสดุกึ่งนำ.....	51
ก.1 Cobalt Powder	58
ก.2 Antimony Powder.....	58
ก.3 เครื่องไมโครเวฟเหนี่ยวนำพลาสมา	59
ก.4 สังเคราะห์โคบอลต์แอนติโมนีไนต์ด้วยเครื่องไมโครเวฟเหนี่ยวนำพลาสมา	59
ก.5 ลักษณะผงโคบอลต์แอนติโมนีไนต์หลังทำการสังเคราะห์.....	60
ก.6 ทำการบดผงโคบอลต์แอนติโมนีไนต์หลังทำการสังเคราะห์.....	60
ก.7 เครื่อง UV – Visible Spectrometer.....	61
ก.8 เตรียมสารเพื่อทำการตรวจสอบการดูดกลืนแสง.....	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของโครงการ

ภาวะโลกร้อน (Global Warming) เป็นปัญหาสำคัญในระดับนานาชาติที่ส่งผลกระทบต่อรุนแรงจากการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศโลก สาเหตุหนึ่งเกิดจากการที่มนุษย์เผาผลาญเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil) เช่น ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ เพื่อผลิตพลังงาน โดยปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse Effect) ออกสู่ชั้นบรรยากาศเป็นจำนวนมาก [1] นอกจากนี้กระบวนการต่าง ๆ ในโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่ มีพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปกับหน่วยการปฏิบัติต่างๆที่ใช้แลกเปลี่ยนความร้อน เช่น หม้อไอน้ำ [2] ซึ่งพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปเป็นต้นทุนพลังงานที่ควรจะนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้ เพื่อเป็นการประหยัดต้นทุน ดังนั้นการอนุรักษ์พลังงาน การหาพลังงานทางเลือกจึงมีบทบาทสำคัญที่จะเข้ามาทดแทน ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่นักวิทยาศาสตร์กำลังให้ความสนใจ และศึกษา [3] ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้อยู่ในประเทศไทย ยังต้องมีการนำเข้าจากต่างประเทศ และยังใช้งานได้ในวงแคบ ๆ เนื่องจากผู้ใช้งานยังขาดความเข้าใจและการประยุกต์ใช้ หากมีการปรับปรุง และพัฒนาอย่างจริงจังให้มากขึ้น ก็คาดว่าจะทำให้ปัญหาเกี่ยวกับพลังงานไฟฟ้าลดลงบ้าง และนำไปสู่การเพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือกในอนาคต

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) [7] คือเมื่อให้ความร้อนหรือความแตกต่างกันของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของวัสดุตัวนำสองชนิด แล้วทำให้ไฟฟ้าไหลในวงจรปิดหรือสามารถผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นได้ โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric Module) ผ่านปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect) ที่เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านวัสดุตัวนำสองชนิดที่ต่อกันแล้วทำให้ความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อวัสดุตัวนำสองชนิด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกอันหนึ่งที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยความร้อนที่ใช้สามารถใช้ความร้อนเหลือทิ้ง (Waste Heat) จากกระบวนการต่าง ๆ ได้ ทำให้เกิดข้อไฟฟ้าและความต่างศักย์ ซึ่งสามารถนำพลังงานไฟฟ้าที่ได้ไปใช้ประโยชน์ได้

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงอยากทำการสังเคราะห์ โคบอลต์แอนติโมนิไนด์ (Cobalt Antimonide ; CoSb) ให้มีความบริสุทธิ์ เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยใช้วิธีไมโครเวฟพลาสมา (Microwave Plasma) โดยจะทำการสังเคราะห์ในเวลาที่แตกต่างกันออกไป เพื่อศึกษาเฟส ลักษณะโครงสร้างและศึกษาแนวโน้มความเป็นวัสดุกึ่งตัวนำของสารประกอบโคบอลต์แอนติโมนิไนด์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- 1.2.1 สังเคราะห์ (Cobalt Antimonide ; CoSb) ให้มีความบริสุทธิ์ โดยใช้วิธีไมโครเวฟพลาสมา
- 1.2.2 วิเคราะห์เฟส และแนวโน้มความเป็นวัสดุกึ่งตัวนำของสารประกอบโคบอลต์แอนติโมนด์

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ทราบถึงความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ CoSb ด้วยเครื่องไมโครเวฟพลาสมาที่มีโครงสร้างขนาดนาโนเมตรหรือไมโครเมตร เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 1.3.2 ได้ข้อมูลเบื้องต้นในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก CoSb

1.4 ขอบเขตของการทำโครงการ

- 1.4.1 ผงโคบอลต์ (Cobalt Powder)
- 1.4.2 ผงแอนติโมนี (Antimony Powder)
- 1.4.3 ใช้เครื่องไมโครเวฟที่มีกำลัง 1,000 วัตต์
- 1.4.4 เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5,15 และ 30 นาที
- 1.4.5 วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)
- 1.4.6 วิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเครื่อง UV – VIS Spectrophotometer

1.5 สถานที่ในการดำเนินงาน

- 1.5.1 คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
- 1.5.2 วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร

1.6 ระยะเวลาในการดำเนินโครงการ

สิงหาคม พ.ศ.2558 ถึง พฤษภาคม พ.ศ. 2559

1.7 ขั้นตอน และแผนการดำเนินโครงการ

ตารางที่ 1.1 ขั้นตอน และแผนการดำเนินโครงการ

การดำเนินโครงการ	ช่วงเวลา									
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1.7.1 ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	←————→									
1.7.2 ออกแบบ และวางแผนการทดลอง	↔									
1.7.3 ทำการสังเคราะห์ CoSb ด้วยเครื่องไมโครเวฟพลาสมา	←————→									
1.7.4 ตรวจสอบองค์ประกอบของสารที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)				←————→						
1.7.5 ทดสอบการดูดกลืนรังสีด้วยเครื่อง UV – VIS Spectrophotometer						←————→				
1.7.6 วิเคราะห์ และสรุปผลการทดลอง พร้อมจัดทำโครงการ						←————→				

บทที่ 2

หลักการและทฤษฎี

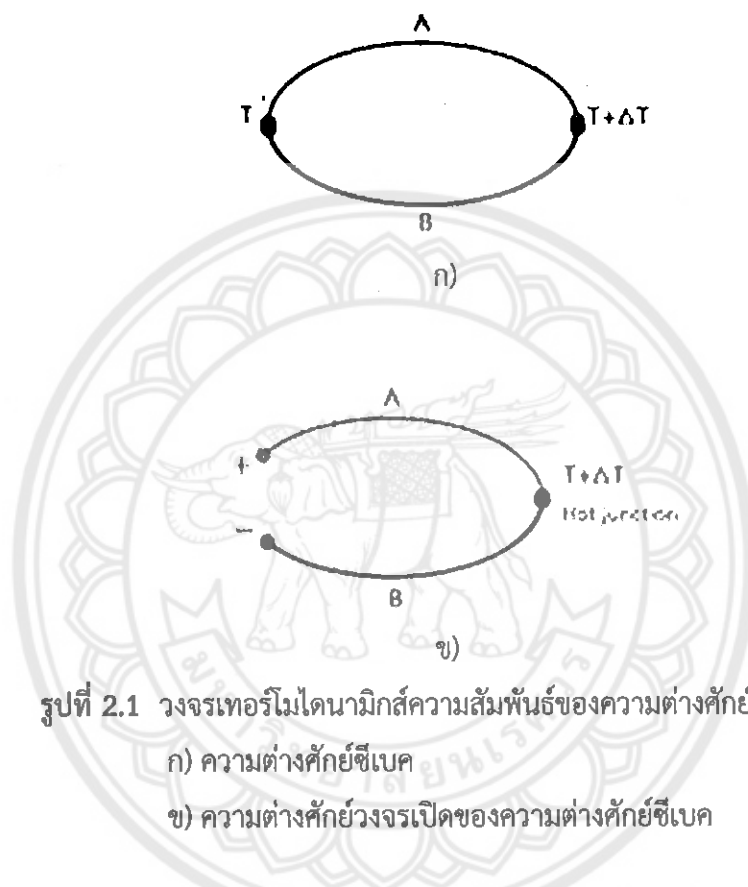
2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Materials : TE) เป็นวัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ เมื่อวัสดุนี้ได้รับพลังงานความร้อน (Thermal Energy) จะถ่ายเทจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า โดยการสั่นสะเทือนของโครงสร้างผลึกภายในของแข็งกึ่งตัวนำ [4-6] ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) หรือสามารถผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นได้ โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric Module) ผ่านปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect) ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกอันหนึ่งที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยความร้อนที่ใช้สามารถใช้ความร้อนเหลือทิ้ง (Waste Heat) จากกระบวนการต่าง ๆ ได้ ซึ่งกระบวนการผันไฟฟ้าจากความร้อนนี้เกิดขึ้นในวัสดุเท่านั้น ไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่คาดว่าจะใช้ในอนาคตอันใกล้นี้ เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยการใช้สิ่งประดิษฐ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปราศจากมลพิษ อีกด้านหนึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สามารถทำความเย็น (Refrigeration) และปั๊มความร้อน (Heat Pump) ได้โดยไม่ทำลายธรรมชาติ เพราะไม่มีการใช้สารทำความเย็นในกระบวนการสามารถนำมาผลิตตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริกหรือตู้เย็นพกพา มาประกอบเข้ากับระบบระบายความร้อนสำหรับซีพียู คอมพิวเตอร์ และเครื่องปรับอากาศเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นต้น นอกจากการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกด้านความเย็นแล้วยังมีการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการผลิตความร้อนด้วยเช่นกันตัวอย่างเช่น เครื่องฟักไข่ (Egg Incubator) และเครื่องทำน้ำอุ่น เป็นต้น เห็นได้ว่าข้อดีของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกคือ น้ำหนักเบา มีขนาดเล็ก และทำงานเงียบ เพราะไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนไหวดังการดำเนินงาน

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)

ในปี ค.ศ. 1821 โทมัสโจแฮนส์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบว่า “เมื่อให้ความร้อนหรือความแตกต่างกันของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของวัสดุตัวนำสองชนิด แล้วทำให้ไฟฟ้าไหลในวงจรปิด” ซึ่งปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค” (Seebeck Effect) [7] แสดงดังรูปที่ 2.1 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับความสำคัญของความต่างศักย์ซีเบค ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานสำหรับการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า ปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมันถูกทำให้เปลี่ยนแปลงตามผลต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อของวัสดุที่ตัวนำทั้งสอง (A และ B) โดยที่ปลายรอยต่อคือที่ วัสดุตัวนำ A และวัสดุตัวนำ B มีอุณหภูมิแตกต่างกันมาก ก็ส่งผลให้ปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมากขึ้นตามไปด้วย เนื่องมาจากอุณหภูมิที่แตกต่างกันบริเวณรอยต่อ ทำให้พาหะอิสระหรือประจุ (Free Carrier) บริเวณปลายด้านร้อน (Hot Junction) มี

พลังงานจลน์สูงขึ้น และมากกว่ารอยต่อด้านเย็น จนถึงจุดอิ่มตัวจุดหนึ่งของพาหะอิสระแล้วทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back Electromotive Force ; e.m.f) ซึ่งมีทิศการไหลตรงข้ามกับการไหลของพาหะอิสระ ถ้าเปิดปลายจตุรรอยต่อด้านหนึ่งออกดังรูปที่ 2.1 ข) ส่งผลให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ปลายด้านเปิด เรียกความต่างศักย์วงจรเปิดหรือแรงเคลื่อนไฟฟ้านี้ว่า “ความต่างศักย์ซีเบค” (Seebeck Voltage)

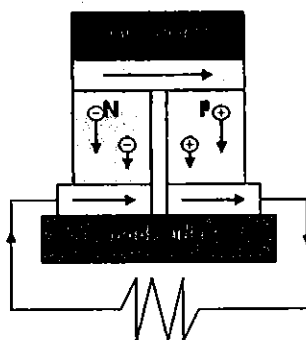


รูปที่ 2.1 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ความสัมพันธ์ของความต่างศักย์ซีเบค [7]

ก) ความต่างศักย์ซีเบค

ข) ความต่างศักย์วงจรเปิดของความต่างศักย์ซีเบค

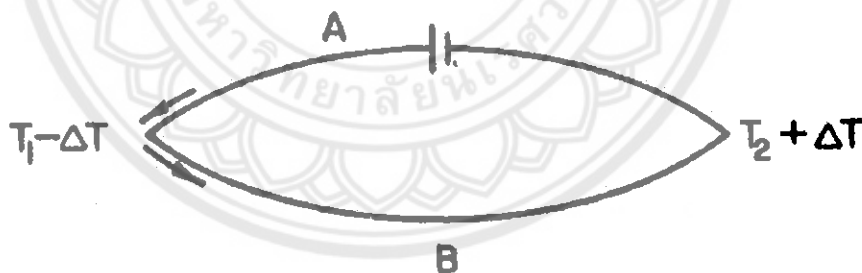
วัสดุตัวนำหรือโลหะตัวนำที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ แสดงว่าวัสดุนั้นมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าได้ทั้งบวก และลบตามสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นลบวัสดุมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-Type Semiconductor) แต่ถ้าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวกวัสดุมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (P-Type Semiconductor) รูปที่ 2.2 แสดงการใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์ซีเบคผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อน (Thermoelectric Power Generation) และจากเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric Module)



รูปที่ 2.2 โดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า [7]

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect)

ในปีค.ศ.1834 นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสชื่อ เพลเทียร์ ชาว์เลส อะธานาส (Jean Charle Athanase Peltier) ได้ค้นพบว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านวัสดุตัวนำสองชนิดที่ต่อกันแล้วทำให้เกิดความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อวัสดุสองชนิด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นหรือลดลง ขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแส” ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect)” [7] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าจากแหล่งจ่ายภายในผ่านเข้าไปในวงจรผ่านวัสดุตัวนำ A และ B ทำให้จุดต่อวงจร $T_2 + \Delta T$ มีอุณหภูมิสูงขึ้น และ $T_1 - \Delta T$ มีอุณหภูมิต่ำลง เนื่องจากการไหลของพาหะอิสระตามการเหนี่ยวนำของการไหลของกระแสไฟฟ้าที่ป้อนให้กับวงจร

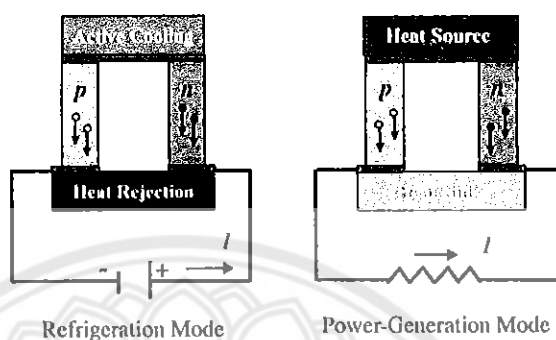


รูปที่ 2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลเทียร์ [8]

การใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์เพลเทียร์นั้น สามารถนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตู้เย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้ากระแสตรง (Thermoelectric Refrigeration) หรือปั๊มความร้อน (Heat Pump) ได้โดยอาศัยการขับเคลื่อนจากการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล ดังนั้นอัตราการคายความร้อนทิ้งที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด

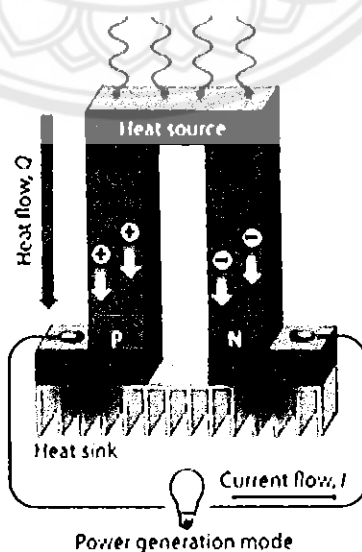
โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เลือกมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีอยู่สองชนิดคือ วัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดพี (P-Type Semiconductor) และวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดเอ็น (N-Type

Semiconductor) เพื่อให้ค่าสัมประสิทธิ์เพเลเทียร์แตกต่างกัน โดยลักษณะการต่อเหมือนกับเทอร์โมคูลมออิเล็กทรอนิกส์แบบผลิตกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.4 เพื่อดูดกลืนความร้อนหรือสร้างความร้อนขึ้นในด้านหนึ่ง และความร้อนที่ได้ไปคายทิ้งอีกด้านหนึ่ง โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละด้านขึ้นอยู่กับทางการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายกับชุดเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์โมดูล

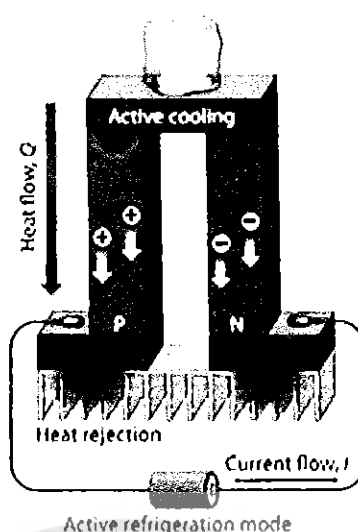


รูปที่ 2.4 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์โมดูลที่ใช้สำหรับความเย็นหรือปั๊มสำหรับความร้อน [9]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ประกอบด้วยปรากฏการณ์ซีเบค โดยผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า และปรากฏการณ์เพเลเทียร์ที่ผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็น และถ้าวัสดุถูกเชื่อมต่อกับวงจร ศักย์ไฟฟ้าเคมีจะมีการเคลื่อนย้ายกระแสซึ่งเป็นการทำงานของกระแสไฟฟ้า และเป็นพื้นฐานของแหล่งกำเนิดพลังงานเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ลักษณะการเกิด โดยรูปที่ 2.5 แสดงการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์เพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อน และรูปที่ 2.6 แสดงการทำงานแบบทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน



รูปที่ 2.5 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์โมดูลแบบผลิตกระแสไฟฟ้า [10]



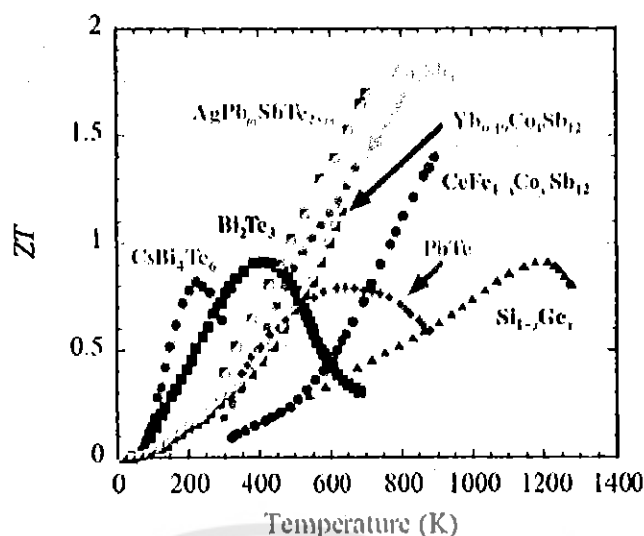
รูปที่ 2.6 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบทำความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน [10]

2.1.3 Dimensionless figure Of Merit (ZT)

พื้นฐานในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต้องการเพิ่มประสิทธิภาพความหลากหลายของสมบัติที่ขัดแย้งกัน [8] ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกแสดงด้วยค่า Dimensionless Figure Of Merit (ZT) ซึ่งเป็นค่าที่ไร้นิติ ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่า ZT หรือต้องการได้ค่า ZT ที่มีค่าสูงจะต้องมีลักษณะดังนี้คือ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง มีค่าการนำไฟฟ้าสูงและมีค่าการนำความร้อนต่ำซึ่งลักษณะเหล่านี้ต้องขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิด ตามอุณหภูมิของการใช้งาน

กล่าวโดยสรุปคือการที่วัสดุมีค่า ZT สูง ๆ หรือมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูง ๆ นั้น วัสดุต้องมีสมบัติดังนี้ วัสดุต้องมีค่าซีเบคที่สูง เพื่อเพิ่มการขนถ่ายพลังงานความร้อนด้วยพาหะหรือประจุไฟฟ้าให้ได้มากที่สุด วัสดุมีค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำหรือมีการนำไฟฟ้าที่สูง เพื่อลดการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าเปลี่ยนกลับไปเป็นพลังงานความร้อน และวัสดุต้องมีค่าการนำความร้อนที่ต่ำมาก ๆ เพื่อรักษาความแตกต่างของอุณหภูมิของด้านร้อน และด้านเย็นของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

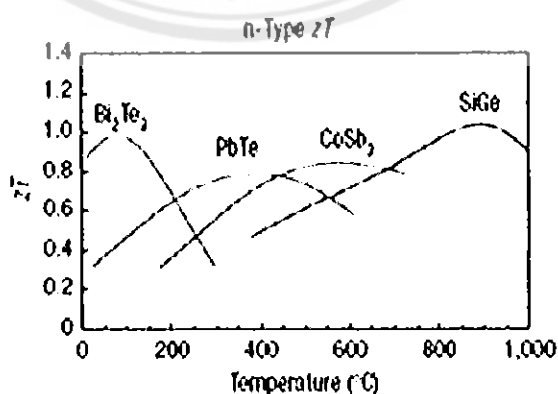
อย่างไรก็ตาม ตัวแปรทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมักเกิดขึ้นไม่พร้อมกันในวัสดุหนึ่ง ๆ ยกตัวอย่างเช่น โลหะ และสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นทั้งสื่อนำไฟฟ้า และความร้อนที่ดี และในกรณีของฉนวนไฟฟ้าพบว่าไม่สามารถนำไฟฟ้าได้แต่มีค่าการนำความร้อนที่ต่ำ ในปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงแสดงในรูปที่ 2.7 พบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดมีค่า ZT ที่สูงแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่เหมาะสมนั้น ๆ ดังนั้นการเลือกวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานควรคำนึงถึงอุณหภูมิที่นำไปใช้งานด้วย ตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูงในช่วงของอุณหภูมิห้อง LAST LASTT SALT และ TAGS เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 600 K เป็นต้น



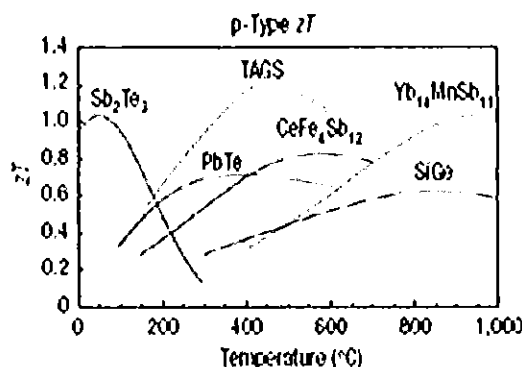
รูปที่ 2.7 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ [6]

2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Materials)

นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีตั้งแต่ปี ค.ศ.1950 และวัสดุบางชนิดยังคงมีศักยภาพในการใช้งานในปัจจุบัน เช่น Bi_2Te_3 และ Sb_2Te_3 เป็นต้น วัสดุทั้งสองชนิดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสมบัติที่ดีในช่วงของการใช้งานในอุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตามแล้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีค่าการนำไฟฟ้า และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง ขณะที่ค่าการนำความร้อนด้วยผลึกต้องค่าต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้งานในปัจจุบันมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกันไป ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานของชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่มีประสิทธิภาพสูงนั้น การเลือกชนิดของวัสดุที่นำมาใช้งานก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบันชนิดเอ็น (N-Type) [12]



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบันชนิดพี (P-Type)

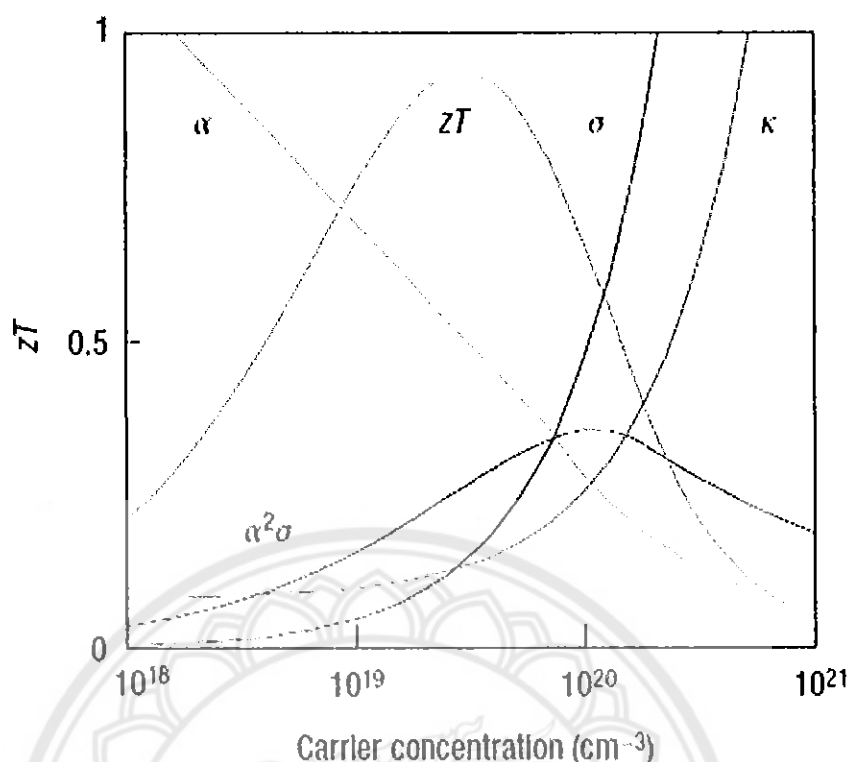
2.1.5 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

โดยพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต้องการเพิ่มค่า ZT ให้มีค่าสูงขึ้น ต้องอาศัยสมบัติต่าง ๆ มาประกอบกันหลายส่วน เช่น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสมบูรณ์ (Absolute Value Of The Seebeck Coefficient) และค่าการนำไฟฟ้าต้องมีค่าสูง แต่ค่าการนำความร้อนของวัสดุต้องมีค่าต่ำ โดยตัวแปรที่มีผลต่อการได้มาของค่า ZT ที่สูง ประกอบด้วย

2.1.5.1 ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (Carrier Concentration)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ที่สูงต้องมีพาหะชนิดเดียวเท่านั้นภายในวัสดุการผสมกันของวัสดุชนิด N-Type และ P-Type นำไปสู่การที่ประจุเคลื่อนที่ไปยังด้านร้อน และด้านเย็นในเวลาเดียวกัน (Bipolar Effect) ซึ่งส่งผลให้ค่าความแตกต่างศักย์ซีเบคมีค่าลดลง

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้ากับค่า ZT แสดงในรูปที่ 2.8 ซึ่งค่าความหนาแน่นของพาหะเป็นฟังก์ชันแปรผันตรงกับค่าการนำไฟฟ้า และแปรผกผันกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยค่ายอด (Peak) ZT สูง โดยปกติพีคเหล่านี้มักจะเกิดขึ้นอยู่ในช่วงความหนาแน่นของพาหะตัวนำประมาณ 10^{19} - 10^{20} Carriers (1/ลูกบาศก์เซนติเมตร) โดยขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งเป็นวัสดุที่อยู่ในช่วงของโลหะและสารกึ่งตัวนำการเพิ่มประสิทธิภาพ (ZT) ของเทอร์โมอิเล็กทริกจะต้องพิจารณาเทอมของค่าการนำความร้อน (Thermal Conductivity : κ) สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck Coefficient : α) และค่าการนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity : σ) [8]



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์การพัฒนาค่า ZT ให้มีค่าสูงที่สุดกับค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า และชนิดของวัสดุ [7 และ 12]

2.1.5.2 มวลยังผล (Effective Mass)

ค่ามวลยังผล (Effective Mass, m^*) เป็นตัวพารามิเตอร์หนึ่งที่มีความสำคัญในการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเมื่อค่าประมวลยังผลมีค่าสูง ค่าประสิทธิ์ซีเบคก็มีค่าสูงตามไปด้วย แต่กลับส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำ มีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของสถานะมวลยังผล (Density-Of-States Effective Mass) ที่มีความแบนเพิ่มขึ้น แถบพลังงานแคบลงสำหรับความหนาแน่นของสถานะที่ค่าสูงที่บริเวณ Fermi Surface นอกจากนี้ความเฉื่อยของพาหะสัมพันธ์กับค่ามวลยังผล ถ้าพาหะมีประมวลยังผลที่สูงหรือเป็นพาหะที่มีน้ำหนักมาก ความสามารถในการเคลื่อนที่ของพาหะลดลง มีความเฉื่อยมากขึ้น (Slower Velocities) สภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะลง (Small Mobillities) ซึ่งมีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง ความสัมพันธ์ระหว่างมวลยังผลกับความสามารถในการเคลื่อนที่ (Mobility) นั้นมีความซับซ้อน และขึ้นอยู่กับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic Structure) กลไกการกระเจิง (Scattering Mechanism) และสมบัติแอนไอโซทรอปิก (Anisotropic) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในทางทฤษฎีทอมของมวลยังผลสามารถแยกได้จากสมบัติแอนไอโซทรอปิกของโครงสร้างผลึก [12]

2.1.5.4 การนำความร้อนด้วยแลตทิซ (Lattice Thermal Conductivity)

การนำความร้อนด้วยแลตทิซ เป็นการนำความร้อนโดยการสั่นของอะตอมและแลตทิซ (Lattice Vibration) สามารถเกิดขึ้นได้กับวัสดุทุกชนิด ยกตัวอย่างเช่นกระจกแก้วเป็น

วัสดุที่มีค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำมากเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (Amorphous Structure) วัสดุนี้มีค่าความร้อนแบบการเคลื่อนที่ของพลังงานชนิดอิสระผ่านแลตทิซมากกว่าการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วผ่านโฟนอน (Phonon) เป็นผลทำให้ค่าการนำความร้อนมีค่าต่ำสุด (K_{min}) [12 และ 13] โดยปกติวัสดุแก้วมีสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่ำมาก เพราะในโครงสร้างผลึกขาดแคลนอิเล็กตรอนหรือโฮลอิสระหรือไม่มีสมบัติ “Electron-Crystal” (Electron-Crystal Property) เมื่อเปรียบเทียบกับผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำ วัสดุกระจกนี้มีค่าสภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำเนื่องจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่สูง และมีความยาวผลที่ต่ำเนื่องจากมีลักษณะแถบชั้นพลังงานที่กว้าง (Broader Bands) ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องการให้ผลึกของวัสดุมีการกระเจิงโฟนอนในปริมาณที่สูง และไม่มีผลการทบต่อการนำไฟฟ้าของวัสดุ ความร้อนที่ถูกเคลื่อนที่ด้วยสเปกตรัมของโฟนอนนั้นมีความแตกต่างอย่างมากของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนเฉลี่ย (Mean Free Path) โดยมีความยาวคลื่นตั้งแต่ที่น้อยกว่า 1 นาโนเมตร จนมากกว่า 10 ไมโครเมตร ทำให้การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำเป็นต้องให้มีการกระเจิงโฟนอนครอบคลุมตลอดช่วงของความยาวคลื่น และระยะปลอดการชนอิสระ สรุปได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสมบัติพิเศษ และแตกต่างจากวัสดุที่มีตามธรรมชาติ หรือเรียกวัสดุที่มีสมบัติแบบนี้ว่า “Phonon Glass Electron Crystal (PGEC)” [9, 12 และ 13] วัสดุนี้นี้มีการแยกสมบัติออกเป็น 2 ส่วนคือ “Phonon Glass” และ “Electron Crystal” โดยวัสดุที่มีสมบัติเป็น Phonon Glass นั้นจำเป็นต้องมีค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำ คล้ายกับวัสดุที่มีโครงสร้างคล้ายกับอสัณฐาน และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสมบัติเป็น Electron Crystal คือวัสดุที่มีความผลึกสูง เช่น ผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำเพื่อให้ได้สมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Properties) ที่เหมาะสม และมีค่าที่ดีที่สุด เช่น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมคือการเติมธาตุบางชนิดลงไปแทนที่ในตำแหน่งของธาตุเดิมโครงสร้างผลึก (Site Substitution) หรือเรียกว่าการทำ Alloying โดยธาตุที่นำไปแทนที่ต้องมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ยังคงรักษาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนของโครงสร้างผลึกอยู่ ส่วนใหญ่แล้วธาตุที่เติมลงไปมีมวลมากกว่าเดิมเพื่อประสิทธิภาพการกระเจิงโฟนอนหรือรบกวนการเคลื่อนที่ของโฟนอนในโครงสร้างผลึก และปัจจุบันได้ประสบความสำเร็จการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบนพื้นฐานวัสดุ Phonon - Glass Electron - Crystal ด้วยหลากหลายวิธีด้วยกัน

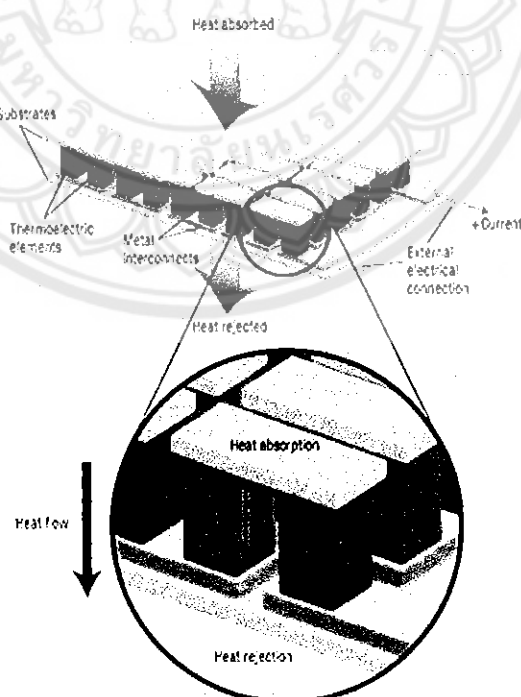
2.1.6 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี

การพัฒนา ZT ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมา ถือว่ามีการพัฒนาแบบก้าวกระโดดเนื่องจากนักวิจัยมีความรู้ความเข้าใจในเรื่องของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก หากมองย้อนกลับไปถึงตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 -1990 ค่า ZT ไม่ได้เพิ่มขึ้นเลยจากค่า $ZT = 0.5$ ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีขนาดนาโนเมตร (Nanoscale) เป็นอนาคตของวัสดุนี้นี้ไม่ว่าจะมีรูปร่างเป็นแบบเส้น (Nanowire) แบบท่อ (Nanotube) พิล์มบาง แบบแผ่น แบบผง ขนาดนาโนเมตร ข้อดีของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาพัฒนา ZT คือใช้ในการออกแบบรูปร่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มี

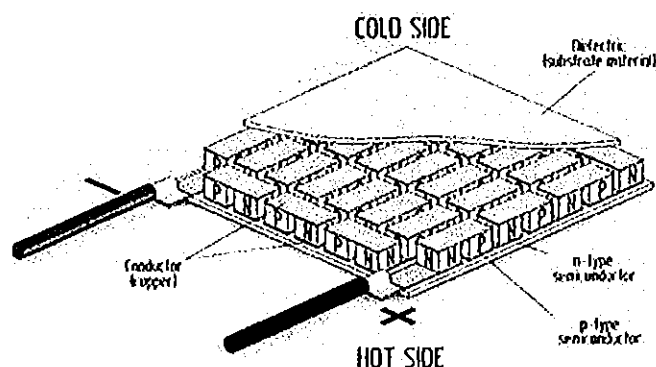
ขนาดนาโนเมตรแล้วส่งผลทำให้สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มค่า ZT นั้นสูงขึ้น ผลของนาโนเทคโนโลยีต่อการเพิ่มค่า ZT มีอยู่สองหลักการที่สำคัญคือ [14 และ 15] เพิ่มค่า Power Factor ($S^2\sigma$) หรือไม่มีการลดลงของค่า Power Factor แต่มีการลดลงของค่าการนำความร้อนรวม ผ่านการเกิดปรากฏการณ์กักขังอิเล็กตรอน หรือการกรองพลังงานอิเล็กตรอน ปัจจัยเหล่านี้นำไปสู่การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและควบคุมไม่ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นกับการนำค่าไฟฟ้าของวัสดุและค่าการนำความร้อนด้วยแลตทิซ (K_{lat}) มีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงหรือสะท้อนโฟนอนบริเวณของเกรนของโครงสร้างนาโนเมตร ทำให้มีการเคลื่อนที่ได้น้อยลง แต่ของเกรนของโครงสร้างนาโนเมตรไม่มีผลต่อการกระเจิงหรือสะท้อนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากนัก

2.1.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric Module)

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือ ชนิดเอ็นและชนิดพี โดยวัสดุทั้งสองชนิดมาต่อกันแบบอนุกรมเป็นคู่ ๆ สลับกัน และมีขั้วไฟฟ้าโลหะเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน แต่ละคู่ที่ต่อกันมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าตั้งแต่ตัวแรกถึงตัวสุดท้าย ที่ด้านบน และด้านล่างของโลหะเชื่อมต่อถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิก เมื่อนำมาต่อเข้ากับโหลด (load) หากมีกระแสไฟฟ้าไหลก็ทำให้ครบวงจรพอดี ปริมาณความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลผลิตได้จากความต่างของอุณหภูมิระหว่างแผ่นด้านบน (ดูดความร้อน) และด้านล่าง (คายความร้อน) ขึ้นอยู่กับจำนวนคู่ของ เอ็น - พี โมดูลนั้น ดังแสดงในรูป 2.9 และ 2.10



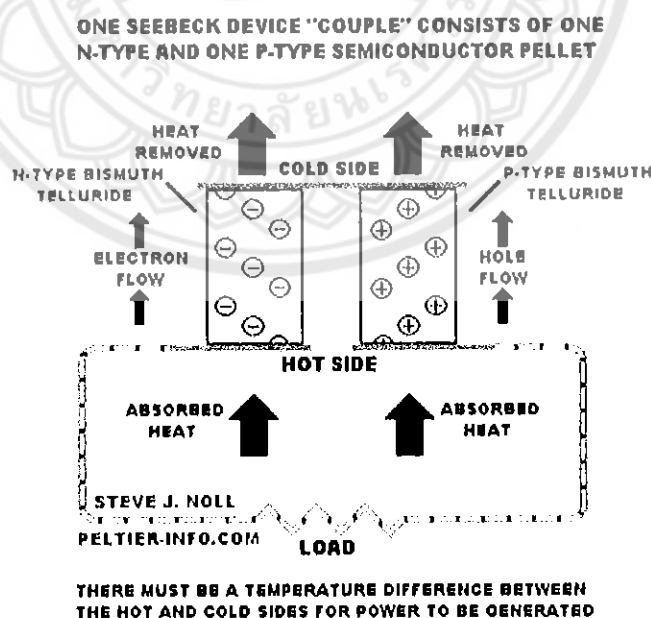
รูปที่ 2.11 โคอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า [12]



รูปที่ 2.12 ส่วนประกอบของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [1]

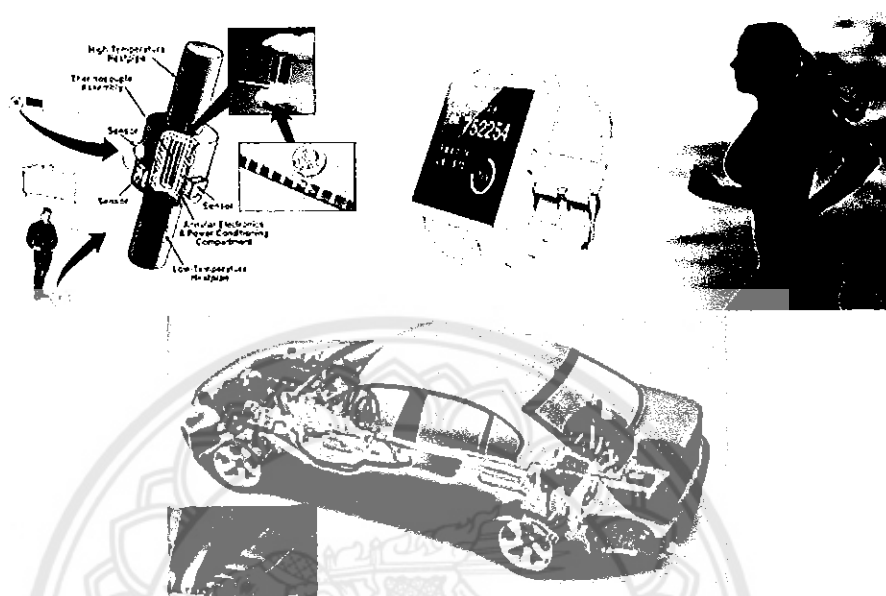
2.1.7.1 การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบ่งออกเป็น 2 แบบ ดังนี้

ก. เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า การประยุกต์ใช้งานกระแสไฟฟ้าใช้หลักการของปรากฏการณ์ซีเบคของการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือการผันความร้อนที่ถ่ายโอนจากด้านร้อนสู่ด้านเย็นเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยนำเทอร์โมอิเล็กทริกมาเชื่อมต่อเข้ากับแหล่งความร้อน หรือแหล่งความร้อนเหลือทิ้ง เมื่อเทอร์โมอิเล็กทริกด้านร้อนมีอุณหภูมิสูงขึ้น ในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็น และในส่วนวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี โฮลอิสระเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็นเช่นเดียวกัน จนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากการถ่ายโอนของประจุระหว่างขั้วทั้งสอง ดังแสดงในรูป 2.13



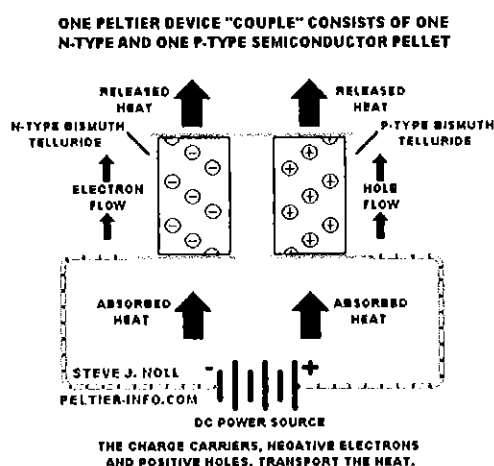
รูปที่ 2.13 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า [16]

การใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในปัจจุบันเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้านั้นมีหลายรูปแบบดังรูป 2.14 เช่น การผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนทิ้งจากท่อเสีรยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์ เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าเก็บไว้ในแบตเตอรี่นาฬิกา และอื่น ๆ



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลการผลิตกระแสไฟฟ้า [17]

ข. เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน การประยุกต์ใช้เพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อนนั้นใช้หลักการของปรากฏการณ์เพลเทียร์ โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลโดยกระแสไฟฟ้าที่เข้าจ่ายไปมีผลทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุชนิดเอ็นเคลื่อนที่สวนทางกับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า และในทางกลับกันโฮลในวัสดุชนิดพีถูกเหนี่ยวนำให้เคลื่อนที่ตามกระแสไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลนั้น มีการนำความร้อนมาด้วยจนทำให้เกิดด้านหนึ่งร้อนและอีกด้านหนึ่งเย็น ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ไดอะแกรมการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำทำความเย็นและปั๊มความร้อน [16]

การใช้เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อทำความเย็น และปั๊มความร้อนนั้นมีหลายอย่างด้วยกัน เช่น การประยุกต์ใช้กับตู้เย็นแบบพกพา อุปกรณ์ช่วยระบายความร้อนในคอมพิวเตอร์ เครื่องปรับอากาศแบบพกพาที่ใช้พลังงานไฟฟ้าจากแบตเตอรี่หรือต่อเข้ากับสาย USB หรือใช้กับไฟฟ้ากระแสตรงทั่วไป เครื่องทำความเย็นสำหรับเก็บยา วัคซีนหรือตัวอย่างต่าง ๆ ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีความสะดวกในการเคลื่อนย้ายหรือพกพาเนื่องจากมีขนาดเล็ก ดังแสดงในรูปที่ 2.16 และในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ทำความร้อนและความเย็นเพื่อปรับอุณหภูมิภายในบ้านโดยมีการใช้งานร่วมกับเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น

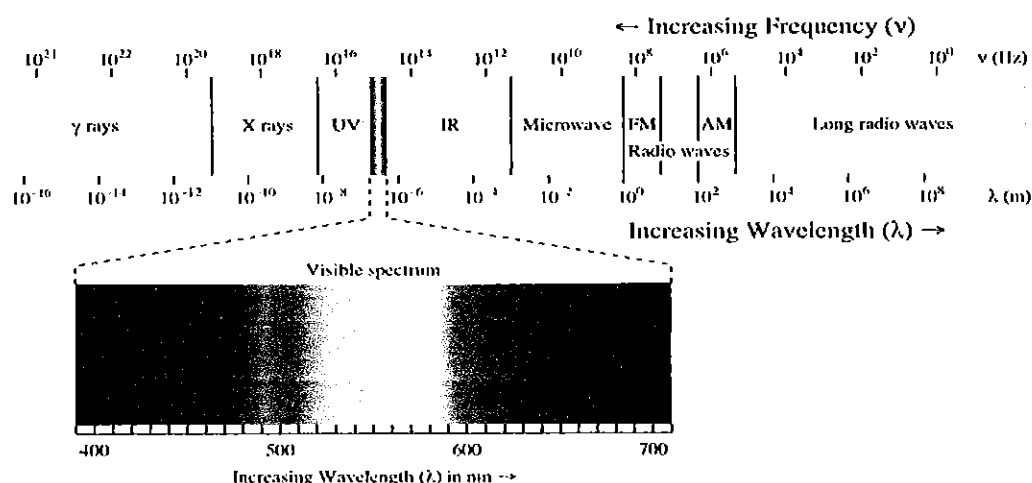


รูปที่ 2.16 การประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็น และปั๊มความร้อน [18]

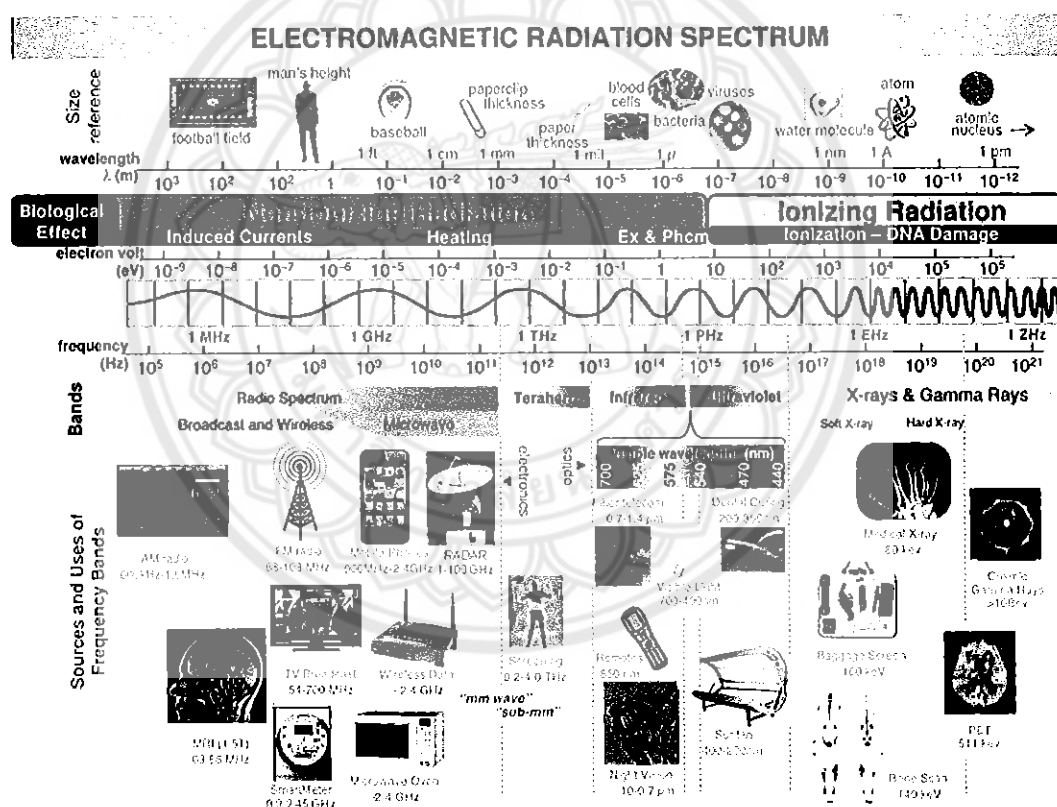
2.2 ระบบไมโครเวฟพลาสมา (Microwave Plasma System)

2.2.1 คลื่นไมโครเวฟ (Microwave)

ไมโครเวฟ (Microwave) เป็นแหล่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic Wave) หรือเป็นคลื่นความถี่วิทยุชนิดหนึ่งที่มีความสูงระหว่าง 0.3GHz-300 GHz (ความยาวคลื่นไมโครเวฟอยู่ที่ช่วง 100-0.1 เซนติเมตร) ดังนั้นคลื่นชนิดนี้จึงได้ชื่อว่าไมโครเวฟซึ่งแปลว่าคลื่นสั้นมาก สำหรับการใช้นั้นส่วนมากนิยมใช้ความถี่ระหว่าง 1 GHz-60 GHz เพราะเป็นย่านความถี่ที่สามารถผลิตขึ้นได้ด้วยความถี่อิเล็กทรอนิกส์ ดังแสดงในรูป 2.17 โดยคลื่นไมโครเวฟมีความยาวคลื่นอยู่ระหว่างคลื่นวิทยุ (Radio Wave, $1-10^3$ m) กับอินฟราเรด (Infrared, IR) [19] รูปที่ 2.18 แสดงการใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่แตกต่างกันไปตามความถี่ และความยาวคลื่น



รูปที่ 2.17 สเปกตรัมของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า [19]



รูปที่ 2.18 การใช้ประโยชน์จากคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามความถี่และความยาวคลื่น [20]

ในปี ค.ศ. 1940 สองนักประดิษฐ์ชาวอังกฤษคือ จอห์น แรนดอลล์ (John Randall) และ แฮร์รี บูต (Harry Boot) ได้ประดิษฐ์อุปกรณ์ที่เรียกว่า “แมกนีตรอน” (Magnetron) เพื่อผลิตคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นการแผ่รังสีคลื่นสั้นรูปแบบหนึ่ง โดยมีจุดประสงค์ครั้งแรกของการประดิษฐ์ขึ้นมาเพื่อใช้ในการปรับปรุงระบบเรดาร์ที่ใช้ในสงครามโลกครั้งที่ 2 ต่อมา เพอร์ซี เลอบารอน สเปนเซอร์ (Percy LeBaron Spencer) เป็นนักฟิสิกส์ที่ทำงานให้กับบริษัทเรทีออน (Raytheon) ผู้ผลิต

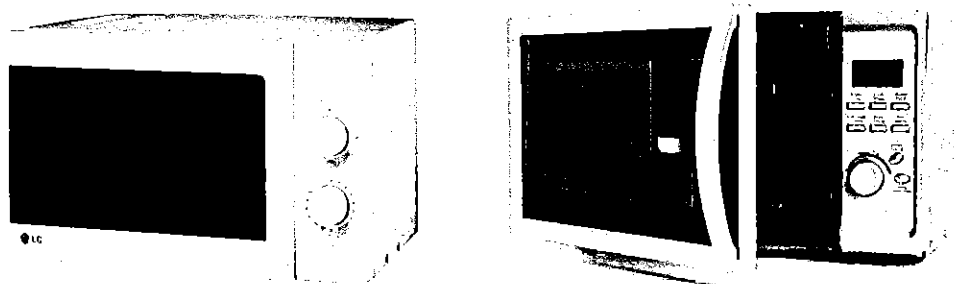
อุปกรณ์เรดาร์ สเปนเซอร์พบว่าเมื่อใช้เครื่องแมกนีตรอนแล้วรังสีที่ได้ให้ความร้อนออกมาด้วย เขาจึงหาวิธีนำเอาความร้อนนี้มาใช้ และในไม่ช้าเขาก็ใช้แมกนีตรอนละลายช็อกโกแลต และทำข้าวโพดคั่ว โดยไมโครเวฟทำให้โมเลกุลของอาหารเกิดการสั่นสะเทือน ดังนั้นอาหารจึงร้อนขึ้น และกระบวนการนี้เกิดขึ้นเร็วมาก คลื่นนี้ไม่ทำให้สิ่งที่ทำจากกระดาษ กระเบื้องเคลือบ หรือแก้วร้อนขึ้น การใช้ไมโครเวฟในการปรุงอาหารนอกจากมีความสะดวก ใช้เวลาสั้นลงแล้วยังประหยัดพลังงานอีกด้วย ในปี ค.ศ. 1945 เริ่มมีการผลิตเตาไมโครเวฟออกจำหน่ายแต่ยังมีขนาดใหญ่ไม่เหมาะกับการใช้ในครัวทั่วไป ต้องใช้เวลาอีกนานกว่าจะสามารถพัฒนาให้มีขนาดเล็กและราคาถูกลง จึงเริ่มเป็นที่นิยมใช้ตามบ้าน เนื่องจากนี้ความถี่ช่วงไมโครเวฟสามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวาง เช่น การสื่อสารผ่านดาวเทียม โทรศัพท์เคลื่อนที่ (Communication Equipment) เรดาร์ (Radar) อุปกรณ์นำร่องทางการบินและการเดินเรือ (Navigational Equipment) นอกจากนั้นยังมีการนำไปใช้ในการให้ความร้อนทางอุตสาหกรรมและการรักษาโดยใช้ความร้อน และเตาไมโครเวฟตามบ้านเรือน ทางอุตสาหกรรม และในเชิงพาณิชย์เป็นจำนวนมาก [19] การใช้ไมโครเวฟในอุปกรณ์เรดาร์ อุปกรณ์นำทาง และอุปกรณ์สื่อสารต่าง ๆ ดังนั้นการใช้คลื่นดังกล่าวจึงต้องมีการควบคุมโดยองค์การระหว่างประเทศที่เรียกว่า International Telecommunication Union (ITU) เพื่อควบคุมดูแลการใช้คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในรูปแบบต่าง ๆ ให้เป็นไปอย่างมีระเบียบ และถูกต้อง โดยการใช้คลื่นที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยทางด้านวิทยาศาสตร์และการแพทย์ (Industrial, Scientific and Medical (ISM) Frequencies) มีการกำหนดให้ใช้ความถี่ที่ 915 ± 25 MHz $2,450 \pm 50$ MHz $5,000 \pm 75$ MHz และ $22,125 \pm 25$ MHz และกำหนดความถี่ที่ 915 ± 25 MHz และ $2,450 \pm 50$ MHz สำหรับงานให้ความร้อนในอุตสาหกรรม และการใช้ในบ้านเรือน [21 และ 22]

2.2.2 เตาไมโครเวฟ (Microwave Oven)

เตาไมโครเวฟ (Microwave Oven) เป็นอุปกรณ์เครื่องครัวชนิดหนึ่งที่ทำให้ความร้อนแก่อาหารโดยคลื่นไมโครเวฟ แนวความคิดในการใช้คลื่นไมโครเวฟในการให้ความร้อนแก่อาหารนี้ถูกค้นพบโดย เพอร์ซี เลอบารอน สเปนเซอร์ (Percy LeBaron Spencer) ซึ่งทำงานที่บริษัทเรธีออน (Raytheon) ในขณะที่กำลังสร้างแมกนีตรอนสำหรับใช้ในระบบเรดาร์ วันหนึ่งในขณะที่กำลังทำงานอยู่กับเรดาร์ที่กำลังทำงานอยู่ แล้วได้สังเกตเห็นแท่งช็อกโกแลตในกระเป๋าเสื้อเกิดละลายขึ้น และอาหารชนิดแรกๆ ที่อบโดยตู้อบไมโครเวฟคือ ข้าวโพดคั่ว ชนิดที่สองคือ ไข่ ซึ่งเกิดระเบิดขึ้นในขณะที่ทำการทดลองอบในปี ค.ศ. 1946 บริษัทได้ผลิตเตาไมโครเวฟเครื่องแรกเพื่อการพาณิชย์ที่มีชื่อว่า Radarange ซึ่งมีขนาดใหญ่มาก สูงถึง 6 ฟุต (1.8 เมตร) และหนัก 750 ปอนด์ (340 กิโลกรัม) โดยใช้น้ำเป็นสารช่วยระบายความร้อน และให้กำลัง 3,000 วัตต์ ซึ่งสูงกว่าเตาไมโครเวฟที่เราใช้กันทุกวันนี้ถึง 3 เท่า (ปัจจุบันมีกำลังอยู่ที่ 1,000 วัตต์) การประดิษฐ์นี้ประสบความสำเร็จทางการตลาดมาก จนในที่สุดบริษัทเรธีออน ได้ซื้อบริษัทอามาเนา (Amana) เพื่อทำการผลิตเครื่องใช้ในครัวเรือนอื่น ๆ ด้วย ในช่วงปี ค.ศ. 1970 เทคโนโลยีทางด้านนี้ได้พัฒนาไปมากซึ่งต่างจากช่วงแรกๆ ที่ผู้ผลิตส่วนใหญ่เป็นบริษัทที่ทำงานทางด้านการทหาร เนื่องจากเป็นบริษัทที่มีความชำนาญทางด้านการผลิตแมกนี

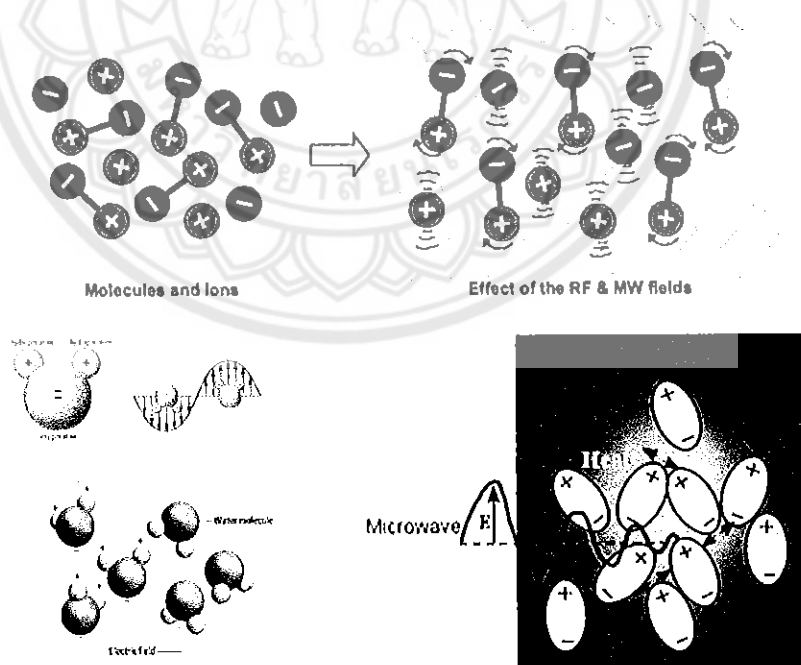
ตรอน และในปัจจุบันมีหลายบริษัทที่ผลิตเตาไมโครเวฟนี้ออกขายในท้องตลาด จนราคาของเตาไมโครเวฟนี้ตกลงอย่างรวดเร็ว และตอนนี้เตาไมโครเวฟก็ได้กลายมาเป็นอุปกรณ์หลักหนึ่งในครัวเรือน [20]

เตาไมโครเวฟประกอบด้วยอุปกรณ์หลักดังนี้ แมกนีตรอน, ส่วนควบคุมแมกนีตรอน (โดยทั่วไปใช้ไมโครคอนโทรลเลอร์), ท่อนำคลื่นหรือเวฟไกด์ (Waveguide), ช่องสำหรับอบอาหาร, ลูกกรงฟาราเดย์ (Faraday's Cage) และประตูปิดเตาไมโครเวฟ ดังรูปที่แสดงในรูปที่ 2.20 เนื่องจากไมโครเวฟไม่ใช่ความร้อนแต่อยู่ในรูปพลังงาน (Energy) ดังนั้นหลักการทำงานคือไมโครเวฟแผ่คลื่นย่านความถี่ไมโครเวฟ โดยปกติอยู่ในช่วงความถี่ 2.45 GHz (หรือความยาวคลื่น 12.24 เซนติเมตร) ผ่านเข้าไปในอาหาร โมเลกุลน้ำ ไขมัน และน้ำตาล ที่อยู่ในอาหารมีการดูดซับพลังงานของคลื่นที่ผ่านเข้าไป และเกิดเป็นความร้อนขึ้นจากการเปลี่ยนคลื่นไมโครเวฟเป็นความร้อนโดยการสั่นสะเทือนของอนุภาคที่มีประจุ และการหมุนของโมเลกุลที่มีขั้ว ทำให้เกิดการชนกันของอนุภาคหรือโมเลกุลที่อยู่ข้างเคียง ซึ่งเกิดขึ้นหลังจากที่วัตถุ หรืออาหารได้รับคลื่น และมีการดูดซับพลังงานดังกล่าว เป็นผลให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว หรือเรียกว่าการเกิดความร้อนในสารไดอิเล็กตริก (dielectric Heating) เนื่องจากโมเลกุลส่วนใหญ่นั้นเป็นโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้า คือมีประจุบวก และประจุลบ เมื่อคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นสนามไฟฟ้าผ่านเข้าไป โมเลกุลเหล่านี้ถูกเหนี่ยวนำ และหมุนขั้วเพื่อปรับเรียงตัวตามสนามไฟฟ้าของคลื่น และคลื่นนี้เป็นสนามไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงสลับไปมาตลอดเวลา จึงส่งผลให้โมเลกุลเหล่านี้หมุนกลับไปมาจนทำให้เกิดความร้อนขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.20 หลักการทำงานของเตาไมโครเวฟคือ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลเข้าสู่ขั้วลบของแมกนีตรอน ก็ทำการปล่อยอนุภาคไฟฟ้าหรืออิเล็กตรอนออกมา อิเล็กตรอนเกิดการวิ่งเข้าหาทรงกระบอกกลางซึ่งภายในเขาเป็นร่องยาวไว้ โดยทรงกระบอกนี้ล้อมอยู่รอบขั้วลบ และทำหน้าที่เป็นขั้วบวก ขณะเดียวกันสนามแม่เหล็กจากขั้วแม่เหล็ก ประกอบกับมีลักษณะเป็นช่องว่าง และเป็นร่องยาว ส่งผลให้เกิดแรงผลักดันอิเล็กตรอนให้วิ่งเป็นวงกลมรอบขั้วลบ เกิดสภาพเหมือนกับมีกระแสไฟฟ้าไหลกลับไปกลับมาอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลที่ได้ก็คือ เกิดคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีอัตราการเปลี่ยนแปลงกลับไปกลับมาเท่ากัน จากนั้นก้านส่งคลื่นทำการส่งคลื่นเข้าสู่ท่อนำคลื่นต่อไป เมื่อคลื่นไมโครเวฟเคลื่อนที่ผ่านท่อนำคลื่นเข้าไบบวน (ไบบวนหมุน 60 ครั้งต่อวินาที) ซึ่งไบบวนทำการสะท้อนคลื่นให้กระจายไปทั่วภายในของห้องเตาใส่อาหาร นอกจากนั้นคลื่นที่เข้าสู่ห้องเตามีการสะท้อนกับผนังภายในของห้องอบโดยรอบด้วย ซึ่งมีผลทำให้คลื่นวิ่งเข้ากระทบอาหารที่อยู่ภายในเตาได้จากหลาย ๆ ทิศทาง จึงทำให้อาหารสุกได้โดยทั่วถึงกัน และด้วยเหตุที่ว่าโลหะสามารถสะท้อนคลื่นชนิดนี้ได้ ดังนั้น ภาชนะที่จะใช้ในเตาอบไมโครเวฟต้องเป็นภาชนะที่ทำด้วยแก้ว หรือกระดาษ หรือวัสดุพูนที่มีโลหะเท่านั้น



รูปที่ 2.19 เตาไมโครเวฟที่มีจำหน่ายทั่วไปในท้องตลาด [23]

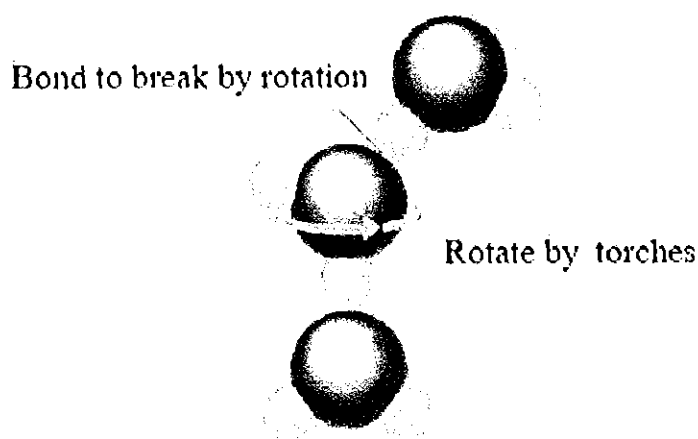
การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟมีประสิทธิภาพการเกิดความร้อนสูงสุดเมื่อให้ความร้อนแก่น้ำ และในทางตรงกันข้ามมีประสิทธิภาพต่ำเมื่อให้ความร้อนแก่ไขมัน น้ำตาล และน้ำแข็ง สำหรับช่องอบอาหารของเตาไมโครเวฟนั้นถูกล้อมไว้ด้วยลูกกรงฟาราเดย์ เพื่อกักไม่ให้คลื่นหลุดลอดออกมาสู่ภายนอก ประตูหรือฝาเปิด/ปิดเตาไมโครเวฟนั้นส่วนใหญ่เป็นกระจก ซึ่งมีชั้นที่เป็นลูกกรงฟาราเดย์ทำด้วยสารตัวนำไฟฟ้าสำหรับกั้นคลื่นไมโครเวฟไม่ให้หลุดออกจากเตา โดยมีตาข่ายลูกกรงที่มีขนาดความกว้างของช่องเล็กกว่าความยาวคลื่นไมโครเวฟที่มีความยาวคลื่น 12 เซนติเมตร ทำให้คลื่นไมโครเวฟไม่สามารถลอดผ่านออกมาได้ ในขณะที่แสงสว่างภายในเตาสามารถผ่านลอดออกมาได้ เนื่องจากแสงมีความยาวคลื่นสั้นกว่ามาก



รูปที่ 2.20 แบบจำลองการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้วเกิดเป็นความร้อนในวัสดุไดอิเล็กตริก [24 และ 25]

วัสดุที่สามารถเกิดความร้อนแบบไดอิเล็กตริกได้ต้องเป็นวัสดุที่ตอบสนองต่อคลื่นไมโครเวฟที่เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และมีพลังงานแม่เหล็กไฟฟ้าอยู่ด้วย โดยวัสดุดังกล่าวสามารถดูดซับพลังงาน (Absorption) และเปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน ส่วนใหญ่แล้ววัสดุชนิดนี้มีโครงสร้างโมเลกุลแบบมีขั้วหรือมีน้ำเป็นองค์ประกอบ วัสดุที่มีโครงสร้างแบบไม่มีขั้ว เช่น อากาศ เทฟลอน หรือแก้ว ไม่สามารถดูดซับพลังงานจากคลื่นได้ โดยคลื่นสามารถผ่าน (Transmission) เข้าไปในเนื้อวัสดุได้โดยไม่เกิดความร้อนขึ้นหรือมีการเปลี่ยนแปลงใด ๆ สำหรับวัสดุโลหะก็ไม่ตอบสนองกับคลื่นไมโครเวฟเช่นกัน เนื่องจากโลหะมีสมบัติการสะท้อน (Reflection) คลื่นจึงไม่สามารถเกิดความร้อนได้ แต่เหมาะสำหรับการทำโครงสร้างของช่องอบภายในเตาไมโครเวฟ และตัวสะท้อนคลื่น โดยทั่วไปการเกิดความร้อนในวัสดุสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งทางตรง (Direct Method) ซึ่งความร้อนเกิดขึ้นภายในตัววัสดุเช่นเกิดความร้อนจากการถ่ายเทความร้อนคือ การแผ่รังสี (Radiation) การพาความร้อน (Convection) หรือการนำความร้อน (Conduction) เห็นได้ว่าการเกิดความร้อนแบบตรงหรือความร้อนแบบไดอิเล็กตริกเป็นวิธีการให้ความร้อนที่มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากการถ่ายเทพลังงานเป็นความร้อนภายในวัสดุโดยตรงและรวดเร็ว ในลักษณะที่มีการถ่ายเทความร้อนจากภายในสู่ภายนอก ซึ่งแตกต่างจากการให้ความร้อนทางอ้อมซึ่งเป็นแบบดั้งเดิมที่ใช้เชื้อเพลิงหรือขดลวดไฟฟ้า การถ่ายเทความร้อนอาศัยการพาอากาศร้อนหรือการแผ่รังสีจากแหล่งความร้อนเป็นหลัก โดยความร้อนมีการถ่ายเทไปที่ผิวหน้าของวัสดุก่อนจากนั้นค่อยเกิดการนำความร้อนจากผิววัสดุด้านนอกไปด้านใน

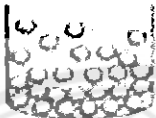
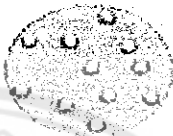
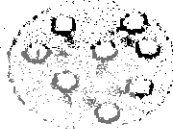
กลไกการเกิดความร้อนเนื่องจากไมโครเวฟภายในวัตถุนั้นมีสาเหตุมาจากกลไก 2 ประการ ได้แก่ [22] การเคลื่อนที่ของไอออนเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้า (Ionic Polarization) ในเตาไมโครเวฟมีอุปกรณ์ที่เรียกว่า แมกนีตรอน ที่ทำหน้าที่สร้างสนามไฟฟ้ากระแสสลับ ซึ่งสนามไฟฟ้าถูกสร้างออกมาในลักษณะ 3 ทิศทาง คือ บนสู่ล่าง ข้างสู่ข้างและหน้าสู่หน้า เมื่อวัตถุดูดซับกับคลื่นไมโครเวฟทำให้ไอออนเกิดการสั่นและเคลื่อนที่เกิดการชน (Collisions) หรือเสียดสีกับอนุภาคที่อยู่ข้างเคียงเป็นผลให้เกิดความร้อนขึ้นในวัตถุนั้น ยกตัวอย่างเช่น อาหาร ในอาหารมีองค์ประกอบที่ซับซ้อน มีปริมาณน้ำ และเกลือที่ละลายได้แตกต่างกัน เช่น โซเดียม โพแทสเซียม หรือแคลเซียมคลอไรด์ สารเหล่านี้สามารถแตกตัวเป็นไอออนบวก (Cations) และไอออนลบ (Anions) ดังนั้นอนุภาคที่มีประจุจึงสามารถที่เกิดอันตรกิริยา (Interactions) กับสนามไฟฟ้าใด ๆ ก็ได้ รวมทั้งสนามไฟฟ้าที่ถูกสร้างขึ้นในเตาไมโครเวฟด้วย และการหมุนของสารประกอบที่มีขั้ว (Dipole Rotation) : วัสดุที่มีโมเลกุลที่แสดงสมบัติความมีขั้ว (Polar Molecule) นั้น ในสภาวะปกติมีการเรียงตัวแบบไม่เป็นระเบียบ (Random Oriented) เมื่อผ่านสนามไฟฟ้ากระแสสลับเข้าไป ทำให้เกิดการหมุนโมเลกุลเพื่อเปลี่ยนทิศทางตามทิศทางของสนามไฟฟ้าโดยการหมุนโมเลกุลแบบกลับไปกลับมา ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วตามความถี่ของไมโครเวฟเช่น ความถี่ไมโครเวฟ 2.45 GHz การหมุนตัวของโมเลกุลสามารถเกิดขึ้นได้ 2,450 พันล้านครั้งต่อวินาที จึงทำให้เกิดความร้อนขึ้น และกระจายไปยังโมเลกุลข้างเคียง ดังแสดงในรูป 2.20 และ 2.21



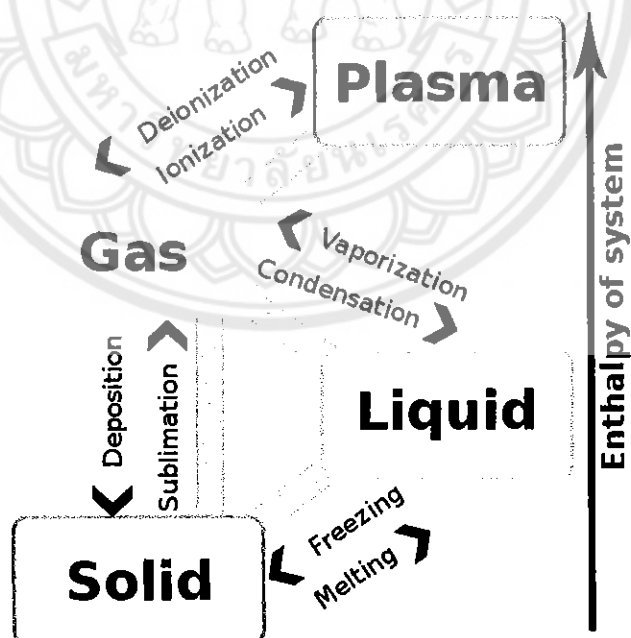
รูปที่ 2.21 ลักษณะการหมุนของสารประกอบที่มีข้อเพื่อเปลี่ยนไมโครเวฟเป็นความร้อน [27]

2.2.3 ไมโครเวฟพลาสมา (Microwave Plasma)

โดยปกติสถานะของสสารมี ของแข็ง ของเหลว และแก๊ส โดยมีความแตกต่างกันตรงความแข็งแรงของพันธะระหว่างโมเลกุล กล่าวคือ ของแข็งมีการยึดเหนี่ยวของโมเลกุลที่หนาแน่นกว่า และแก๊สแทบไม่มีแรงนั้นเลย โดยทั่วไปของแข็งเกิดเมื่ออุณหภูมิต่ำ และเปลี่ยนเป็นของเหลวเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และหากเพิ่มอุณหภูมิอย่างต่อเนื่อง ของเหลวมีการเปลี่ยนแปลงกลายเป็นแก๊ส ตัวอย่างที่เราพบได้ในชีวิตประจำวันดังแสดงในรูปที่ 2.22 คือ น้ำแข็ง น้ำ และไอน้ำ จากนั้นเมื่อโมเลกุลได้รับพลังงานสูงมาก สสารก็อาจเข้าสู่สถานะหนึ่งเรียกว่า “พลาสมา” ในทางฟิสิกส์และเคมีถือว่าพลาสมาเป็นสถานะที่ 4 ของสสารคือสถานะที่แก๊สมีสภาพเป็นไอออน และเป็นสถานะหนึ่งของสสาร การมีสภาพของแก๊สเป็นไอออนหมายความว่าอิเล็กตรอนอย่างน้อย 1 ตัว ถูกดึงออกจากโมเลกุลของแก๊ส เกิดประจุไฟฟ้าอิสระทำให้พลาสมามีสภาพการนำไฟฟ้าเกิดขึ้น รูปที่ 2.22 แสดงความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงสถานะของสสารกับเอนทัลปี (Enthalpy) พบว่าการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของแข็งเป็นของเหลว แก๊ส และพลาสมา ตามลำดับขั้นตอนนั้น ส่งผลให้ค่าเอนทัลปีของระบบมีค่าเพิ่มสูงขึ้นต่อไปด้วย [28]

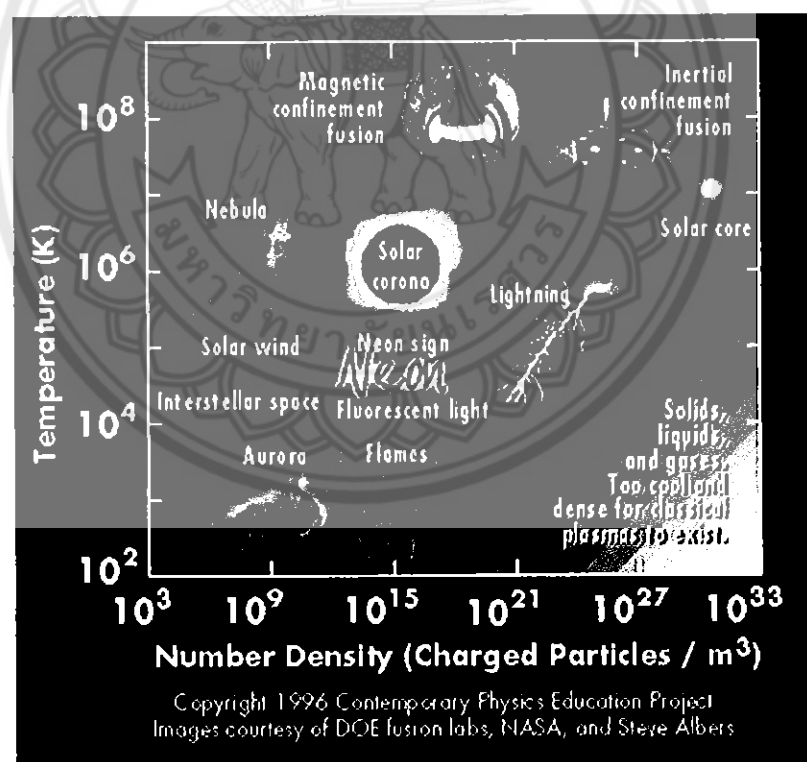
Solid	Liquid	Gas	Plasma
Example: Ice H_2O	Example: Water H_2O	Example: Steam H_2O	Example: Ionized Gas $H_2 \rightarrow H^+ + H^+ + 2e^-$
Cold $T < 0^\circ C$	Warm $0 < T < 100^\circ C$	Hot $T > 100^\circ C$	Hotter $T > 100,000^\circ C$ > 10 electron Volts
			
Molecules Fixed in Lattice	Molecules Free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

รูปที่ 2.22 ตัวอย่างทั้ง 4 สถานะของสสารได้แก่ ของแข็ง ของเหลว แก๊สและพลาสมา (น้ำ) [29]



รูปที่ 2.23 ความสัมพันธ์การเปลี่ยนแปลงสถานะของสสารได้แก่ ของแข็ง ของเหลว แก๊ส และพลาสมากับค่าเอนทัลปีของระบบ (Enthalpy Of System) [29]

สถานะที่ 4 ของสารมีการพูดถึงครั้งแรกโดย เซอร์ วิลเลียม ครูกส์ (Sir William Crookes) ในปี ค.ศ. 1879 และคำว่าพลาสมา (Plasma) ถูกนิยามโดย เออร์วิง แลงมัวร์ (Irving Langmuir) ในปี ค.ศ. 1928 เนื่องจากการอ้างอิงจากพลาสมาของเลือด พลาสมาจัดได้ว่าเป็นสถานะที่ 4 ของสสารเนื่องจากมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างไปจากสถานะอื่นอย่างชัดเจน พลาสมาประกอบด้วยอนุภาคที่มีประจุทั้งประจุบวกและลบ ในสัดส่วนที่ทำให้ประจุสุทธิเป็นศูนย์ การอยู่รวมกันของอนุภาคเหล่านี้เป็นแบบประหนึ่งเป็นกลาง (Quasi-Neutral) ซึ่งหมายความว่าอิเล็กตรอนและไอออนในบริเวณนั้น โดยรวมแล้วมีจำนวนเท่า ๆ กัน และแสดงพฤติกรรมร่วม (Collective Behavior) พฤติกรรมร่วมนี้หมายถึง การเคลื่อนที่ของอนุภาคในพลาสมา ไม่เพียงแต่ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขในบริเวณนั้น ๆ เท่านั้น แต่เป็นผลโดยรวมจากพลาสมาส่วนใหญ่มากกว่าเป็นผลมาจากการชนกันของอนุภาคที่อยู่ใกล้เคียงกันเนื่องจากอนุภาคในพลาสมาที่มีสถานะสมดุล มีการสั่นด้วยความถี่ที่สูงกว่าความถี่ในการชนกันของ 2 อนุภาคที่อยู่ใกล้กัน ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าพฤติกรรมที่กลุ่มพลาสมาแสดงออกมารวมกัน [28] รูปที่ 2.24 แสดงตัวอย่างชนิดของพลาสมาที่เกิดขึ้นจริงในระบบจักรวาลและโลกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ และความหนาแน่นของจำนวนอนุภาคประจุ



รูปที่ 2.24 ตัวอย่างชนิดของพลาสมาที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ [30]

พลาสมาสามารถเกิดได้โดยการให้สนามไฟฟ้าปริมาณมากแก่ก๊าซที่เป็นกลาง เมื่อพลังงานส่งผ่านไปยังอิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอม กระบวนการนี้เรียกว่ากระบวนการแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) ซึ่งสามารถเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วจนทำให้จำนวนอิเล็กตรอนที่หลุดออกมา และ

เพิ่มจำนวนขึ้นอย่างมากและทำให้แก๊สแตกตัวและกลายเป็นพลาสมาในที่สุด พลาสมามีความแตกต่างจากสถานะของแข็ง สถานะของเหลว และสถานะก๊าซ โดยมีเงื่อนไข 3 ประการ ในเรื่องดังต่อไปนี้คือ ความยาวคลื่นเดอบาย จำนวน อนุภาคและความถี่พลาสมา ซึ่งทำให้พลาสมามีความจำเพาะเจาะจงที่แตกต่างจากสถานะอื่นออกไป [28]

7 ก.พ. 2561

2.2.3.1 พลาสมาที่สร้างจากการประยุกต์ใช้ในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็ก

พลาสมาที่สร้างจากการประยุกต์ใช้ในสนามไฟฟ้าหรือสนามแม่เหล็กสำหรับใช้ในห้องแลปหรืออุตสาหกรรม สามารถแบ่งเป็นกลุ่มได้ดังนี้

ก. ชนิดของแหล่งกำเนิดพลาสมา: ไฟฟ้ากระแสตรง (DC) คลื่นวิทยุ (Radio Frequency) และไมโครเวฟ

ข. ความดันขณะเกิดพลาสมา: ความดันสุญญากาศ (<10 m Torr) ความดันปานกลาง (~ 1 Torr) และ ความดันบรรยากาศ (760 Torr)

ค. ระดับความเป็นไอออนในพลาสมา: สามารถแบ่งเป็นไอออนทั้งหมด ไอออนบางส่วน และไอออนเล็กน้อย

ง. อุณหภูมิที่สัมพันธ์กับพลาสมา: พลาสมาความร้อน (Thermal plasma) โดยที่อุณหภูมิอิเล็กตรอนเท่ากับอุณหภูมิไอออน และอุณหภูมิแก๊ส ($T_e = T_{ion} = T_{gas}$) และพลาสมาเย็น (Non-Thermal หรือ Cold Plasma) โดยอุณหภูมิอิเล็กตรอนมากกว่าอุณหภูมิไอออนและอุณหภูมิแก๊ส และส่วนอุณหภูมิไอออนเท่ากับอุณหภูมิแก๊ส ($T_e \gg T_{ion} = T_{gas}$)

จ. โครงสร้างของอิเล็กโทรดที่กำเนิดพลาสมา

ฉ. สมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคในพลาสมา

ฉ.1 มีความเป็นแม่เหล็ก (Magnetized) โดยทั้งไอออน และอิเล็กตรอน ถูกกักขังด้วยสนามแม่เหล็ก

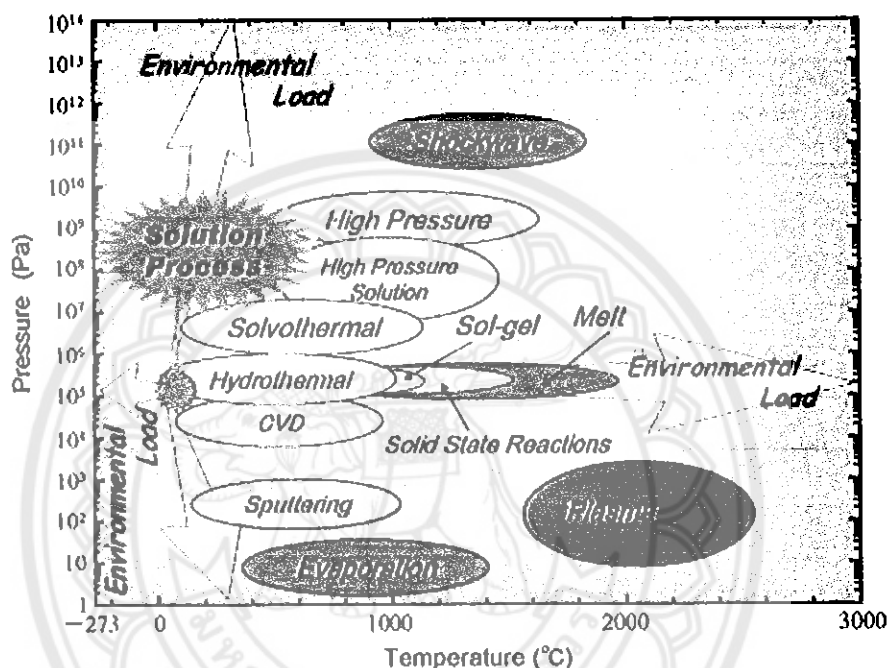
ฉ.2 มีความเป็นแม่เหล็กบางส่วน (Partial Magnetized) เฉพาะอิเล็กตรอนเท่านั้นที่ถูกกักขังด้วยสนามแม่เหล็ก

ฉ.3. ไม่มีความเป็นสนามแม่เหล็ก (Non-Magnetized) สนามแม่เหล็กมีความเข้มข้นมากจนไม่สามารถกักขังอนุภาคไว้ได้

ช. แบ่งตามการประยุกต์ใช้งาน

คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่มากกว่าความถี่คลื่นวิทยุ ซึ่งแหล่งกำเนิดไมโครเวฟที่มีกำลังสูงเป็นผลมาจากการพัฒนาเครื่องเรดาร์ในช่วงสงครามโลกครั้งที่ 2 ซึ่งการวิจัยในครั้งนั้นทำให้เกิดแหล่งกำเนิดของคลื่นไมโครเวฟที่แตกต่างกันออกไป การใช้ไมโครเวฟเป็นแหล่งกำเนิดพลาสมาก็เป็นวิธีการหนึ่งที่ทำให้ได้อุณหภูมิสูงและมากกว่าระบบที่มีแหล่งกำเนิดเป็นไฟฟ้ากระแสตรง หรือการจ่ายด้วยคลื่นความถี่วิทยุ อุณหภูมิที่เกิดขึ้นจากการปล่อยคลื่นไมโครเวฟสามารถทำได้ถึง 100,000 องศาเซลเซียส การใช้คลื่นไมโครเวฟมาเป็นแหล่งกำเนิดพลาสมาสามารถใช้ช่วงความดันแก๊สได้กว้าง ซึ่งมีช่วงตั้งแต่ความดันต่ำมาก ๆ ไปจนถึงความดัน

บรรยากาศ การใช้คลื่นไมโครเวฟมาเป็นตัวสร้างพลาสมาสามารถเกิดอุณหภูมิได้สูง และอัตราส่วนของการเป็นไอออนของแก๊สมีค่าสูงมากเมื่อเทียบกับเทคนิคอื่น ๆ ซึ่งถือเป็นข้อดีที่สำคัญเมื่อเปรียบเทียบกับหลาย ๆ เทคนิค รูปที่ 2.25 แสดงแผนภาพระหว่างอุณหภูมิ และความดันของเทคนิคการสังเคราะห์วัสดุต่าง ๆ ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคพลาสมาเป็นกระบวนการที่มีการทำงานที่มีความดันต่ำ และอุณหภูมิสูงเมื่อเทียบกับเทคนิคการสังเคราะห์ด้วยวิธีแบบทั่วไป และวิธีแบบดั้งเดิม



รูปที่ 2.25 แผนภาพการเปรียบเทียบความดันและอุณหภูมิของแต่ละเทคนิคในการสังเคราะห์ [31]

2.3 สมบัติของสารที่นำมาทำการสังเคราะห์

2.3.1 ธาตุโคบอลต์ (Cobolt)

เป็นธาตุลำดับที่ 27 มีสัญลักษณ์ Co เป็นโลหะแข็งแสดงในรูปที่ 2.26 หลอมละลายที่ 1,945 องศาเซลเซียส ใช้ประโยชน์โดยนำไปผสมกับโลหะอื่นให้เป็นโลหะเจือเพื่อให้มีสมบัติพิเศษบางประการ เช่น ผสมกับเหล็กทำให้มีความแข็งแรงยิ่งขึ้น สมบัติของธาตุโคบอลต์แสดงดังตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.26 แสดงถึงลักษณะของธาตุ Cobalt [32]

ตารางที่ 2.1 แสดงถึงสมบัติของธาตุโคบอลต์ (Cobalt) [33]

ข้อมูลทั่วไป (General)	
ชื่อ (Name)	โคบอลต์ (Cobalt)
สัญลักษณ์ (Symbol)	Co
เลขอะตอม (Atomic Number)	27
อนุกรมทางเคมี (Chemical Series)	โลหะทรานซิชัน (Transition Metals)
หมู่ (Group)	9
คาบ (Period)	4
ความหนาแน่น (Density)	8.9 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตรที่อุณหภูมิห้อง 21-23 องศาเซลเซียส
ลักษณะ (Appearance)	โลหะสีเทา
สมบัติของอะตอม (Atomic Properties)	
น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight)	58.9332 amu
รัศมีของอะตอม (Atomic Radius)	135 พิโกเมตร (135×10^{-12} เมตร)
รัศมีโควาเลนต์ (Covalent Radius)	125 พิโกเมตร (125×10^{-12} เมตร)
การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron Configuration)	[Ar] 3d 4s ²
อิเล็กตรอนต่อระดับชั้นพลังงาน	2,8,15,2
เลขออกซิเดชัน (Oxidation Number)	2,3 (ทำปฏิกิริยาทั้งกรดและเบส)
ระบบผลึก (Crystal System)	Hexagonal
ลักษณะทางกายภาพ (Physical Properties)	
สถานะ (State of Matter)	ของแข็ง
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	1768 เคลวิน (1495 องศาเซลเซียส)
จุดเดือด (Boiling Point)	3200 เคลวิน (2927 องศาเซลเซียส)
ความร้อนของการกลายเป็นไอ (Heat of Vaporization)	376.5 กิโลจูลต่อโมล
ความร้อนของการหลอมเหลว (Heat of Fusion)	16.19 กิโลจูลต่อโมล
ความดันไอ (Vapor Pressure)	175 Pa (1768 เคลวิน)

ตารางที่ 2.1 แสดงถึงสมบัติของธาตุโคบอลต์ (Cobalt) [33]

ข้อมูลอื่น ๆ (Miscellaneous)	
อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity)	1.88 (Pauling Scale)
ความจุความร้อนจำเพาะ (Specific Heat Capacity)	420 จูล/(กิโลกรัม×เคลวิน)
สภาพนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity)	17.2x10 ซีเมนต์/เมตร
สภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity)	100 วัตต์/(เมตร×เคลวิน)
พลังงานไอออนไนเซชัน (Ionization Potential)	ลำดับที่ 1 : 760.4 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 2 : 1648 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 3 : 3232 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 4 : 4950 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 5 : 7670 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 6 : 9840 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 7 : 12440 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 8 : 15230 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 9 : 17959 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 10 : 26570 กิโลจูล/โมล

2.3.1.1 ประวัติการค้นพบธาตุโคบอลต์

การวิเคราะห์รูปปั้นที่ทำด้วยแก้วสีน้ำเงิน และเครื่องปั้นดินเผาของสมัยอียิปต์โบราณและบาบิโลน (Babylonia) ก่อนคริสต์ศักราช 1450 ปี โดยวิธีสเปกโตรสโกปี พบว่าได้มีการใช้สีที่มีสารประกอบของโคบอลต์ เกือบหลายชนิดของโคบอลต์เป็นตัวให้สีน้ำเงินแก่เซรามิกส์ (Ceramics) และเมื่อผสมกับสารประกอบของนิกเกิล โครเมียมหรือแมงกานีสให้สีน้ำเงิน และสีเขียว ในปี ค.ศ. 1735 Brandt เป็นคนแรกที่ค้นพบธาตุ Co และในปี ค.ศ. 1742 เขาก็สามารถสกัดธาตุโคบอลต์ในรูปของธาตุอิสระได้ในปี ค.ศ. 1750 Bergman ได้ศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของธาตุที่ค้นพบได้ใหม่นี้ ชื่อของธาตุนี้ตรงกับคำเยอรมัน "Kobalt" ซึ่งมาจากคำกรีก "Cobalos" มีความหมายว่า "เหมือง" คำเยอรมัน "Kobalt" หมายถึงปีศาจแห่งเหมืองเป็นชื่อที่ใช้เรียกสินแร่บางชนิด โดยนักขุดเหมืองของเมือง Saxony เพราะสินแร่เหล่านี้ก่ออันตรายต่อมือและเท้าได้ ต่อมาพบว่าสินแร่เหล่านี้มีสารประกอบของโคบอลต์ และอาร์เซนิกเป็นองค์ประกอบ [34]

2.3.1.2 การใช้ประโยชน์ของธาตุโคบอลต์

ก. ประมาณร้อยละ 80 ของ Co ทั้งหมดใช้ในการผลิตโลหะเจือ และที่สำคัญได้แก่การผลิต แม่เหล็กถาวรและแม่เหล็กอ่อน เช่น

ก.1 เหล็กกล้าที่มี Co ร้อยละ 30-50 และมี W, Cr, V และ Ni

ก.2 “Perminvars” เป็นโลหะเจือที่มีโลหะ 3 ชนิดเป็นองค์ประกอบ ได้แก่ Ni ร้อยละ 45, Co ร้อยละ 25, เหล็ก ร้อยละ 30

ก.3 “Alnico” มี Ni ร้อยละ 14 – 30, Al ร้อยละ 6 – 12, Co ร้อยละ 5 – 35 ที่เหลือเป็นเหล็ก

ก.4 “Supermedur” ประกอบด้วย Co ร้อยละ 49, เหล็ก ร้อยละ 49 และ V ร้อยละ 2 เป็นต้น

ข. โคบอลต์ที่เหลือนำมาใช้ในรูปของสารประกอบ เช่น เป็นตัวช่วยให้สีแห้งเร็วขึ้น ใช้เป็นตัวให้สีของสีทาบ้านและเวนิช

ค. เนื่องจาก Co เป็นธาตุที่พืชต้องการในปริมาณเล็กน้อย (trace element) สารประกอบของ Co จึงใช้ผสมในปุ๋ยเคมี

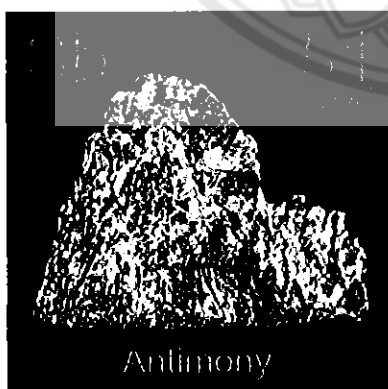
ง. ^{60}Co ซึ่งเป็นไอโซโทปกัมมันตรังสีสังเคราะห์ใช้รักษามะเร็ง และใช้ในการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกัมมันตรังสี

2.3.1.3 ความเป็นพิษของโคบอลต์

ปกติ (ในปริมาณเล็กน้อย) ไม่เป็นพิษต่อทั้งคน และสัตว์ แต่ Co ในรูปผงติดไฟได้ ระดับความหนาแน่นของ Co ในอากาศเท่ากับ 0.1 mg/m^3 ของอากาศ

2.3.2 ธาตุพลวงหรือแอนติโมนี (Antimony)

เป็นธาตุลำดับที่ 51 สัญลักษณ์คือ Sb เป็นธาตุกึ่งโลหะแสดงดังรูป 2.27 หลอมเหลวที่ 630.36°C องศาเซลเซียส ส่วนใหญ่ใช้ผสมกับโลหะ และใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semi Conductor) สมบัติของ Antimony แสดงดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.27 แสดงถึงลักษณะของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี (Antimony) [35]

ตารางที่ 2.2 แสดงถึงสมบัติของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี (Antimony) [33]

ข้อมูลทั่วไป (General)	
ชื่อ (Name)	พลวง,แอนติโมนี (Antimony)
สัญลักษณ์ (Symbol)	Sb
เลขอะตอม (Atomic Number)	51
อนุกรมทางเคมี (Chemical Series)	กึ่งโลหะ (Metalloids)
หมู่ (Group)	15 VA
คาบ (Period)	5
ความหนาแน่น (Density)	6.697 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อุณหภูมิห้อง 21-23 องศาเซลเซียส
ลักษณะ (Appearance)	สีเทาเงินมันวาว
สมบัติของอะตอม (Atomic Properties)	
น้ำหนักอะตอม (Atomic Weight)	121.760 amu
รัศมีของอะตอม (Atomic Radius)	145 พิโกเมตร (145×10^{-12} เมตร)
รัศมีโควาเลนต์ (Covalent Radius)	138 พิโกเมตร (138×10^{-12} เมตร)
การจัดเรียงอิเล็กตรอน (Electron Configuration)	[Kr] 4d ¹ 5s ² 5p ³
อิเล็กตรอนต่อระดับชั้นพลังงาน	2,8,18,18,5
เลขออกซิเดชัน (Oxidation Number)	±3 ,5 (กรดอ่อน)
ระบบผลึก (Crystal System)	Rhombohedral
ลักษณะทางกายภาพ (Physical Properties)	
สถานะ (State of Matter)	ของแข็ง
จุดหลอมเหลว (Melting Point)	903.78 เคลวิน (630.63 องศาเซลเซียส)
จุดเดือด (Boiling Point)	1860 เคลวิน (1587 องศาเซลเซียส)
ความร้อนของการกลายเป็นไอ (Heat of Vaporization)	193.43 กิโลจูลต่อโมล
ความร้อนของการหลอมเหลว (Heat of Fusion)	19.79 กิโลจูลต่อโมล
ความดันไอ (Vapor Pressure)	1 Pa (807 K)

ตารางที่ 2.2 แสดงถึงสมบัติของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี (Antimony) [33]

ข้อมูลอื่นๆ (Miscellaneous)	
อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity)	2.05 (Pauling Scale)
ความจุความร้อนจำเพาะ (Specific Heat Capacity)	210 จูล/(กิโลกรัม×เคลวิน)
สภาพนำไฟฟ้า (Electrical Conductivity)	2.88×10 ซีเมนต์/เมตร
สภาพนำความร้อน (Thermal Conductivity)	24.3 วัตต์/(เมตร×เคลวิน)
พลังงานไอออไนเซชัน (Ionization Potential)	ลำดับที่ 1 : 834 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 2 : 1594.9 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 3 : 2440 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 4 : 4260 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 5 : 5400 กิโลจูล/โมล
	ลำดับที่ 6 : 10400 กิโลจูล/โมล

2.3.2.1 แหล่งที่พบของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี

มีการกระจายทั่วไป เปลือกโลกของเรามี Sb ปริมาณ 1 กรัมต่อตันของของแข็ง ที่พบบนเปลือกโลกส่วนใหญ่อยู่ในรูปของสารประกอบ พบเป็นโลหะอิสระก็มีบ้างแต่น้อยมากแร่ที่มี Sb เป็นองค์ประกอบมีมากกว่า 100 ชนิด แต่ที่สำคัญที่สุดได้แก่ แร่ stibnite ซึ่งมีแอนติโมนี ไตรซัลไฟด์ (Antimony Trisulfide, Sb_2S_3) เป็นองค์ประกอบหลัก แต่ก็มีน้อยทั้งปริมาณ และแหล่งที่พบประเทศที่พบแหล่งแร่ stibnite ได้แก่ โบลิเวีย (Bolivia) อัลจีเรีย (Algeria) จีน แม็กซิโก เปรู และ ยูโกสลาเวีย เป็นต้น [34]

2.3.2.2 การใช้ประโยชน์ธาตุพลวงหรือแอนติโมนี

ก. ใช้ผสมกับโลหะ พลวงในรูปของธาตุอิสระ ไม่มีสมบัติดีพอที่จะนำไปใช้เป็นประโยชน์ได้ ดังนั้นพลวงส่วนใหญ่ใช้ผสมกับโลหะอื่น เช่น ผสมกับตะกั่ว ทำให้ของผสมที่ได้มีสมบัติแข็ง และเหนียวขึ้น และสมบัติการต่อต้านการสึกกร่อนก็ดีขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังใช้ผสมกับดีบุก ได้ Britannia Metal Pewter เป็นต้น

ข. ใช้เป็นกึ่งตัวนำ (Semiconductor) และอื่น ๆ

2.3.2.3 ความเป็นพิษของธาตุพลวงหรือแอนติโมนี

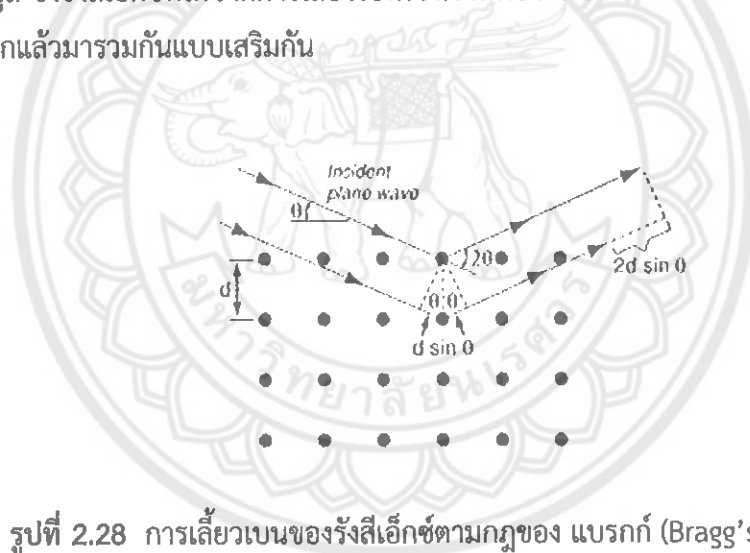
พลวงในรูปของของแข็งไม่เป็นพิษ แต่ไอเป็นพิษ สารประกอบส่วนใหญ่เป็นพิษ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง SbH_3 เป็นแก๊สพิษอย่างแรง ดังนั้นการใช้พลวง และสารประกอบของพลวง ควรจะทำในที่ ๆ มีการถ่ายเทของอากาศเป็นอย่างดี

2.4 การหาเฟส และสมบัติการดูดกลืนแสง

2.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer , XRD)

เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นคงที่ค่าหนึ่ง มาใช้วิเคราะห์หาเฟสของสารที่นำมาวิเคราะห์ หรือหาสารประกอบที่มีอยู่ในตัวอย่างเพื่อหารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) ของสารตัวอย่างแล้วนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) นอกจากนี้เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-Destructive Method) อีกด้วย

หลักการ และวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิค XRD ใช้สมบัติการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในรูปที่ 2.28 เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอน (λ) และทราบค่าความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน แล้วทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมีหัววัด (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการเลี้ยวเบนเป็นรังสีที่ประกอบด้วยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากอะตอมจำนวนมากแล้วมารวมกันแบบเสริมกัน



รูปที่ 2.28 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎหมายของ แบรกก์ (Bragg's Law) [36]

จากรูปที่ 2.28 สามารถเขียนความสัมพันธ์ของ Path Difference ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้เป็น

$$\delta = 2d(hkl)\sin\theta \quad (2.13)$$

รังสีที่ได้จากการเลี้ยวเบนของทั้งสองระนาบนี้มีเฟสตรงกัน ทำให้เกิดการรวมตัวแบบเสริมกัน ก็ต่อเมื่อ Path Difference มีขนาดเท่ากับจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น λ ตามสมการกฎหมายของแบรกก์

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad (2.14)$$

โดยที่ $n = 1, 2, 3$

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

d = ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ = มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

สมการ 2.14 คือกฎของแบรกก์ ซึ่งแปลความหมายได้ว่า การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อค่าของ hkl , θ และ λ ที่ทำให้สมการนี้เป็นจริง เมื่อค่า $n = 1, 2, 3, \dots$ โดยมุม θ ที่เข้าเงื่อนไขการเลี้ยวเบนเรียกว่า มุมแบรกก์ (Bragg Angle) และค่า n เป็นลำดับการเลี้ยวเบน ซึ่งมุมแบรกก์ที่เล็กที่สุดสำหรับค่า hkl และ λ ที่กำหนดให้เป็นมุมที่ทำให้การเลี้ยวเบนลำดับที่ 1 ($n = 1$) โดยมุมตกกระทบหรือมุมเลี้ยวเบน (θ) ของรังสีเอ็กซ์นั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบ และโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งหาความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย



รูปที่ 2.29 เครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) ใช้วิเคราะห์วัฏภาค (Phase) [37]

2.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Ultraviolet-Visible Spectroscopy

โดยทั่วไปแล้ว Ultraviolet-Visible Spectroscopy หรือ UV-Vis Spectrometer เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์เชิงปริมาณของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ ซึ่งในปัจจุบันเป็นเครื่องมือที่ใช้กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ประยุกต์ใช้ได้อย่างกว้างขวาง มีความรวดเร็ว และแม่นยำสูง การวิเคราะห์เชิงปริมาณของเทคนิคนี้อาศัยหลักการวิเคราะห์ตามกฎของ “เบียร์ – แลมเบิร์ต” (Beer – Lambert’s Law) หรือเรียกสั้นๆว่ากฎของเบียร์ ซึ่งมีใจความดังนี้ “สัดส่วนของรังสีที่มีความยาวคลื่นเดียวที่ถูกดูดกลืนโดยตัวกลางที่เป็นเนื้อเดียวกันเป็นฟังก์ชันแบบเอ็กซิโพเนนเชียล (Exponential Function) กับความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดกลืนรังสี และความยาวของเส้นทางที่รังสีผ่านสารตัวอย่าง” หรือกล่าวได้ว่า เมื่อผ่านลำแสงที่มีความเข้มข้นเริ่มต้น I_0 เข้าไปในสารตัวอย่างที่มีความหนาเท่ากับ b ทำให้โฟตอนของลำแสงเกิดอันตรกิริยากับอะตอม หรือโมเลกุลของสารทำให้ความเข้มข้นของลำแสงลดลงจาก I_0 เป็น I ดังแสดงในรูปที่ 2.30



รูปที่ 2.30 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มแสงผ่านเข้า (I_0) และผ่านออก (I) ของตัวอย่าง

จากรูปที่ 2.30 สามารถเขียนสมการค่าการส่องผ่าน (Transmittance, T) เป็นสัดส่วนปริมาณความเข้มแสงที่ผ่านจากตัวอย่าง (I) ต่อปริมาณความเข้มข้นแสงผ่านเข้าไปในตัวกลาง (I_0) ดังนี้

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.15)$$

ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance, A) สามารถคำนวณได้จาก

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \epsilon b C \quad (2.16)$$

โดยที่ A = ค่า Absorbance หรือ Optical Density

T = ค่าการส่องผ่านของตัวอย่าง (Transmittance)

I_0 = ความเข้มแสงที่ผ่านเข้ามาในตัวอย่าง (Intensity Of Incident Light)

I = ความเข้มแสงที่ผ่านออกจากตัวอย่าง (Intensity Of Transmitted Light)

b = ความหนาของสารละลายทั่วไปมีขนาดเท่ากับหลอด cuvette สำหรับ

ใส่ตัวอย่าง (Path length Of Sample หรือ Cell length), $b = 10$ cm

ϵ = Molar Absorptivity เป็นสมบัติหนึ่งของตัวอย่าง คำนี้นับว่าสารแต่ละชนิดมีความสามารถในการดูดกลืนแสงรังสีมากน้อยเพียงใดใน 1 โมล

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/m^3) หรือ mole/l หรือ Molar

จากหลักการดังกล่าว นอกจากนำมาใช้คำนวณหาปริมาณของสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้แล้ว ยังสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการคำนวณหาแถบช่องว่างพลังงาน (Energy Gap, E_g) ทั้งแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (Direct Energy Gap, $E_{g,dir}$) และแบบไม่ตรง (Indirect Energy Gap, $E_{g,dir}$) [39] สามารถคำนวณได้จาก

$$(\alpha_{abs} h\nu) = a(h\nu - E_g)^n \quad (2.17)$$

$$\alpha_{abs} = -\frac{\log T}{t} \quad (2.18)$$

$$t = \frac{bc}{a} \quad (2.19)$$

โดยที่ α_{abs} = ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนรวม (Total Absorption Coefficient)

$h\nu$ = พลังงานโฟตอน (Photon Energy)

A = ค่าคงที่ (Constant)

E_g = แถบช่องว่างพลังงาน (Energy Gap)

N = $\frac{1}{2}$ สำหรับแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง หรือ

= 2 สำหรับแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง

T = Effective Thickness

B = ความหนาของสารละลายทั่วไปมีขนาดเท่ากับ Cuvette สำหรับใส่ตัวอย่าง (Path Length Of Sample หรือ Cell Length)

D = ความหนาแน่นของสาร (Density)

C = ความเข้มข้นของสารละลาย (mol/m^3) หรือ mole/L หรือ Molar

จากสมการ 2.17 - 2.19 สำหรับการหาค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงทำได้โดยการสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ และสำหรับแบบไม่ตรงสามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ทำการลากเส้นตรงตามความชันของกราฟ (Extrapolated Straight Line) มาตัดที่ค่า $(\alpha h\nu)^2$ หรือ $(\alpha h\nu)^2$ เท่ากับศูนย์ และค่าที่อ่านบนแกน x มีค่าเท่ากับแถบช่องว่างพลังงาน



รูปที่ 2.31 เครื่องวัดการดูดกลืนแสง (UV-VIS Spectrophotometer) [40]

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

C.A.Figueiredo และคณะ (2014) [41] ศึกษาผลึกของ cobalt Antimonide ($\text{CoSb}_{2.79}$) ในความดัน อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในกระบวนการ ที่แตกต่างกัน ในห้องความดันสูงชนิดวงแหวน การทดลองจะใช้เครื่อง X-Ray Diffraction ในการตรวจสอบองค์ประกอบของเฟส และพารามิเตอร์ของโครงสร้าง พบว่า เฟส $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ เป็นการใช้ความดันสูงที่ 7.7 GPa อุณหภูมิที่ 550 °C และเวลาที่ใช้เป็น 5 นาที กลไกหลังการก่อตัวของ $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ ที่ความดันสูง และอุณหภูมิสูงนั้น ไม่เหมือนกัน จากการทดลองที่ ความดันสูงขึ้นเป็น 20 GPa และอุณหภูมิห้อง แสดงให้เห็นว่า ที่ความดันสูงและอุณหภูมิสูง เฟส $\text{Sb}_x\text{CoSb}_{3-x}$ จะเกิดขึ้นโดยการแทรกของ Sb ที่เกิดจากการสลายตัวของ Cobalt antimonide ($\text{CoSb}_{2.79}$) ทำให้ค่าการนำความร้อน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าการนำไฟฟ้า เป็นการประมาณในส่วน $\text{CoSb}_{2.79}$ และ $\text{Sb}_{0.2}\text{CoSb}_{2.80}$ ข้อดีของเทอร์โมอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง สำหรับ $\text{Sb}_{0.2}\text{CoSb}_{2.80}$ ผลที่ได้ดีกว่า $\text{CoSb}_{2.79}$ ถึง 33%

V.van der Pas และ D.B.Dreisinger (1995) [42] ศึกษาอิเล็กโทรไลต์สังกะสีซัลเฟตใช้สำหรับการทำ Electrowinning Zinc (เป็นกระบวนการสกัดโลหะออกจากสารละลายแล้วได้เป็นโลหะในสภาพของแข็งที่มีความบริสุทธิ์สูงมาเกาะที่ขั้วแคโทด) คือทำให้โคบอลต์บริสุทธิ์โดยใช้ผงโลหะสังกะสีในการประสานในทางปฏิบัติพบว่าสารเติมแต่งขนาดเล็กของทองแดงที่ละลายได้มีอัตราการเพิ่มขึ้น

การศึกษาครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อให้มีความรู้ความเข้าใจในกลไกการออกฤทธิ์ของสารเติมแต่งเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าการปรากฏตัวของ Zinc ions โคบอลต์ไม่สามารถตกตะกอนได้ในรูปแบบที่บริสุทธิ์ แต่จะตกตะกอนใน Cobalt-Zinc Alloy ซึ่งส่วนใหญ่ประกอบด้วยทองแดง และสารเติมแต่งพลวงจะตกตะกอนในขั้นตอนแรกของการประสานสารตั้งต้นถูกสร้างบนพื้นผิวของผงสังกะสีไปยังโคบอลต์ พลวงทำหน้าที่เหมือนกับพื้นผิว Cathodic บน Cobalt-Zinc Alloy ที่มีการเพิ่มโคบอลต์ที่สามารถเจริญเติบโตได้ การเพิ่มปริมาณโคบอลต์ของโลหะผสมนี้จะคงอยู่ในช่วงการเจริญเติบโตของการตกตะกอน

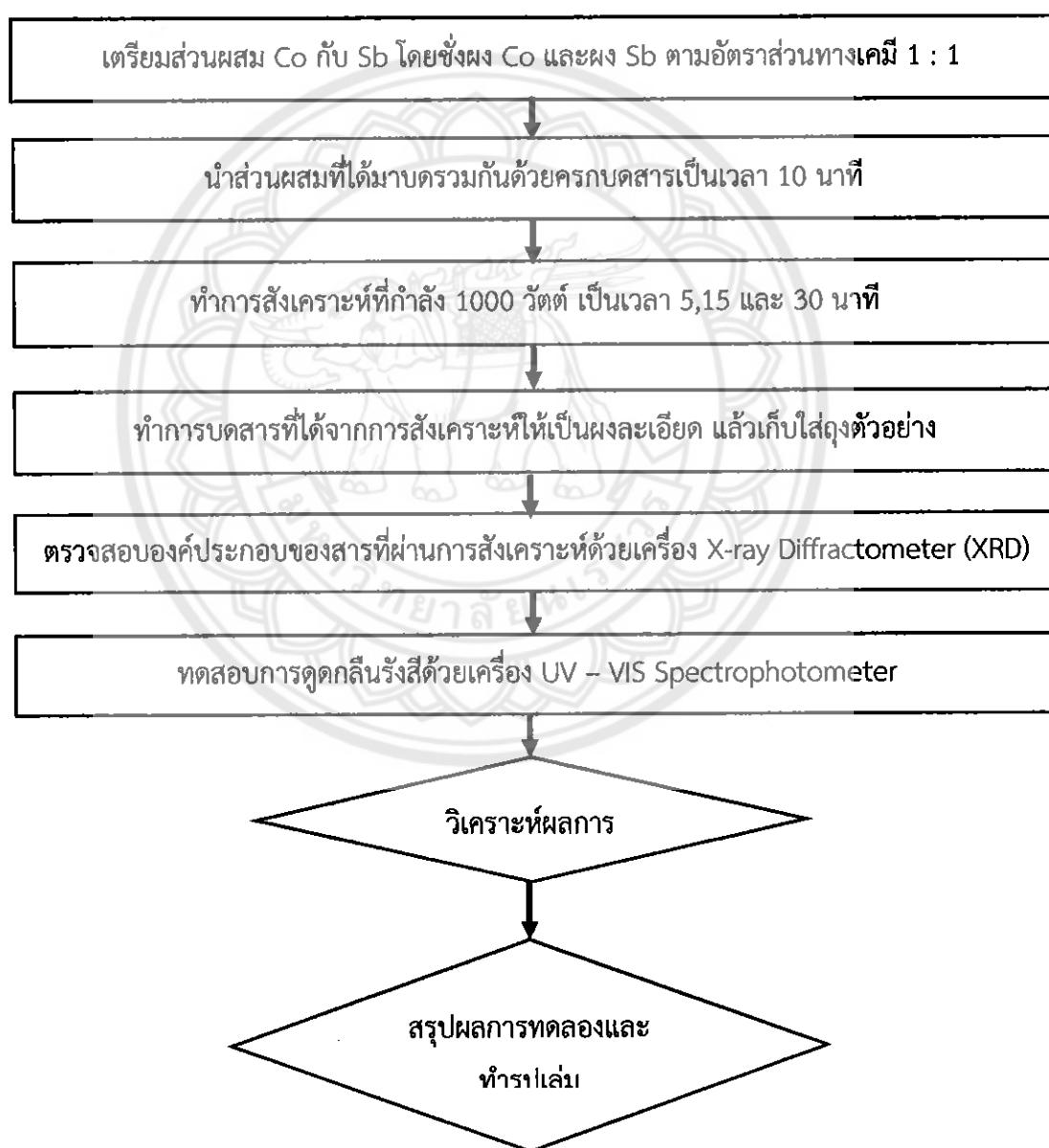
M. Chitroub และคณะ (2007) [43] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารผสมกึ่งตัวนำ CoSb_3 ที่ถูกเจือด้วยแพลเลเดียม และเทลลูเรียม ในการศึกษานี้เป็นดำเนินการสังเคราะห์ CoSb_3 แล้วเจือด้วย 1 at.% Of (Pd + Te) โดยใช้วิธี Hot-Pressed ซึ่งชัดเจนว่าเฟส CoSb_3 จะเจือด้วย 1.% ของ (Pd + Te) ในวิธีนี้ แต่จะมีส่วนที่เกินจากพลวงในตัวอย่างที่ใช้วิธี Hotpressed สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกจะเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ทำขึ้นโดยใช้เทคนิคการละลาย ผลลัพธ์เหล่านี้ทำให้เชื่อว่าค่าของ Z จะสามารถเพิ่มขึ้นได้ แต่ในความจริงปัจจัยทางทฤษฎีของการลดลงของแลคทิกซ์ของการนำความร้อนเป็นสลิบเมื่อเทียบกับ Skutterudites และปัจจัยของผลลัพธ์ทั้งหมดเป็นสี่ สรุปแล้วขั้นแรก ประสิทธิภาพของ Pulverizing และ Hot Pressing จำทำให้ห้องประกอบดีขึ้นมีความสม่ำเสมอ และขั้นสอง การเลือกองค์ประกอบเพิ่มเติมที่เหมาะสมใน CoSb_3 จะเป็นการลดการนำความร้อนของแลคทิกซ์ วิธีที่จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง และความต้านทานไฟฟ้าต่ำคือลดสารที่มีความเข้มข้นที่จะใส่เข้าไปแทน ถ้าจะดูผลของการเจือด้วยสารแพลเลเดียม และเทลลูเรียม ต้องดูการเปรียบเทียบของวัสดุเหล่านี้กับ CoSb_3 ที่ภายใต้เงื่อนไขเดียวกัน

Jianying Dong และคณะ (2015) [44] ได้ศึกษาการ Dope สาร Se กับ Se/Te ลงใน CoSb_3 โดยการสังเคราะห์ด้วยความดันสูง (High Pressure Synthesis : HPS) ตามด้วยการเผาให้ความร้อนพลาสมา (Spark Plasma Sintering : SPS) ได้ทำการ Dope ธาตุ Se เข้าใน CoSb_3 แสดงให้เห็นผลกระทบเกี่ยวกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค มากกว่า ในสภาพต้านทานไฟฟ้า เพราะเกิดจากขนาดเกรน และรูพรุน ทำให้ได้ค่าการนำความร้อนของ $\text{CoSb}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ ต่ำกว่า 1.83 W/m.K และเมื่อเพิ่มการ Dope ทั้งธาตุ Se และธาตุ Te ทำให้มีความเข้มข้นและความว่างจำเพาะของประจุเพิ่มขึ้น เป็นปัจจัยทำให้พลังงานเพิ่มขึ้น ค่าการนำความร้อนลดลง ค่า ZT สูงถึง 1.29 ที่ อุณหภูมิ 780 K สำหรับ $\text{CoSb}_{2.8}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.05}$ ซึ่งเป็นค่าที่ดีสำหรับค่า ZT จึงเป็นทางเลือกที่ดีในการสังเคราะห์และเพิ่มประสิทธิภาพให้กับเทอร์โมอิเล็กทริก

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

การสังเคราะห์ CoSb ด้วยเทคนิคไมโครเวฟพลาสมา โดยอาศัยคลื่นไมโครเวฟเป็นตัวกระตุ้นให้เกิดพลาสมา และเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานความร้อนของเครื่องกำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา สำหรับการทำปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็งของสารตั้งต้น ด้วยวิธีการดำเนินงานแสดงในรูปที่ 3.1 ดังต่อไปนี้



รูปที่ 3.1 วิธีการดำเนินงาน

3.1 วัสดุ และอุปกรณ์

3.1.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1.1 ผงโคบอลต์ (Cobalt Powder)
- 3.1.1.2 ผงแอนติโมนี (Antimony Powder)
- 3.1.1.3 เครื่องไมโครเวฟพลาสมา (Microwave Plasma System)
- 3.1.1.4 แก๊สอาร์กอน (As Gas)
- 3.1.1.5 หลอดบรรจุสาร (Silica Tube)
- 3.1.1.6 เครื่องชั่งสาร (Weight Balance)
- 3.1.1.7 โกร่งบดสาร (Mortar And Pestle)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ผล

- 3.1.2.1 X-ray Diffractometer (XRD)
- 3.1.2.2 UV – VIS Spectrophotometer

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 ขั้นตอนการศึกษาข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

ศึกษาข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์ด้วยเครื่องไมโครเวฟพลาสมา และศึกษาการสังเคราะห์ CoSb

3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมวัสดุและอุปกรณ์

ชั่งผงโคบอลต์ และผงแอนติโมนีตามอัตราส่วนทางเคมี (Stoichiometric Ratio) ตามอัตราส่วนประกอบของ CoSb คือ $\text{Co} : \text{Sb} = 1 : 1$ โมล แล้วให้สารตั้งต้นรวมกันเท่ากับ 1 กรัม

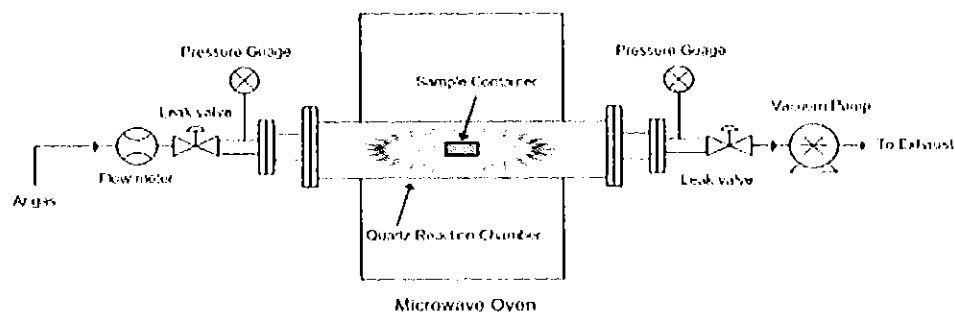
3.2.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์ CoSb

3.2.3.1 จากการเตรียมส่วนผสม (3.2.2.1) นำส่วนผสมที่ได้มาบดรวมกันด้วยครกบดสาร โดยทำการบดสารด้วยแรงน้อยๆ เป็นเวลา 10 นาที หลังจากนั้นนำส่วนผสมเทใส่หลอดบรรจุสาร

3.2.3.2 นำหลอดบรรจุสารไปวางบริเวณตรงกลางของท่อควอทซ์ภายในเตาไมโครเวฟตามรูปที่ 3.2 แล้วทำการประกอบชุดฝาปิดท่อควอทซ์ให้แน่นเพื่อรักษาความดันภายในท่อควอทซ์ให้เป็นสุญญากาศ

3.2.3.3 ทำการเปิดปั๊มสุญญากาศ และเปิดวาล์วระบบเพื่อดูดอากาศภายในท่อควอทซ์ให้มีความดันสมบูรณ์เท่ากับ 4.3 ± 1 kPa ทิ้งไว้ 10 นาที

3.2.3.4 เมื่อครบเวลา 10 นาทีแล้ว ทำการเปิดวาล์วแก๊สอาร์กอนเพื่อให้แก๊สอาร์กอนไหลเข้าท่อควอทซ์อย่างช้า ๆ จนมีความดันสมบูรณ์เท่ากับความดันบรรยากาศ หลังจากนั้นปิดวาล์วแก๊สอาร์กอน



รูปที่ 3.2 ไดอะแกรมของอุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟพลาสมา [45]

3.2.3.5 เปิดเตาไมโครเวฟที่กำลัง 1000 วัตต์ โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ ดังนี้

- ก. เวลาในการสังเคราะห์ 5 นาที
- ข. เวลาในการสังเคราะห์ 15 นาที (ทำการสังเคราะห์ 5 นาที พักเครื่อง 5 นาที เป็นจำนวน 3 รอบ)
- ค. เวลาในการสังเคราะห์ 30 นาที (ทำการสังเคราะห์ 5 นาที พักเครื่อง 5 นาที เป็นจำนวน 6 รอบ)

โดยพลาสมาที่ได้มีสีชมพูม่วง ดังรูปที่ 3.3 แสดงไมโครเวฟพลาสมาที่เกิดขึ้นระหว่างการสังเคราะห์ CoSb โดยจะเกิดพลาสมาเฉพาะภายในท่อควอทซ์ที่อยู่ในส่วนช่องอบของเตาไมโครเวฟเท่านั้น



รูปที่ 3.3 อุปกรณ์กำเนิดความร้อนไมโครเวฟที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์ CoSb

3.2.3.6 เมื่อครบเวลาที่กำหนด ปลดตัวอย่างให้เย็นในสถานะสุญญากาศจนมีอุณหภูมิใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง แล้วทำการปิดปั๊มสุญญากาศ

3.2.3.7 นำตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกจากท่อควอทซ์ แล้วมาทำการบดด้วยครกบดสารจนเป็นผงละเอียด แล้วเก็บตัวอย่างในถุงเก็บตัวอย่างที่สามารถป้องกันการสัมผัสกับอากาศ และนำไปเก็บไว้ที่โถดูดความชื้น (Desiccator) เพื่อรอการนำไปวิเคราะห์สมบัติต่อไป

3.2.4 ขั้นตอนการตรวจสอบ

3.2.4.1 ขั้นตอนการตรวจสอบสารประกอบทางเคมีของ CoSb

นำผงชิ้นงานที่ผ่านการสังเคราะห์แล้วไปตรวจสอบหาสารประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer

3.2.4.2 ขั้นตอนการตรวจสอบการดูดซับรังสี

นำผงชิ้นงานที่ผ่านการสังเคราะห์แล้วไปตรวจสอบหาค่าการดูดซับรังสีด้วยเครื่อง UV – VIS Spectrophotometer

3.2.5 ขั้นตอนการวิเคราะห์และสรุปผล

3.2.5.1 วิเคราะห์ลักษณะทั่วไปทางกายภาพของสาร CoSb ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเวลาแตกต่างกัน

3.2.5.2 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการสังเคราะห์ด้วยเวลาที่แตกต่างกัน

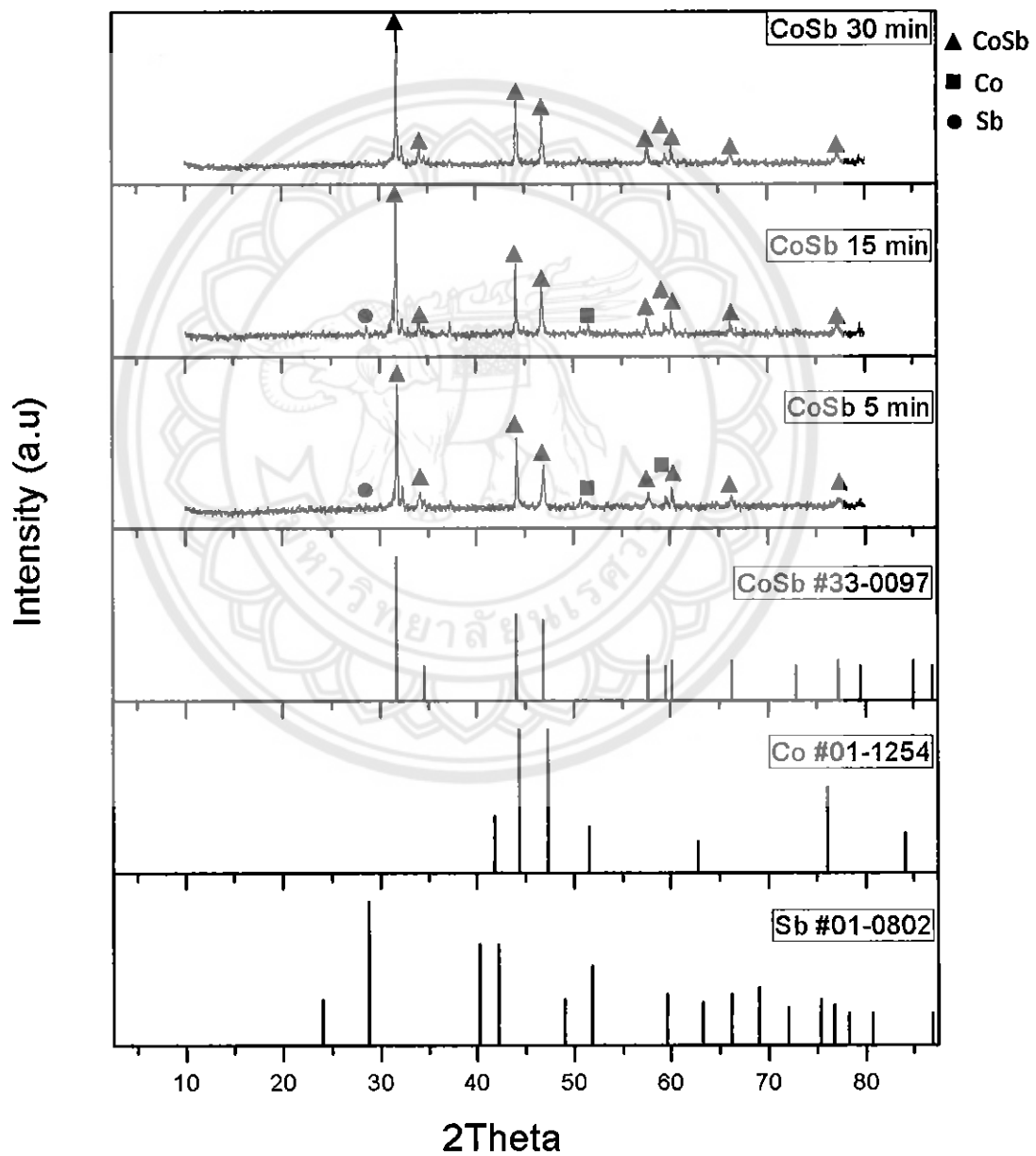
3.2.5.3 วิเคราะห์ความสัมพันธ์ของความยาวคลื่นกับค่าการดูดซับรังสี

3.2.5.4 สรุปผลการทดลอง

บทที่ 4

ผลการทดลอง

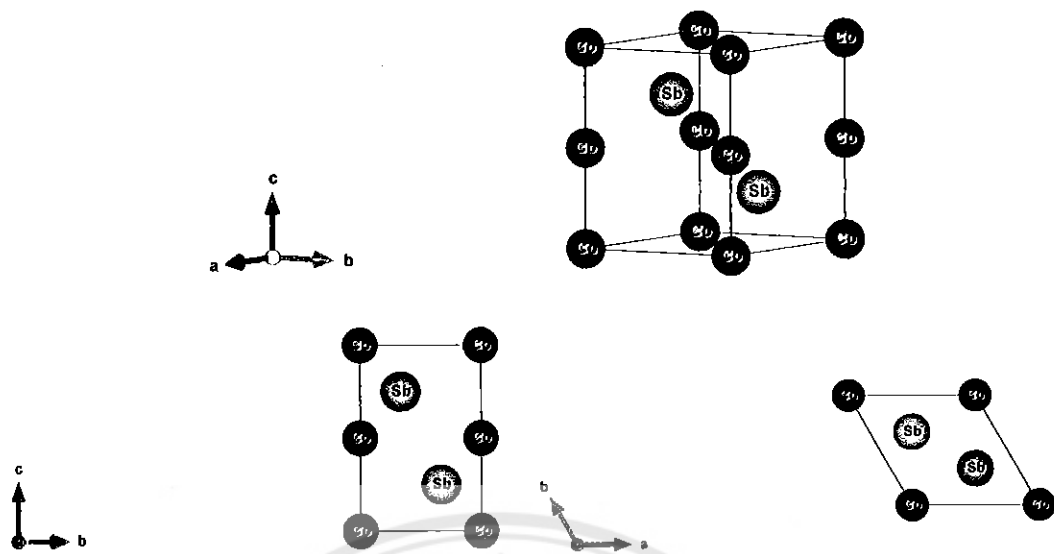
จากการสังเคราะห์สาร CoSb ด้วยเครื่องกำเนิดไมโครเวฟพลาสมา กำลัง 1,000 วัตต์ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5 , 15 และ 30 นาที ตามลำดับ จากนั้นนำสารที่ได้ไปทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) เพื่อวิเคราะห์เฟส ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD Patterns) ของสาร CoSb ที่สังเคราะห์ด้วยเวลา 5, 15 และ 30 นาที

จากรูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบ XRD ของสารประกอบ CoSb ที่สังเคราะห์ได้ พบว่าการสังเคราะห์ด้วยเวลา 5 นาที ยังคงตรวจพบฟีกที่เป็นเฟสของโคบอลต์ (Co) และเฟสแอนติไนด์อยู่ แสดงว่า เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5 นาที ยังไม่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดเป็นสารประกอบเฟสเดียวได้ทั้งหมด ในส่วนการสังเคราะห์สารประกอบ CoSb ด้วยเวลา 15 นาที ก็ยังตรวจพบฟีกที่เป็นทั้งเฟสโคบอลต์ (Co) และพลวงหรือแอนติโมนี (Sb) ปรากฏอยู่เช่นเดิม ยังไม่สามารถทำให้เกิดเป็นสารประกอบเฟสเดียวได้ ความเข้มฟีกของโคบอลต์และพลวง ของเวลาในการสังเคราะห์ 5 และ 15 นาที ในรูปที่ 4.1 นั้น มีความเข้มของฟีกในระดับต่ำมากเมื่อเทียบกับฟีกสารประกอบ CoSb ทำให้เมื่อผลการตรวจสอบอาจจะไม่สามารถตรวจพบได้อย่างชัดเจน เช่นในกรณีของฟีก Sb ที่หายไปเป็นเวลาการสังเคราะห์ 5 นาที แต่เมื่อเวลาในการสังเคราะห์สารประกอบ CoSb เพิ่มขึ้นเป็น 30 นาทีนั้น ผลการทดลองพบว่าเกิดสารประกอบ CoSb เพียงเฟสเดียวแล้ว และไม่สามารถทำการตรวจพบฟีกของโคบอลต์ และพลวงได้ จากนั้นนำผลการทดลองของทุกช่วงเวลาในการสังเคราะห์ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี Rietveld Analysis อีกครั้งหนึ่งด้วยโปรแกรม FullProf Suite [45] โดยจะนำข้อมูลการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากการทดลองที่ได้ ไปทำการเทียบกับข้อมูลพื้นฐานของสารประกอบ CoSb ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (Rhombohedral Crystal System) อยู่ใน Space Group ของ $P6_3/mmc$ และ Space Group Number เท่ากับ 194 ตามฐานข้อมูล JCPDS รหัส 33-0097

ในโปรแกรม FullProf Suite จะทำการจำลองฟีกที่ถูกสร้างขึ้นโดยอาศัยข้อมูลจากฐานข้อมูล และข้อมูลจากผล XRD ให้เกิดการซ้อนทับกันมากที่สุด โดยจะต้องมีค่า Chi-square (χ^2) อยู่ระหว่าง 1–9 หรือเข้าใกล้ 1 มากที่สุด ค่ายิ่งเข้าใกล้ 1 มากก็แสดงว่าการจำลองฟีกนั้นดี เกิดการซ้อนทับกันของฟีกจำลองกับฟีกจริงอย่างสมบูรณ์ สำหรับโครงสร้างผลึก CoSb ที่เป็นแบบรอมโบฮีดรัลมี Lattice Parameter $a=b \neq c$ และมีมุมระหว่างแกน $\alpha=\beta=90^\circ$ และ $\gamma=120^\circ$ เมื่อนำค่าเหล่านี้ใส่ลงในโปรแกรม FullProf Suite เพื่อช่วยวิเคราะห์ผล XRD ที่ได้จากการทดลอง ก็จะสามารถจำลองตำแหน่งการวางตัวของอะตอม Co และ Sb ในโครงผลึกได้ และยังหาค่า Lattice Parameter ของสารประกอบ CoSb ที่ทำการสังเคราะห์ขึ้นมาได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 และตารางที่ 4.1 ตามลำดับ



รูปที่ 4.2 โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรัลของ CoSb ที่ได้จากสังเคราะห์ได้ในเวลา 30 นาที

รูปที่ 4.2 เป็นตัวอย่างแสดงโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรัลของสารประกอบ CoSb ที่สังเคราะห์ขึ้นที่เวลา 30 นาที โดยการจำลองด้วยโปรแกรม Fullprof Suite ที่นำผล XRD จากการทดลอง มาคำนวณซ้ำ ๆ เพื่อให้ได้ค่าที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองจริงมากที่สุด จนกว่าค่า Chi-square (χ^2) จะมีค่าต่ำที่สุด โดยทั่วไปแล้วในทางสถิติค่า χ^2 เป็นค่าที่บอกลถึง การเปรียบเทียบข้อมูลที่อยู่ในรูปของความถี่หรือในรูปของสัดส่วนซึ่งไม่สามารถวัดค่าออกมาเป็นตัวเลขที่แน่นอน แต่สามารถจำแนกออกเป็นหมวดหมู่ได้ เช่น มากที่สุด มาก ปานกลาง น้อย น้อยที่สุด หรือดี-ไม่ดี [46] เป็นต้น

จากรูปที่ 4.2 พบว่าอะตอมของธาตุ Co จะอาศัยอยู่ที่มุมของโครงผลึก ส่วนอะตอมของธาตุ Sb อยู่ที่ $1/3$ ของแกน b และ $2/3$ ของแกน c และเมื่อทำการหาขนาดความยาวของแต่ละแกน ได้ค่าแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่า Lattice Parameter ที่สังเคราะห์ได้ กับ Lattice Parameter ค่ามาตรฐาน

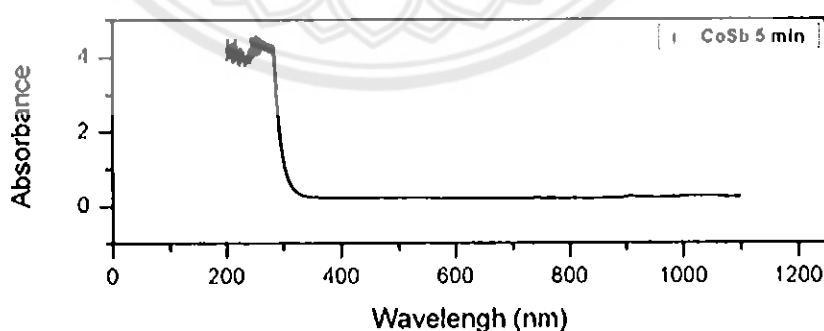
เวลาในการสังเคราะห์(นาที)	Chi-square (χ^2)	Lattice parameter	
		a=b (Å)	c (Å)
5	1.64	3.87766	5.18297
15	1.68	3.88513	5.18564
30	1.64	3.87472	5.17175
ค่ามาตรฐาน JCPDS รหัส 33-0097	-	3.896	5.175

จากขนาดของโครงผลึกในตารางที่ 4.1 พบว่า เมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าความยาวของแกน c มีแนวโน้มลดลง จนกระทั่งอยู่ที่ ค่า $5.17175 \text{ \AA}$ ที่ระยะเวลาสังเคราะห์ 30 นาที ใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน โดยเมื่อคิดเป็นร้อยละที่เข้าใกล้ค่ามาตรฐาน จะเหลืออีกเพียงร้อยละ 0.063 ในขณะที่ค่าความยาวของแกน a และ b ที่ระยะเวลาสังเคราะห์ 30 นาที จะมีค่าเหลืออีกร้อยละ 0.546 กว่าที่จะเข้าใกล้ค่ามาตรฐาน แสดงให้เห็นว่าค่า c มีความอ่อนไหวในการเปลี่ยนแปลงขนาดที่มากกว่า a และ b

จากผลที่ได้ค่า Lattice Parameter มีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานมากที่สุดที่ระยะเวลาสังเคราะห์ 30 นาที แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์มีผลต่อความเป็นเฟสเดียวของสารประกอบ CoSb เมื่อกำลังของไมโครเวฟมีค่าเท่ากัน

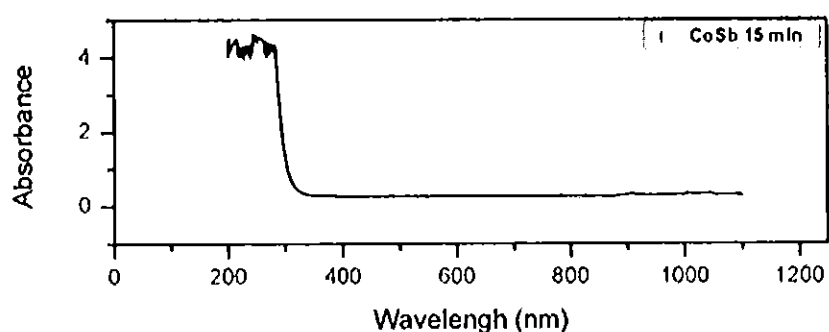
4.1 สมบัติทางแสงของ CoSb

การตรวจสอบสมบัติทางแสงของสารประกอบ CoSb ที่สังเคราะห์ได้ในทุกระยะเวลา จะทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV-Visible Spectrophotometer โดยทำการวัดในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 200-1100 นาโนเมตร เพื่อนำผลที่ได้ไปใช้ในการคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (Energy Band Gap, E_g) ต่อไป ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงของสารประกอบ CoSb แสดงในรูป 4.3 (ก-ค) จากรูปแสดงให้เห็นว่าในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 1,100 ลดลงมาถึง 350 นาโนเมตร สัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีแนวโน้มคงที่ เนื่องจากในช่วงนี้ไม่เกิดการดูดกลืนแสง แต่เมื่อมาถึงในช่วงความยาวคลื่น 350 ลดลงถึง 200 นาโนเมตร เป็นช่วงที่ค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงมีการเปลี่ยนแปลงมากที่สุดซึ่งจะนำค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงในช่วงนี้มาใช้ในการคำนวณหา Energy Band Gap

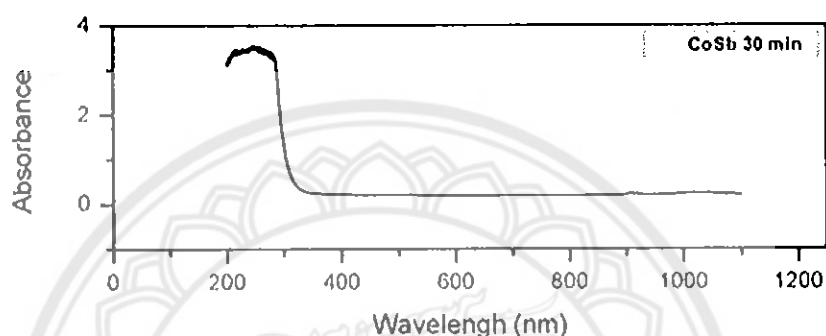


ก)

รูปที่ 4.3 ค่าดูดกลืนแสงของผงสารประกอบ CoSb ที่ได้จากการสังเคราะห์
ก) 5 นาที



ข)



ค)

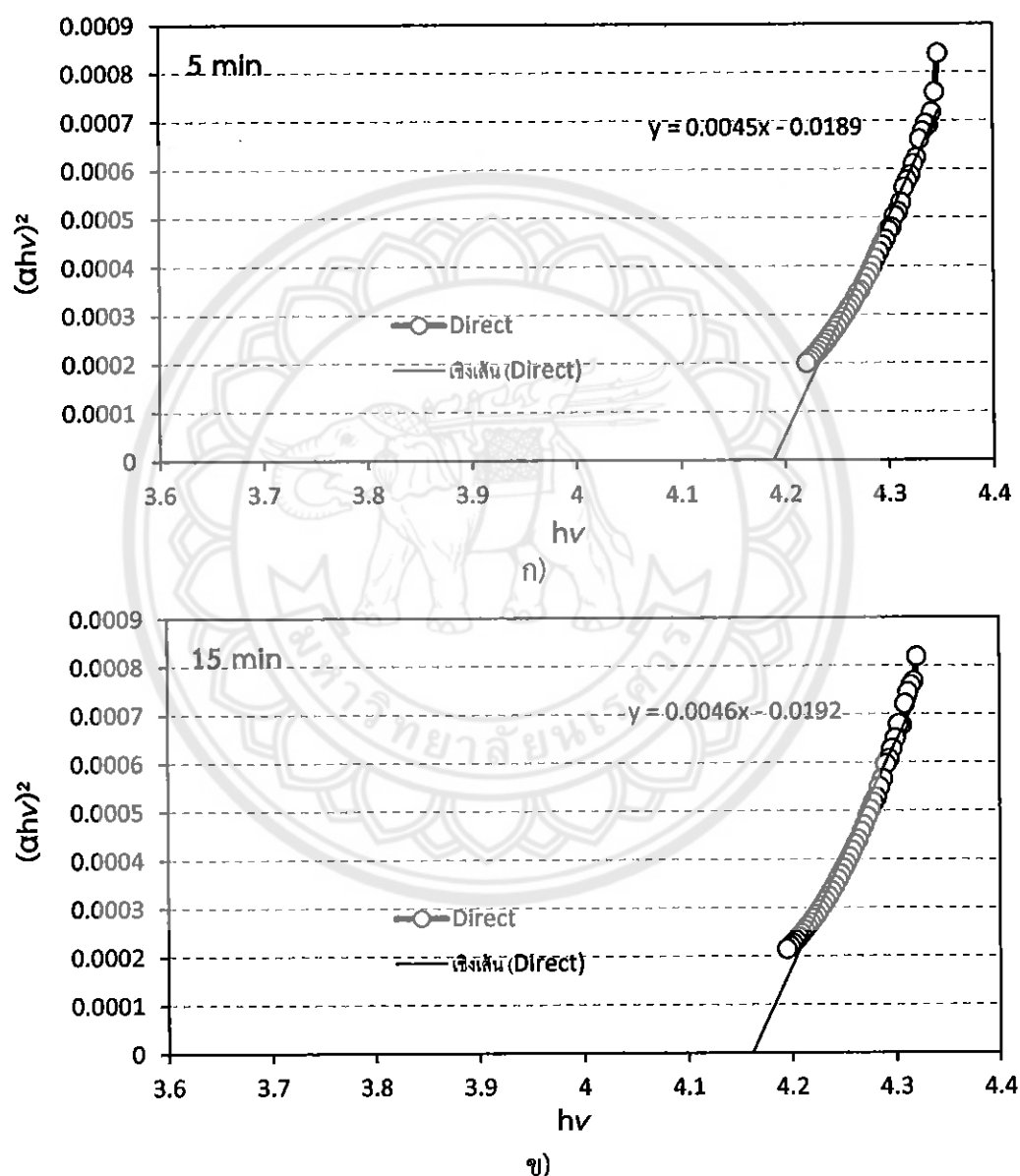
รูปที่ 4.3 (ต่อ) ค่าดูดกลืนแสงของผงสารประกอบ CoSb ที่ได้จากการสังเคราะห์

ข) 15 นาที

ค) 30 นาที ในช่วงความยาวคลื่น 200 – 1100 นาโนเมตร

เมื่อนำผลจากการทดสอบการดูดกลืนแสงทั้ง 3 เงื่อนไข คือเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 5 , 15 และ 30 นาที โดยในแต่ละเวลาในการสังเคราะห์จะทำการทดลองการดูดกลืนแสงทั้งหมด 3 ครั้ง เพื่อหาค่าเฉลี่ยของแถบช่องว่างพลังงาน สารประกอบแต่ละชนิดมีค่าแถบช่องว่างพลังงานที่แตกต่างกันไป ดังนั้นในการทดลองนี้จะทำการคำนวณค่าแถบช่องว่างพลังงานทั้ง 2 แบบ คือ แถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (Direct Energy Band Gap , $E_{g,dir}$) และแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect Energy Band Gap , $E_{g,ind}$) โดยจะทำการคำนวณตามสมการที่ 2.16 – 2.18 ในบทที่ 2 เพื่อที่จะหาแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (Direct Energy Band Gap , $E_{g,dir}$) และแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect Energy Band Gap , $E_{g,ind}$) ซึ่งจะถูกรวมด้วย 2 ช่วงพลังงานโฟตอนคือ พลังงานโฟตอนที่มีค่าสูงกับพลังงานโฟตอนที่มีค่าต่ำตามลำดับ โดยเมื่อพลังงานโฟตอนมีค่าสูงกว่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน E_g ค่าดูดกลืนแสงที่มีค่าเพิ่มขึ้นแบบเส้นตรงกับการเพิ่มขึ้นของพลังงานโฟตอน (สมการที่ 2.16) โดยมุมความชันของเส้นตรงนี้มีความเกี่ยวข้องกับการดูดกลืนพลังงานของประจุ (Charge) ที่มีการเคลื่อนที่จากตำแหน่งสถานะสูงสุดของแถบ Valence Band ไปยังตำแหน่งสถานะต่ำสุดของแถบการนำ (Conduction Band) แล้วนำค่าที่ได้จากการคำนวณมาสร้างกราฟได้ดังรูปที่ 4.4 (ก-ค) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $h\nu$ จะนำมาเพียงค่าที่เป็นช่วงความชันของ

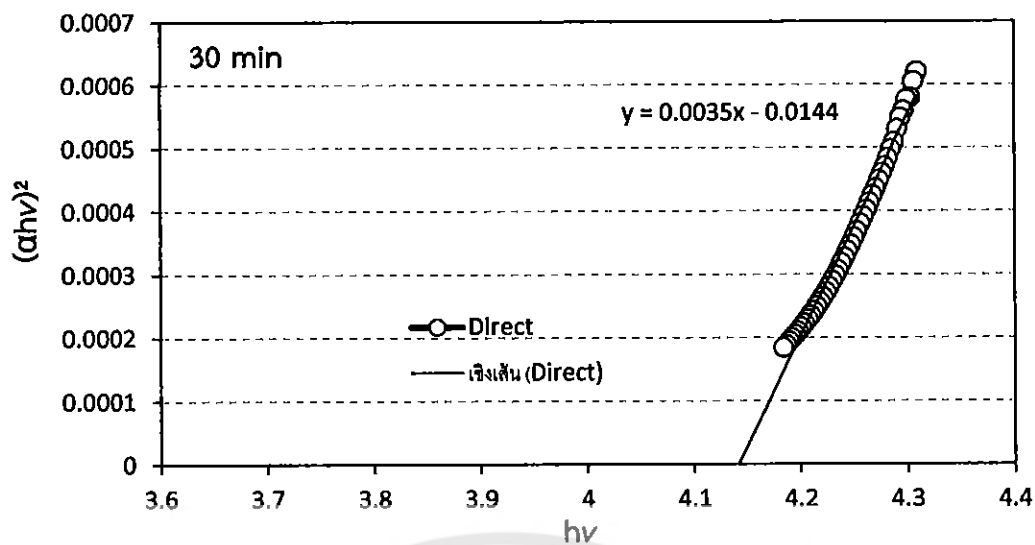
กราฟมา ซึ่งจะอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 285 - 295 นาโนเมตร มาทำการสร้างกราฟ จากนั้นทำการหาเส้นแนวโน้มเชิงเส้น (Linear Trend Line) ของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $h\nu$ และทำการ Extrapolation เส้นแนวโน้มไปยังตำแหน่งค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสงเท่ากับศูนย์ ($\alpha=0$) ให้ตัดกับแกน $h\nu$ ค่าที่เส้นตรงตัดแกน $h\nu$ นั้น คือค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง ($E_{g,dir}$) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ก) - ค)



รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก CoSb จากการสังเคราะห์

ก) 5 นาที

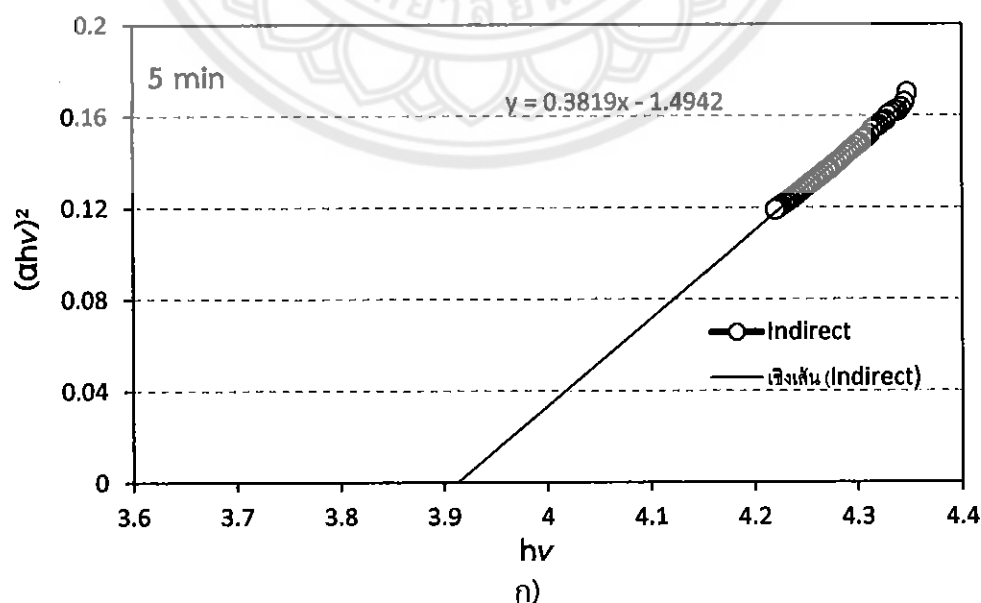
ข) 15 นาที



ค)

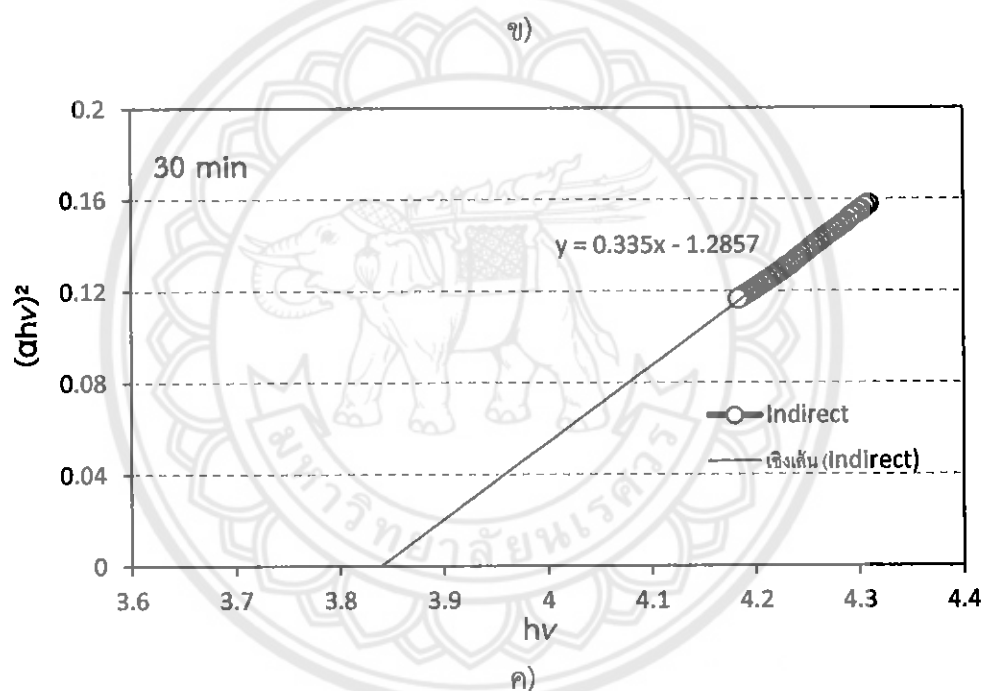
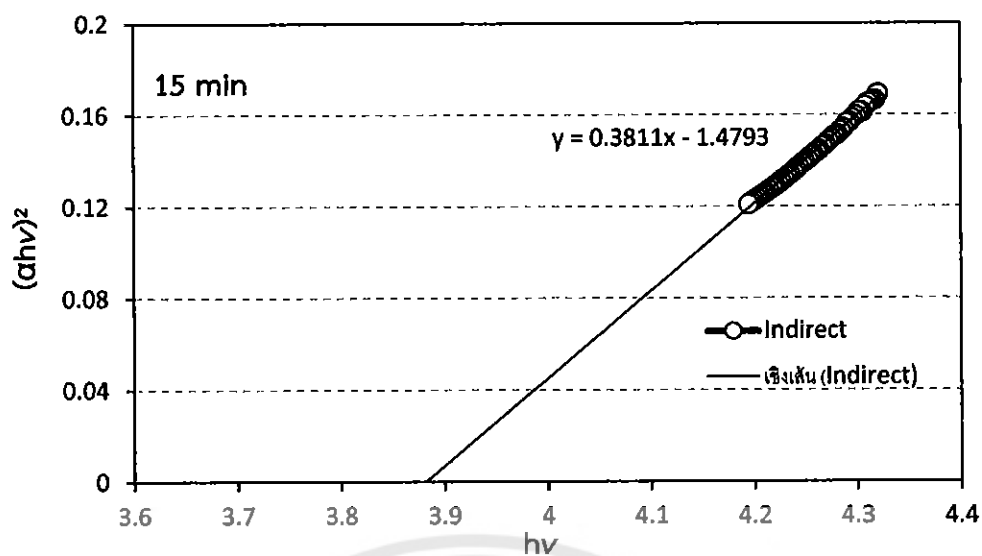
รูปที่ 4.4 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^2$ กับค่า (hv) ของผงผลึก CoSb จากการสังเคราะห์
ค) 30 นาที

ในส่วนของการหาค่าแถบพลังงานแบบไม่ตรงสามารถทำได้เช่นเดียวกันกับด้านบน แต่กราฟจะอยู่ในรูปความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ กับค่า hv ตามพื้นฐานการดูดกลืนแสงของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 (ก-ค) ค่าเฉลี่ยแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง และแบบไม่ตรง แสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ



ก)

รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ กับค่า (hv) ของผงผลึก CoSb จากการสังเคราะห์
ก) 5 นาที



รูปที่ 4.5 (ต่อ) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha hv)^{1/2}$ กับค่า $(h\nu)$ ของผงผลึก CoSb จากการ
สังเคราะห์
ข) 15 นาที
ค) 30 นาที

จากกราฟความสัมพันธ์รูปที่ 4.4 (ก-ค) และรูปที่ 4.5 (ก-ค) จะได้สมการเส้นตรงของการสั่นเคราะห์ในแต่ละเวลา ซึ่งจะนำไปคำนวณเพื่อหาค่าเฉลี่ยแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง และแบบไม่ตรง แสดงในตารางที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

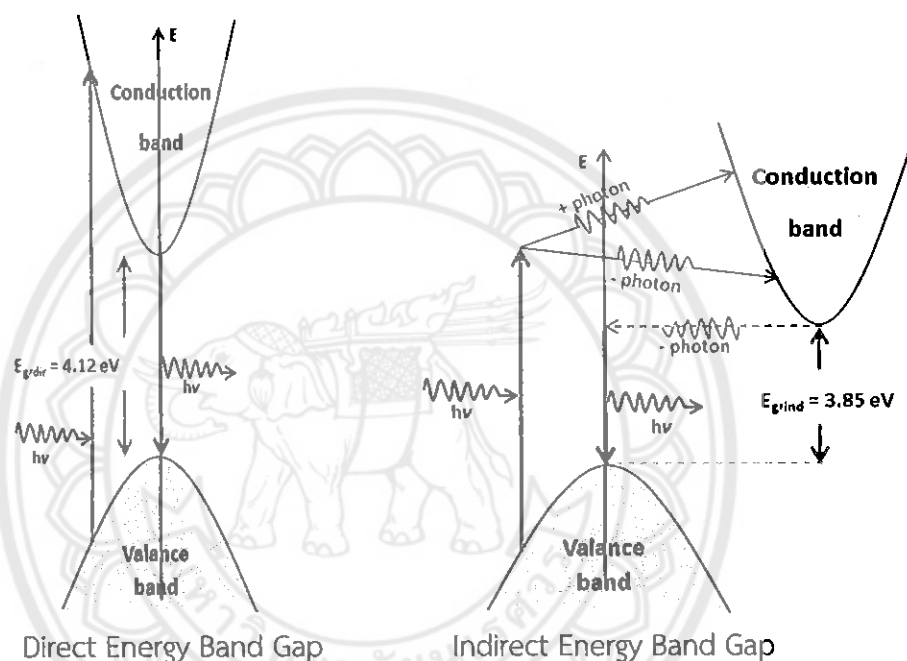
ตารางที่ 4.2 ค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง ($E_{g,dir}$) ของสารประกอบ CoSb

เวลาในการ สั่นเคราะห์ (นาที่)	ครั้งที่	ค่า Energy Band Gap (eV)	E_g เฉลี่ย (eV)
5	1	4.17	4.18
	2	4.16	
	3	4.20	
15	1	4.17	4.17
	2	4.16	
	3	4.18	
30	1	4.11	4.15
	2	4.15	
	3	4.19	

ตารางที่ 4.3 ค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง ($E_{g,ind}$) ของสารประกอบ CoSb

เวลาในการ สั่นเคราะห์ (นาที่)	ครั้งที่	ค่า Energy Band Gap (eV)	E_g เฉลี่ย (eV)
5	1	3.91	3.91
	2	3.92	
	3	3.91	
15	1	3.91	3.917
	2	3.91	
	3	3.93	
30	1	3.84	3.85
	2	3.84	
	3	3.86	

ค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรงเป็นแถบช่องว่างพลังงานที่มีแถบคอนดักชันตรงกับแถบเวเลนซ์ ทำให้เมื่อมีตัวกระตุ้นให้กับวัสดุ อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชันได้เลย ส่วนแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรงนั้นมีแถบคอนดักชันไม่ได้ตรงกับแถบเวเลนซ์ เมื่อมีตัวกระตุ้นให้กับวัสดุ อิเล็กตรอนไม่สามารถเคลื่อนที่จากแถบเวเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชันได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ดังนั้นอิเล็กตรอนจะกระโดดขึ้นไปสู่แถบคอนดักชันได้ก็ต่อเมื่ออิเล็กตรอนกระโดดขึ้นไปแล้วมีการช่วยเหลือจากโฟตอน โดยปรกติค่าแถบช่องว่างพลังงานของวัสดุกึ่งตัวนำจะอยู่ที่ 1-4 eV ถ้าหากวัสดุมีแถบช่องว่างพลังงานอยู่ในช่วงนี้ ก็สามารถบอกได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ



รูปที่ 4.6 แผนภาพจำลองการส่งผ่านพลังงานแบบตรงกับแบบไม่ตรงของวัสดุกึ่งนำ

ผลจากการคำนวณพบว่าสารประกอบ CoSb ที่ใช้เวลา 5 นาทีในการสังเคราะห์ มีค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (Direct Energy Band Gap, $E_{g,dir}$) เฉลี่ยเท่ากับ 4.25 eV ส่วนการสังเคราะห์ด้วยเวลา 15 นาที และ 30 นาที มีค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง เฉลี่ยเท่ากับ 4.14 eV และ 4.12 eV ตามลำดับ ส่วนค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect Energy Band Gap, $E_{g,ind}$) เฉลี่ยมีค่าเท่ากับ 3.91, 3.92 และ 3.85 eV ตามลำดับ จากค่า $E_{g,dir}$ และ $E_{g,ind}$ ทั้ง 3 ค่า จะเห็นได้ว่า ค่า $E_{g,dir}$ และ $E_{g,ind}$ มีแนวโน้มลดลงตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นถึงว่าสารประกอบ CoSb มีแนวโน้มที่จะมีพฤติกรรมเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มากขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลอง ทำการวิเคราะห์เฟส (Phase) พบว่าการสังเคราะห์สารประกอบ CoSb ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5 นาที และ 15 นาที ยังไม่สามารถสังเคราะห์ให้เกิดเป็นสารประกอบเฟสเดียวได้ทั้งหมด ส่วนที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 30 นาทีนั้นได้สารประกอบ CoSb เพียงเฟสเดียวแล้ว โดยมีค่า Lattice Parameter มีค่าใกล้เคียงกับมาตรฐานมากที่สุดคือ $a=b=3.87472 \text{ \AA}$ และ $c=5.17175 \text{ \AA}$

การวิเคราะห์สมบัติทางแสง พบว่าสารประกอบ Cosb ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 5 ,15 และ 30 นาที มีค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบตรง (Direct Energy and Gap) เฉลี่ยเท่ากับ 4.18, 4.17 และ 4.15 eV ตามลำดับ ส่วนค่าแถบช่องว่างพลังงานแบบไม่ตรง (Indirect Energy Band Gap) มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ 3.91, 3.92 และ 3.85 eV ตามลำดับ โดยค่า Energy Band Gap มีแนวโน้มลดลงตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่ม ซึ่งแสดงถึงสารประกอบ CoSb ที่สังเคราะห์ได้ มีแนวโน้มพฤติกรรมเป็นวัสดุกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มากขึ้นตามเวลาการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรที่จะทำการขึ้นรูปด้วยกระบวนการอัดร้อน (Hot-Pressing) ของสารประกอบ CoSb ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเวลา 30 นาที เพื่อนำมาทำการทดสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

เอกสารอ้างอิง

- [1] ผศ.ทัศวัลย์ คัมภีระพันธุ์. (2552). **วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก อีกหนึ่งพลังงานทางเลือกจีวและ
แจว**. สืบค้นเมื่อ 6 ตุลาคม 2558, จาก <http://webstaff.kmutt.ac.th/~ivorthip/TE/>
- [2] จรัส จีรวินิตย์. (2553). **หม้อไอน้ำบำบัดใช้งานในโรงงาน**. (2)
- [3] Rowe, D.M. (1999). **Thermoelectrics An Environmentally-friendly Source Of
Electrical Power**. (16), 1251-1256.
- [4] Thailand Synchrotron Light Research Institute (Public Organization).
Thermoelectrics. Retrieved October,3,2015, from <http://www.slri.or.th/>
- [5] Sakurada, S. (June 29, 2010). **Thermoelectrics Material And Thermoelectric
Device**. Retrieved October,3,2015, from <http://www.slri.or.th/>
- [6] Itsariwan, P. (April 2011). **Phase Identification Of Bi-Se-Te Thermoelectric
Material By Non-aqueous Method**. Retrieved October,3,2015, from
<http://www.slri.or.th/>
- [7] Rowe DW. (2006). **Thermoelectrics Handbook Macro to Nano**.Thermoelectrics
Handbook Macro to Nano. (Proquest File: CRC Press Tayloy& Francis Group)
- [8] สาธิต ปิยนลินมาศ. (2554). **เทอร์โมอิเล็กทริกส์ วัสดุผลิตไฟฟ้าจากความร้อนเหลือทิ้ง
อุตสาหกรรม**. Technology. (38), 52-55.
- [9] Terry, M. (2011). **Thermoelectric Materials, Phenomena, and Application: A Bird's
Eye View**. MRS Bulletin. (31), 188-198.
- [10] Jing-Feng Li. (2010). **NPG Asia Mater**. 2(4), 152.
- [11] Kanatzidis, MG. **The Best Thermoelectric Materials**. Retrieved October,5,2015,
from <http://chemgroups.northwestern.edu/kanatzidis/greatthermo.html>
- [12] Snyder, GJ. (2008). **Complex thermoelectric materials**. Nature Materials. (7), 105-
114.
- [13] Slack, Glen A. (1995). **New materials and performance Limits for Thermoelectric
Cooling**. CRC Handbook of Thermoelectric. 407-440.
- [14] Dresselhaus, MS. (2007). **New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric
Materials**. Anvanced Materials. (19), 1043-1053.
- [15] Heremans, J. (2007). **Nanometer-Scale Thermoelectric Materials**. Springer
Handbook Of Nanotecnology. 345-374.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [16] โครงการกรรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า. สืบค้นเมื่อ 6 ตุลาคม 2558 จาก www.peltier-info.com/photos
- [17] Yuri Bunimovich. (2008). Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature* **451**. (3), 168-171.
- [18] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. เตาอบไมโครเวฟ. สืบค้นเมื่อ 4 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/เตาอบไมโครเวฟ>
- [19] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. (2013). ไมโครเวฟ. สืบค้นเมื่อ 4 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/ไมโครเวฟ>
- [20] Jerrold Bushberg. (2011). Graphic courtesy of Jerrold Bushberg. Reproduced with permission from The Essential Physics of Medical Imaging. *Scientific American*. (3).
- [21] สายสนม ประดิษฐ์ดวง. (2543). ประดิษฐ์ดวง. การให้ความร้อนด้วยพลังงานไมโครเวฟและการฉายรังสีอาหาร. ใน *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหารพิมพ์ครั้งที่ 3* (หน้า 173-195). กรุงเทพมหานคร: ภาควิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีการอาหาร คณะอุตสาหกรรมเกษตร มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [22] Paul Singh, R. (2001). Microwave Heating. *Introduction to Food Engineering*. 3, 306-331.
- [23] รังสีจากเตาไมโครเวฟ. สืบค้นเมื่อ 4 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://www.nst.or.th/article/article494/article49401.html>
- [24] Stalam. (2013). Electromagnetic waves. Retrieved October, 21, 2015, from <http://www.stalam.it/en/technologies/radio-frequency-and-micro-waves.html>
- [25] วิชาการคอม. (2552). ฟิสิกส์และเทคโนโลยีของการอบแห้งด้วยคลื่นไมโครเวฟ. สืบค้นเมื่อ 2 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://www.vcharkarn.com/varticle/38525>
- [26] Vollhardt, K. P.C. (2007). *Organic Chemistry*. (Proquest File: W. H. Freeman)
- [27] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. พลาสมา. สืบค้นเมื่อ 2 พฤศจิกายน 2558, จาก [http://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา_\(สถานะของสาร\)](http://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา_(สถานะของสาร))
- [28] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. สถานะ(สสาร). สืบค้นเมื่อ 2 พฤศจิกายน 2558, จาก [https://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา\(สถานะของสาร\)](https://th.wikipedia.org/wiki/พลาสมา(สถานะของสาร))

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [29] วิกีพีเดียสารานุกรมเสรี. (2556) ชนิดของพลาสมาที่เกิดขึ้นจริงในระบบจักรวาลและโลกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่น. สืบค้นเมื่อ 4 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://th.wikipedia.org/wiki/ชนิดของพลาสมาที่เกิดขึ้นจริงในระบบจักรวาลและโลกที่มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิและความหนาแน่น>
- [30] Byrappa, K. (2007). Prog Growth Charact Mater. 117-166.
- [31] กลุ่มงานรังสีวิทยา สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ. ความรู้ทั่วไปทางรังสี. สืบค้นเมื่อ 4 พฤศจิกายน 2558, จาก http://www.reocities.com/j_phasuk2000/4childrenRoom/cobalt_60.html
- [32] my firstbrain. (2014). ตารางธาตุ. สืบค้นเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2558, จาก http://www.myfirstbrain.com/student7_2_4.aspx
- [33] ชัยวัฒน์ เจนวาณิชย์. หนังสือสารานุกรมธาตุ. สืบค้นเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2558, จาก <https://web.ku.ac.th/schoolnet/snet5/topic2/periodic1.html>
- [34] วิกีพีเดียสารานุกรมเสรี. (2558). ธาตุพลวง. สืบค้นเมื่อ 20 พฤศจิกายน 2558, จาก <https://th.wikipedia.org/wiki/พลวง>
- [35] ประพงษ์ คล้ายสุบรรณ. แสงซินโครตรอนกับงานวิจัยทางโบราณคดี. สืบค้นเมื่อ 21 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://www.slri.or.th/>
- [36] ภัทราวุธ มนต์วิเศษ. (2553). X-Ray Diffractometry. สืบค้นเมื่อ 21 พฤศจิกายน 2558, จาก <http://www.science.kmitl.ac.th/links/tools/index.php?page=tools>
- [37] เกียรติพงษ์ ได้การ. (2557). X-Ray DiffractometryXRD. สืบค้นเมื่อ 12 ตุลาคม 2558, จาก <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/x-ray-analysis-instrument-menu/item/87-เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์-xrd.html>
- [38] Tsunekawa, S. (2001). Blue shift in ultraviolet absorption spectra of monodisperse CeO₂-nanoparticles. 87(3), 1381-1321.
- [39] Department of chemistry, university of Washington. Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrophotometer. Retrieved October, 27, 2015, from <https://depts.washington.edu/chem/facilserv/instrumentation/Cary5000.html>
- [40] C.A. figuredo. (2014). Synthesis and thermoelectric properties of Sb_{0.20}CoSb_{2.80} skutterudite. (598), 266-271.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [41] D.B. Dreisinger. (1996). A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*. (43), 187-205.
- [42] Chitroub, M. (2009). Thermoelectric properties of semi-conducting compound CoSb₃ doped with Pd and Te. *Journal of Alloys and Compounds*. (467), 31-34.
- [43] Jianying Dong. (2015). Structure and thermoelectric properties of Se- and Se/Te-doped CoSb₃ skutterudites synthesized by high-pressure technique. *Journal of Alloys and Compounds*. (647), 295-302.
- [44] วิจัยการสังเคราะห์ซิงก์แอนติโมนายด์. สืบค้นเมื่อ 18 พฤศจิกายน 2558, จาก http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2556/mat40356ss_ch3.pdf
- [45] The FullProf Team. (2006). *FullProf Suite*. Retrieved Decembber,22,2015, from <https://www.ill.eu/sites/fullprof/>
- [46] พินันท์ คงคาเพชร. (2554). สถิตินันพาราเมตริก. (1), 4-5.



ภาคผนวก ก

อุปกรณ์และขั้นตอนการดำเนินงาน

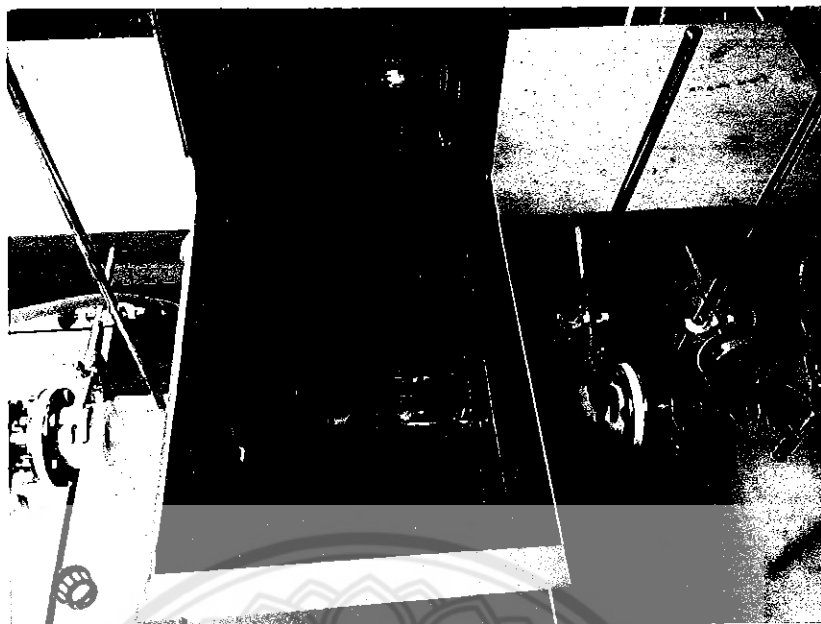
มหาวิทยาลัยพระนคร



รูปที่ ก.1 Cobalt Powder



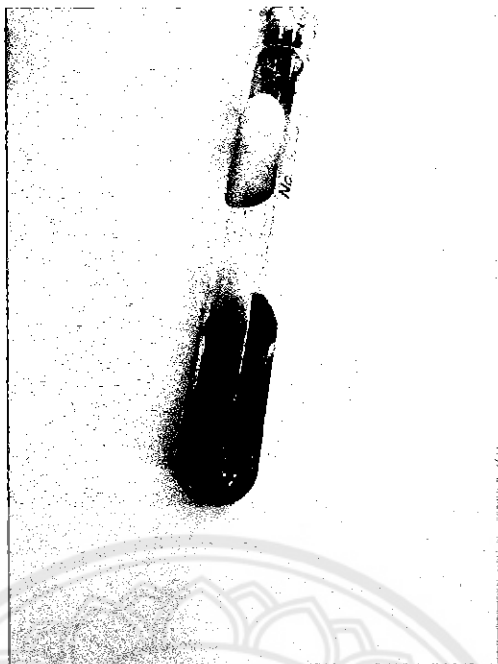
รูปที่ ก.2 Antimony Powder



รูปที่ ก.3 เครื่องไมโครเวฟเหนี่ยวนำพลาสมา



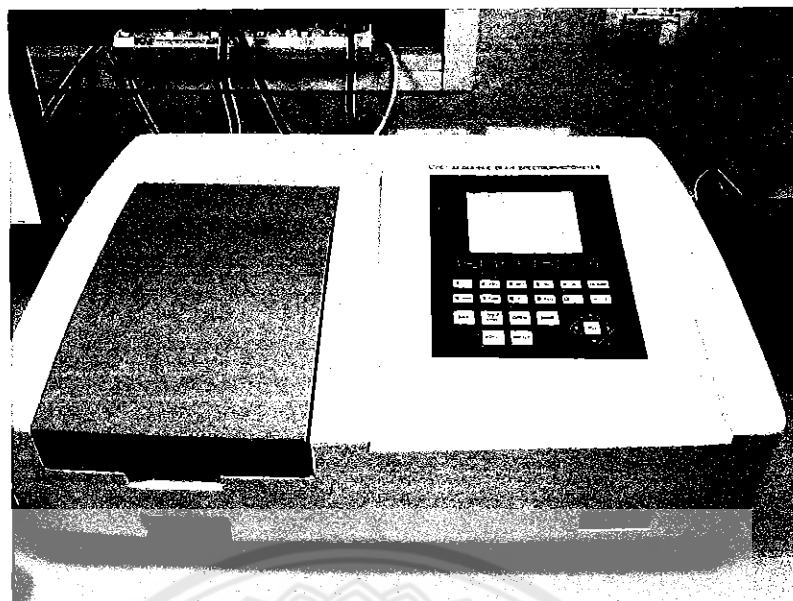
รูปที่ ก.4 สังกะสีโคบอลต์แอนติโมนด์ด้วยเครื่องไมโครเวฟเหนี่ยวนำพลาสมา



รูปที่ ก.5 ลักษณะผงโคบอลต์แอนติโมนีหลังทำการสังเคราะห์



รูปที่ ก.6 ทำการบดผงโคบอลต์แอนติโมนีหลังทำการสังเคราะห์



รูปที่ ก.7 เครื่อง UV – Visible Spectrometer



รูปที่ ก.8 เตรียมสารเพื่อทำการตรวจสอบการดูดกลืนแสงด้วยเครื่อง UV – Visible Spectrometer

ประวัติผู้ดำเนินงาน



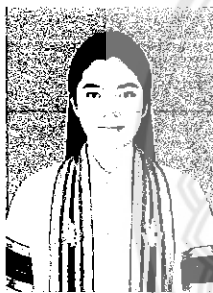
ชื่อ นายยศพล ตีสุภาพ

ภูมิลำเนา 161 หมู่ 13 ต.คลองกระจัง อ.ศรีเทพ จ.เพชรบูรณ์

ประวัติการศึกษา

- จบชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนเมืองศรีเทพ
- ปัจจุบันกำลังศึกษาชั้นปีที่ 4 คณะวิศวกรรมศาสตร์
ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม สาขาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail : yosaun@hotmail.com



ชื่อ นางสาวประภาสิริ ไช้แก้ว

ภูมิลำเนา 493 หมู่ 6 ต.แม่กา อ.เมือง จ.พะเยา

ประวัติการศึกษา

- จบชั้นมัธยมศึกษาจากโรงเรียนพะเยาพิทยาคม
- ปัจจุบันกำลังศึกษาชั้นปีที่ 4 คณะวิศวกรรมศาสตร์
ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม สาขาวิศวกรรมวัสดุ
มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail : prapasiri.m@hotmail.com