



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การสังเคราะห์และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ
 InSiTe_3 ที่ถูกเจือด้วยฟอสฟอรัส

Synthesis and thermoelectric properties of
 InSiTe_3 doped with phosphorous

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช สุริวงษ์

เมษายน 2561

สัญญาเลขที่ MRG5980044

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 ที่ถูกเจือด้วย
ฟอสฟอรัส

Synthesis and thermoelectric properties of InSiTe_3 doped
with phosphorous

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธวัช สุริวงษ์

สังกัด

วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

คำนำ

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของโครงการวิจัย “การสังเคราะห์และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 ที่ถูกเจือด้วยฟอสฟอรัส” โดยได้รับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ตามโครงการความร่วมมือระหว่างสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ) กับสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) เนื่องจากโครงสร้างของผลึกของ InSiTe_3 มีลักษณะเป็นชั้นๆ (layered structure) ทำให้แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นยึดกันด้วยแรงอย่างอ่อน ที่เรียกว่า “แรงแวนเดอร์วาลส์” (van der Waals force) ซึ่งส่งผลให้มีค่าสภาพนำความร้อนแบบแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) มีค่าต่ำ ซึ่งในปัจจุบันถือเป็นแนวทางหนึ่งในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มุ่งเน้นไปที่การลดค่าสภาพการนำความร้อนแบบแลตทิซ อีกทั้งงานวิจัยในปัจจุบันยังไม่มีรายงานผลการวิจัยด้านคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์และศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 รวมถึงมีการเจือฟอสฟอรัสลงไปใน InSiTe_3 (P-doped InSiTe_3) ตามอัตราส่วนทางเคมีดังนี้ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, \text{ and } 0.1$) โดยผลงานวิจัยได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 สามารถเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกเมื่อมีการเจือฟอสฟอรัสลงไปได้ว่า InSiTe_3 สามารถใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี

โครงการวิจัยนี้ มีการเผยแพร่ผลงานวิจัยเพื่อแลกเปลี่ยนเรียนรู้เรื่องการวิจัยด้านการสังเคราะห์วัสดุ และวิธีการตรวจวัดและวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยมีการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติที่อยู่ในฐานข้อมูล Science Citation Index (SCI) ของ Web of Science และมีค่า impact factor จำนวน 1 เรื่อง ซึ่งผลการดำเนินงานในส่วนต่างๆ ถูกนำเสนอในรายงานฉบับนี้

ในการนี้ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ) สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว) ที่ให้ทุนอุดหนุนการวิจัยสำหรับโครงการวิจัยนี้ตลอดจนสิ้นโครงการ ขอขอบคุณเป็นอย่างสูงสำหรับ ศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.สมชาย ทองเต็ม จากภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ นักวิจัยที่ปรึกษา ที่ให้คำแนะนำและแนวทางการทำงานวิจัย รวมถึงการตรวจสอบความถูกต้องของต้นฉบับบทความวิจัย นอกจากนี้คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ Associate Professor Dr. Ken Kurosaki, Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan ที่กรุณาให้ใช้เครื่องมือ/อุปกรณ์ต่างๆ สำหรับการวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก สุดท้ายผู้วิจัยขอขอบคุณเป็นอย่างสูงสำหรับวิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ให้สถานที่ทำการวิจัย และทุนอุดหนุนในการเสนอผลงานวิจัย รายงานฉบับนี้ไม่อาจเกิดขึ้นได้หากปราศจากการสนับสนุนในครั้งนี้

ผู้วิจัย

เมษายน 2561

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) : การสังเคราะห์และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 ที่ถูกเจือด้วยฟอสฟอรัส

(ภาษาอังกฤษ) : Synthesis and thermoelectric properties of InSiTe_3 doped with phosphorous

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (TE materials) เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงผ่านปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)” ในทางตรงกันข้ามก็สามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าให้เป็นความร้อนและความเย็นได้โดยตรงเช่นเดียวกันผ่านปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)” โดยปรากฏการณ์ทั้งสองมีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่หรือการถ่ายโอนของพาหะที่มีประจุ (charge carriers) และปรากฏการณ์ทั้งสองนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น แผ่นเทอร์โมอิเล็กทริกหรือเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบไปด้วยวัสดุ 2 ชนิดคือ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีและเอ็น โดยประสิทธิภาพของแผ่นเทอร์โมอิเล็กทริกแปรผันตามสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (TE properties) ของวัสดุตัวกลางที่ใช้และอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างด้านทั้ง 2 ข้างของแผ่นเทอร์โมอิเล็กทริก (temperature gradient) ในปัจจุบันมีการศึกษา วิจัยและพัฒนาให้วัสดุชนิดนี้สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วยการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีคุณสมบัติที่ดี คือมีค่า dimensionless figure of merit (ZT) ที่สูง โดยการปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของวัสดุ เช่น มีสมบัติสภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficients) ที่มีค่าสูง ค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) ภายในวัสดุที่ต่ำ เป็นต้น อย่างไรก็ตามสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุหนึ่งๆ มักเกิดขึ้นไม่พร้อมกันและมีความขัดแย้งกัน (conflicting properties) จึงต้องทำการหาจุดที่เหมาะสมที่สุดของทุกสมบัติในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้ได้ค่า ZT สูงที่สุด วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีจำหน่ายทั่วไปในเชิงพาณิชย์มีค่า ZT ต่ำกว่า 1 และมีประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าประมาณ 4-5% ในหลายปีที่ผ่านมาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหลายชนิดถูกค้นพบและมีการพัฒนาจนมีค่า ZT ที่สูงขึ้น รวมถึงมีการหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดใหม่ๆ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ตามความเหมาะสมของอุณหภูมิการใช้งาน ภายใต้แนวความคิดในการพัฒนาและเทคโนโลยีในปัจจุบัน ส่งผลให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบางชนิดมีค่า ZT สูงมากกว่า 1.8 ซึ่งถูกคาดหวังว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าประมาณ 15-20% กลุ่มวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีศักยภาพสูงได้แก่ 1) กลุ่มโครงสร้างไอโซทรอปิก (isotropic structure) เช่น PbTe , PbSe , PbS , SnTe , $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$ และ SiGe 2) กลุ่มโครงสร้างแอนไอโซทรอปิก (anisotropic structure) $\text{Bi/Sb}_2\text{Te}_3$, In_4Se_3 , SnSe , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และ BiCuSeO 3) กลุ่มโครงสร้างที่มีการเปลี่ยนเฟส (structure with phase transition) เช่น IVA-VIA: GeTe และ SnSe , IB₂-VIA: Cu_2Se , Cu_2S และ Ag_2Se , IB-VA-VIA₂: AgBiSe_2 4) กลุ่มโครงสร้าง pseudo-cubic เช่น IB-III_A-VIA₂: CuGaTe_2 และ GulnTe_2 5) กลุ่มโครงสร้าง superionic ได้แก่ Zn_4Sb_3 , Cu_2Se , Cu_2S , AgBiSe_2 6) กลุ่มโครงสร้าง

ที่มีสภาพซ้อนสถานะของแถบพลังงานสูง (structures with high band degeneracy) ได้แก่ Half-Heusler และ 7) กลุ่มโครงสร้างที่มีสภาพนำความร้อนต่ำ (structures with low lattice thermal conductivity) ได้แก่ Skutterudites, Stannites, Zintl phases และ Clathrates เป็นต้น งานวิจัยในปัจจุบันได้แบ่งออกเป็น 2 แนวทางในการค้นหาและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก แนวทางที่แรกคือการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบนพื้นฐานแนวความคิด “Phonon glass electron crystal (PGEC)” แสดงถึงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสภาพการนำความร้อนต่ำ “phonon glass” และมีความเป็นผลึกสูงเพื่อมีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง “electron crystal” ถือว่าเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษและแตกต่างจากวัสดุที่มีตามธรรมชาติ สำหรับแนวทางที่สอง คือการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดระดับนาโนเมตร (nanostructured TE materials) ซึ่งสามารถเพิ่มค่า ZT ด้วยสัณฐานวิทยาของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในระดับนาโนเมตรหรือมีโครงสร้างขนาดนาโนเมตร (เพิ่มการสภาพนำไฟฟ้าและลดสภาพนำความร้อนด้วยการกระเจิงโฟนอน)

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่า วัสดุที่มีโครงสร้างภายในเป็นชั้นๆ (intrinsically layered structure) มีผลให้ค่าสภาพนำความร้อนแบบแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ต่ำลง ยกตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งชนิดพี (n-type) และเอ็น (n-type) ที่ดี และมีการใช้งานเชิงพาณิชย์ในช่วงของอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้วัสดุกลุ่ม layered oxychalcogenides ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OCuSe}$, BiOCuTe , $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, BiCuSeO และ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$) และกลุ่ม layered tellurides เช่น $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Mn-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Fe-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ถูกพิจารณาและคาดหวังว่าสามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีเนื่องจากมีค่า κ_{lat} ที่ต่ำ สำหรับสารประกอบ AlSiTe_3 , ScSiTe_3 และ CrSiTe_3 พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบชั้นๆ เช่นเดียวกัน รวมถึงสารประกอบ Indium silicon telluride (InSiTe_3) เป็นสารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม $M(\text{Si or Ge})\text{-Te}$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล และ space group แบบ $P-3$ หรือ $P3$ อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบเอกสารงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการรายงานผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของ InSiTe_3 ค่อนข้างน้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งยังไม่มีรายงานผลสมบัติทางไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกมากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยการเจือธาตุเพื่อปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์สารประกอบ InSiTe_3 ด้วยปฏิกิริยาโดยตรงตามอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นในเตาเผาที่อุณหภูมิสูง รวมถึงการพัฒนาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกบนแนวทางของ PGEC โดยการเจือฟอสฟอรัสในสารประกอบ InSiTe_3 (P-doped InSiTe_3) โดยคาดหวังว่าฟอสฟอรัสจะสามารถเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของซิลิกอน (Si sites) ภายในโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 มีการวิเคราะห์และตรวจวัดคุณลักษณะเฉพาะของเฟส (phase) สัณฐานวิทยา (morphology) ส่วนประกอบทางเคมี (chemical compositions) และคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสภาพการนำความร้อน) ของชิ้นงาน InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 ที่ถูกขึ้นรูป (bulk materials) ด้วยวิธีการอัดร้อน (hot-pressing)

2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.1 สังเคราะห์สารประกอบ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 ด้วยปฏิกิริยาโดยตรง ตามอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นในหลอดควอตซ์ (quartz tube) ที่ปิดผนึกที่อุณหภูมิสูง
- 1.2 ทำการวิเคราะห์และตรวจวัดคุณลักษณะเฉพาะของเฟส (phase) สัณฐานวิทยา (morphology) และส่วนประกอบทางเคมี (chemical compositions) ของ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3
- 1.3 ทำการตรวจวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสภาพการนำความร้อน) ของ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดร้อน (hot-pressing)

3. ระเบียบวิธีวิจัย

- 1.1 ทำการศึกษารวบรวมข้อมูล ข้อดี/ข้อเสีย ของวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาโดยตรงของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิสูง และพัฒนา ปรับปรุงการสังเคราะห์เพื่อประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาโดยตรงของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)
- 1.2 เตรียมสารตั้งต้นที่เกี่ยวข้องกับการเตรียม $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ดังนี้ Si chunks, In_2Te_3 chunks, P chunks และ Te chunks
- 1.3 นำสารตั้งต้นมาผสมตามอัตราส่วนโดยโมลและใส่ในหลอดควอตซ์ (quartz tube) หลังจากนั้นทำการดูดอากาศให้ภายในหลอดเป็นสุญญากาศและทำการปิดผนึกด้วยไฟร้อน (touch)
- 1.4 นำหลอดควอตซ์ที่บรรจุสารตั้งต้นมาทำการสังเคราะห์ในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 1173 K เป็นเวลา 3 วัน และ quenching ให้เย็นอย่างรวดเร็วด้วยน้ำเย็น ภายใต้เงื่อนไขต่างๆ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) ที่บริสุทธิ์
- 1.5 นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาทำการบดให้เป็นผงละเอียดและวิเคราะห์ผลด้วยเทคนิค XRD
- 1.6 นำตัวอย่างที่เป็นผงละเอียดไปขึ้นรูปเป็นแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 mm ยาว 12 mm ด้วยแม่พิมพ์แกรไฟต์ ด้วยเครื่องอัดร้อน (hot-pressing) ทำการอัดภายใต้แรงดัน 45 MPa และอุณหภูมิการอัด 823 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะแวดล้อมของแก๊สอาร์กอนที่ไหลเข้าไปในห้องอัดร้อนอย่างต่อเนื่อง เพื่อป้องกันการเกิดออกไซด์ของสารตัวอย่าง หลังจากนั้นปล่อยให้เย็นภายใต้สภาวะแวดล้อมการไหลของแก๊สอาร์กอนจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง
- 1.7 ทำการวัดขนาดที่ได้จากการอัดร้อนเพื่อนำไปคำนวณหาความหนาแน่นของตัวอย่างชิ้นงาน และเปรียบเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีหรือกับค่ามาตรฐานเพื่อคำนวณหาค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density)
- 1.8 ทำการวิเคราะห์เฟส (phase) สัณฐานวิทยา (morphology) และส่วนประกอบทางเคมี (chemical compositions) ด้วยเครื่อง XRD, SEM, SEM-EDX และอื่นๆ
- 1.9 ทำการตรวจวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น สัมประสิทธิ์ซีเบค, สภาพต้านทานไฟฟ้า และสภาพนำความร้อนในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 450°C ด้วยเครื่อง ZEM 1, Thermal-constantan Analyzer และอื่นๆ
- 1.10 ทำการคำนวณค่า Dimensionless figure of merit (ZT)

1.11 วิเคราะห์และสรุปผลการทดลอง

สถานที่ทำการทดลอง วิจัย และเก็บข้อมูล

- วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนครสวรรค์
- ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- Division of Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan

4. ผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมวัสดุ P-doped indium tellurosilicate ($\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$) เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาโดยตรงของสารตั้งต้น (Si chunks, In_2Te_3 chunks, Te chunks, and P chunks) ที่อุณหภูมิ 1173 K เป็นเวลา 3 วัน ผลจากการวิเคราะห์รูปแบบ XRD พบว่าทุกตัวอย่างแสดงเฟสของ InSiTe_3 และการเจือฟอสฟอรัสถึง 10% ไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 อย่างไรก็ตามตัวอย่างที่ไม่มีการเจือฟอสฟอรัสพบว่ามีเฟส Si_2Te_3 เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์อยู่ในปริมาณเล็กน้อย ผลจากการวิเคราะห์ SEM-EDX mapping แสดงให้เห็นว่าชิ้นงาน InSiTe_3 มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีรูพรุนและรอยแตกร้าว นอกจากนี้การกระจายตัวทางเคมีเป็น $\text{In}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{Te}_{3.0}$ ผลการทดลองด้านคุณสมบัติเทอร์โม-อิเล็กทริกที่ทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 723 K พบว่า ทุกตัวอย่างของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) เป็นลบ แสดงว่าตัวอย่างทั้งหมดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n -type TE materials) การเจือฟอสฟอรัสในปริมาณที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) สูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) สูงขึ้น แต่ไม่ผลน้อยต่อค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) ตามที่วัสดุ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ มีโครงสร้างภายในเป็นชั้นๆ (intrinsically layered structure) ทำให้ค่าสภาพการนำความร้อนของทุกตัวอย่างมีค่าต่ำ จากผลการทดลอง วัสดุ $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ มีค่า dimensionless figure of merit (ZT) สูงที่สุดเท่ากับ 0.14 ที่อุณหภูมิ 723 K แสดงให้เห็นว่าการเจือฟอสฟอรัสลงไปในตำแหน่งของซิลิกอนบางส่วนในวัสดุ InSiTe_3 ส่งผลให้เพิ่มค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) และมีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ ดังนั้น วัสดุ InSiTe_3 สามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี

5. การใช้ประโยชน์จากงานวิจัยและการเผยแพร่ผลงานวิจัย

5.1 การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการ

- 1) **Tawat Suriwong**, Ken Kurosaki and Somchai Thongtem, "Improvement of thermoelectric properties of InSiTe_3 with heavily phosphorus doping" TRF-OHEC Annual Congress 2018 (TOAC 2018), The Regent Cha-Am Beach Resort, Cha-am, Phetchaburi, Thailand, 10-12 January 2018.

5.2 การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการในระดับนานาชาติ

- 1) **Tawat Suriwong**, Ken Kurosaki and Somchai Thongtem, "Thermoelectric properties of phosphorus-doped indium tellurosilicate: InSiTe_3 ". *Journal of Alloys and Compounds*, 735 (2018), 75-80.

บทคัดย่อ

Project Code : MRG5980044

(รหัสโครงการ)

Project Title: Synthesis and thermoelectric properties of InSiTe_3 doped with phosphorous

(ชื่อโครงการ) การสังเคราะห์และสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 ที่ถูกเจือด้วยฟอสฟอรัส

Investigator : Assistant Professor Dr. Tawat Suriwong,

School of Renewable Energy Technology, Naresuan University

(ชื่อนักวิจัย) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ทวัช สุริวงษ์

วิทยาลัยพลังงานทดแทน มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail Address : tawats@nu.ac.th

Project Period : 2 May 2016 – 1 May 2018

(ระยะเวลาโครงการ) 2 พฤษภาคม พ.ศ. 2559 – 1 พฤษภาคม พ.ศ. 2561

Keywords : InSiTe_3 ; tellurosilicate; thermoelectric; Seebeck coefficient; electrical resistivity; thermal conductivity

(คำหลัก) InSiTe_3 ; เทลลูโรซิลิเกต; เทอร์โมอิเล็กทริก; สัมประสิทธิ์ซีเบค; สภาพต้านทานไฟฟ้า; สภาพการนำความร้อน

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมวัสดุ indium tellurosilicate (InSiTe_3) ทั้งที่มีการเจือและไม่มีการเจือด้วยฟอสฟอรัส โดยฟอสฟอรัส (P) ถูกเลือกเป็นธาตุเจือแบบอิเล็กตรอน (electron dopant) ใน InSiTe_3 โดยมีอัตราส่วนผสมดังนี้ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่างถูกทำการตรวจวัดในช่วงอุณหภูมิ $323 - 723$ K ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือฟอสฟอรัส มีผลให้ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) สูงขึ้น จากผลนี้ส่งผลให้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง ในขณะที่มีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อค่าสภาพนำความร้อน ค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) มีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือฟอสฟอรัส โดยตัวอย่าง $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ มีค่า ZT สูงที่สุดเท่ากับ 0.14 ที่อุณหภูมิ 723 K ดังนั้น InSiTe_3 มีสมบัติทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี

Abstract

Polycrystalline samples of undoped and doped indium tellurosilicate: InSiTe_3 were synthesized and their thermoelectric (TE) properties were investigated in the temperature range from 323 to 723 K. Phosphorus (P) was selected as an electron dopant, i.e., the starting compositions were set as $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1). The P doping increases the carrier concentration, which leads to decrease in both the electrical resistivity (ρ) and the Seebeck coefficient (S), while has little effect on the thermal conductivity (κ). As the results, the figure of merit $ZT = S^2 \rho^{-1} \kappa^{-1} T$ increases with increasing the P content. The maximum ZT value is 0.14 at 723 K, obtained for $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$. The present results suggest that InSiTe_3 can be a good TE material.

สารบัญ

บทที่		หน้า
	คำนำ	ก
	บทสรุปสำหรับผู้บริหาร (Executive Summary)	ข
	บทคัดย่อ	ช
	Abstract	ซ
1	บทนำ	1
	1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
	1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
	1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย	3
2	เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
	2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	4
	2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)	4
	2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)	5
	2.1.3 Dimensionless figure of merit (ZT)	7
	2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)	9
	2.2 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	9
	2.3 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี	14
	2.4 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)	15
	2.5 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency)	18
	2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างภายในเป็นชั้น (intrinsically layered structure)	20
	2.7 Indium tellurosilicate (InSiTe ₃)	26
3	วิธีดำเนินการวิจัย	27
	3.1 การสังเคราะห์ P-doped InSiTe ₃	27
	3.1.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์	27
	3.1.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์	27

สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3.2 การเตรียมชิ้นงาน InSiTe_3 สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	28
3.2.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์	28
3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)	29
3.3 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์	32
3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)	32
3.3.2 การวิเคราะห์รูปแบบ XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	34
3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)	37
3.3.4 การวัดค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ULVAC ZEM-1	39
3.3.5 การวัดสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer	40
3.3.6 การวิเคราะห์ความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้าและสภาพคล่องตัวพาหะ	42
4 ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง	45
4.1 การวิเคราะห์เฟสของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)	45
4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของชิ้นงาน InSiTe_3	48
4.3 การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก	49
5 บทสรุป	55
สรุปผลการทดลอง	55
บรรณานุกรม	56
ภาคผนวก	62
ก รูปแบบ XRD ของเฟสต่างๆ จากฐานข้อมูล JCPDS-ICDD	63
ข Crystallographic Information File	79
ค ตัวอย่างผลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	86
ง การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ/ชาติ	91
จ การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ	93
ฉ ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่ได้รับ	99

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 รูปแบบของ building block slab ที่พบใน layered oxychalcogenides	21
2.2 สภาพนำความร้อนและค่า ZT ของวัสดุกลุ่ม layered oxychalcogenides	22
4.1 ค่า Lattice parameters (a , b , และ c) และความหนาแน่น (d) ของชิ้นงาน (bulk densities) $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1)	48
4.2 ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall coefficient, R_H) ค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า (Hall carrier concentration, n_H) และสภาพคล่องตัวพาหะ (Hall mobility, μ_H) ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ที่อุณหภูมิห้อง	50
4.3 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ InSiTe_3 ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	51
4.4 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	52
4.5 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.96}\text{P}_{0.04}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	52
4.6 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	53
4.7 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_e) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	53

สารบัญรูป

ภาพ	หน้า
2.1 (ก) วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของความสัมพันธ์ความต่างศักย์ซีเบค (ข) ความต่างศักย์ วงจรเปิดของความต่างศักย์ซีเบค	5
2.2 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า	5
2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลเทียร์	6
2.4 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน	7
2.5 (ก) ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบผลิตกระแสไฟฟ้า และ (ข) แบบทำ ความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน	7
2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ	8
2.7 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โม- อิเล็ก ทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบัน (ก) ชนิดเอ็น (n-type) และ (ข) ชนิดพี (p-type)	9
2.8 ความสัมพันธ์การพัฒนาค่า ZT ให้มีค่าสูงที่สุดกับค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า และชนิดของวัสดุ	10
2.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง K_{lat} กับอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	12
2.10 ความสัมพันธ์ของการลดลงของค่า K_{lat} กับค่า ZT และ K ตามการแปรเปลี่ยนความ หนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า	14
2.11 ตัวอย่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน	15
2.12 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุที่ สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า	15
2.13 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า	16
2.14 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า	17
2.15 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า	17
2.16 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำทำความเย็นและปั๊มความ ร้อน	18
2.17 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการการทำความเย็นและปั๊มความ ร้อน	18
2.18 (ก) การหาค่า COP และค่า COP เปรียบเทียบกับระบบทำความเย็นแบบอัดไอ (ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และ ความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT	19
2.19 โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 โดยอะตอมสีน้ำเงินแสดงตำแหน่งของธาตุ Bi และสีชมพู แสดงตำแหน่งของ Te ในโครงสร้างผลึก	20
2.20 โครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะโครงสร้างของผลึกเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z แต่ละ ชั้นมี 5 อะตอม และพันธะของแต่ละชั้นเป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์	21
2.21 ลักษณะของ layered oxychalcogenides ที่ประกอบกันของ building block slab	22

สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพ	หน้า
2.22 (a) สภาพนำความร้อน และ (b) ค่า ZT ของ $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	22
2.23 (a) สภาพนำไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (c) สภาพนำความร้อน และ (d) ค่า ZT ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของ Sn-doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$	23
2.24 (a) สมบัติทางไฟฟ้า และ (b) สมบัติทางความร้อน รวมถึงค่า ZT ของ oxytelluride $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$	24
2.25 แอนไอโซทรอปิกของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{Cr}_{1.94}\text{Ge}_2\text{Te}_6$	24
2.26 (a) แถบพลังงาน และ (b) ค่า ZT ของ Mn-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$	25
2.27 (a) power factor และ (b) สภาพนำความร้อนของ layered tellurides AMTe_3 (A = In และ Cr; M = Ge และ Si)	26
2.28 รูปแบบ XRD ของ InSiTe_3 ตาม space group (a) P-3 และ (b) P3 สำหรับ JCPDS nos. 47-1452 และ 01-079-1365 ตามลำดับ	26
3.1 การเตรียมสารตั้งต้นในหลอดควอตซ์ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาโดยตรงในเตาเผา	28
3.2 ตัวอย่างแม่พิมพ์แกรไฟต์ (graphite die) ขนาดต่างๆ	28
3.3 เครื่องอัดร้อน (hot pressing)	29
3.4 ไดอะแกรมการประกอบแม่พิมพ์แกรไฟต์เพื่อขึ้นรูปชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1)	29
3.5 ไดอะแกรมขณะเผาผนึกผงละเอียดให้เป็นชิ้นงานที่มีลักษณะทรงกระบอก	30
3.6 ไดอะแกรมการนำชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์แกรไฟต์	30
3.7 ชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ที่ได้จากการอัดร้อน	31
3.8 ไดอะแกรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)	32
3.9 (a) XRD holder และ (b) เครื่อง XRD รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker	33
3.10 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement	34
3.11 หน้าต่างโปรแกรม Fullprof	37
3.12 ส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	38
3.13 Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL ที่มีการติดตั้งชุด Energy Dispersive Spectrometry (EDS)	38
3.14 ไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 สำหรับใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคภายใต้บรรยากาศของก๊าซฮีเลียม	39
3.15 เครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ULVAC ZEM-1 บริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น (Yamanaka Lab, Osaka university, Japan)	40

สารบัญรูป (ต่อ)

ภาพ	หน้า
3.16 ไตอะแกรมส่วนประกอบของเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น (Yamanaka Lab, Osaka university, Japan)	41
3.17 การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) และการตรวจวัดด้วยวิธี Van der Pauw method	42
3.18 (a) ภาพการติดตั้งหัวโพรบทั้ง 4 มุม บนชิ้นงาน และ (b) ตัวอย่างจริงของหัวโพรบทั้ง 4 มุมที่เป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกสำหรับวิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์	43
3.19 เครื่องมือวิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect measurement) ของ Toyo Resitest 8300, Japan	44
4.1 โครงสร้างผลึกของ InSiTe_3	45
4.2 รูปแบบ XRD ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่ได้จากการอัดร้อน	46
4.3 รูปแบบ XRD ที่ได้จากการทำ Rietveld refinement ผ่านโปรแกรม FullProf	47
4.4 รูป SEM และ EDX mapping ของตัวอย่างชิ้นงาน InSiTe_3	49
4.5 สมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (a) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) (b) สภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) และ (c) power factor ($S^2\rho^{-1}$)	50
4.6 สภาพนำความร้อน และ (b) สภาพนำความร้อนแลตทิซของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	51
4.7 Dimensionless figure of merit (ZT) ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ	54

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ความมั่นคงและยั่งยืนด้านพลังงานในศตวรรษที่ 21 ถือเป็นเรื่องที่สำคัญ เนื่องจากประชากรของโลกเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้มีความจำเป็นในการใช้พลังงานสูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานจากฟอสซิล โดยพบว่ากระบวนการผลิตพลังงานเพื่อมาใช้ประโยชน์ในกิจกรรมต่างๆ นั้น มีการปลดปล่อยพลังงานงานเกินกว่า 60% ในรูปของความร้อนเหลือทิ้ง (waste heat) [1,2] วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (TE materials) เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรงผ่านปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)” ในทางตรงกันข้ามก็สามารถเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าให้เป็นความร้อนและความเย็นได้โดยตรงเช่นเดียวกันผ่านปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)” โดยปรากฏการณ์ทั้งสองมีความสัมพันธ์กับการเคลื่อนที่หรือการถ่ายโอนของพาหะที่มีประจุ (charge carriers) และปรากฏการณ์ทั้งสองนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น [3-5] แผ่นเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิดคือ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีและเอ็น โดยประสิทธิภาพของแผ่นเทอร์โมอิเล็กทริกแปรผันตามสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (TE properties) ของวัสดุตัวกลางที่ใช้และอุณหภูมิที่แตกต่างกันระหว่างด้านทั้ง 2 ข้างของแผ่นเทอร์โมอิเล็กทริก (temperature gradient) ในปัจจุบันมีการศึกษา วิจัยและพัฒนาให้วัสดุชนิดนี้ให้สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นด้วยการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีคุณสมบัติที่ดี คือมีค่า dimensionless figure of merit (ZT) ที่สูง โดยการปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของวัสดุ เช่น มีสมบัติสภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficients) ที่มีค่าสูง ค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) ภายในวัสดุที่ต่ำ เป็นต้น อย่างไรก็ตามสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุหลายๆ มักเกิดขึ้นไม่พร้อมกันและมีความขัดแย้งกัน (conflicting properties) จึงต้องทำการหาจุดที่เหมาะสมที่สุดของทุกสมบัติในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้ได้ค่า ZT สูงที่สุด [5,6] วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีจำหน่ายทั่วไปในเชิงพาณิชย์มีค่า ZT ต่ำกว่า 1 และมีประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าประมาณ 4-5% ในหลายปีที่ผ่านมาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหลายชนิดถูกค้นพบและมีการพัฒนาจนมีค่า ZT ที่สูงขึ้น รวมถึงมีการหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดใหม่ๆ เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ตามความเหมาะสมของอุณหภูมิการใช้งาน [3,5-9] ภายใต้แนวความคิดในการพัฒนาและเทคโนโลยีในปัจจุบันส่งผลให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบางชนิดมีค่า ZT สูงมากกว่า 1.8 ซึ่งถูกคาดหวังว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าประมาณ 15-20% [2,6] กลุ่มวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีศักยภาพสูงได้แก่ 1) กลุ่มโครงสร้างไอโซ-ทรอปิก (isotropic structure) เช่น PbTe, PbSe, PbS, SnTe, Mg₂Si-Mg₂Sn และ SiGe 2) กลุ่มโครงสร้างแอนไอโซทรอปิก (anisotropic structure) Bi/Sb₂Te₃, In₄Se₃, SnSe, Ca₃Co₄O₉ และ BiCuSeO 3) กลุ่มโครงสร้างที่มีการเปลี่ยนเฟส (structure with phase transition) เช่น IVA-VIA: GeTe [10,11] และ SnSe [12], IB₂-VIA: Cu₂Se [13,14], Cu₂S [15] และ Ag₂Se [16], IB-VA-VIA₂: AgBiSe₂ [17-19] 4) กลุ่มโครงสร้าง pseudo-cubic เช่น IB-III_A-VIA₂: CuGaTe₂ [20,21] และ GdInTe₂ [22] 5) กลุ่มโครงสร้าง superionic ได้แก่ Zn₄Sb₃ [23-25], Cu₂Se [13,14], Cu₂S [15], AgBiSe₂ [17-19] 6) กลุ่มโครงสร้างที่มีสภาพซ้อนสถานะของแถบพลังงานสูง (structures with high band degeneracy) ได้แก่ Half-Heusler [26-28] และ 7) กลุ่มโครงสร้างที่มีสภาพนำความร้อนต่ำ (structures with low lattice thermal conductivity) ได้แก่ Skutterudites

[29,30], Stannites [31,32], Zintl phases [33,34] และ Clathrates [35,36] เป็นต้น งานวิจัยในปัจจุบันได้แบ่งออกเป็น 2 แนวทางในการค้นหาและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก แนวทางที่แรก คือการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบนพื้นฐานแนวความคิด “Phonon glass electron crystal (PGEC)” แสดงถึงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสภาพการนำความร้อนต่ำ “phonon glass” และมีความเป็นผลึกสูงเพื่อมีสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง “electron crystal” ถือว่าเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษและแตกต่างจากวัสดุที่มีตามธรรมชาติ [3,5,37,38] สำหรับแนวทางที่สอง คือการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดระดับนาโนเมตร (nanostructured TE materials) ซึ่งสามารถเพิ่มค่า ZT ด้วยสัณฐานวิทยาของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในระดับนาโนเมตรหรือมีโครงสร้างขนาดนาโนเมตร (เพิ่มการสภาพนำไฟฟ้าและลดสภาพนำความร้อนด้วยการกระเจิงโฟนอน) [1,4,7,9,37-39]

ปัจจุบันเป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่า วัสดุที่มีโครงสร้างภายในเป็นชั้นๆ (intrinsically layered structure) มีผลให้ค่าสภาพนำความร้อนแบบแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ต่ำลง [40-42] ยกตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งชนิดพี (n-type) และเอ็น (n-type) ที่ดี และมีการใช้งานเชิงพาณิชย์ในช่วงของอุณหภูมิห้อง นอกจากนี้วัสดุกลุ่ม layered oxychalcogenides ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OCuSe}$, BiOCuTe , $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, BiCuSeO และ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$) [43-46] และกลุ่ม layered tellurides เช่น $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Mn-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Fe-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [42,47,48] ถูกพิจารณาและคาดหวังว่าสามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีเนื่องจากมีค่า κ_{lat} ที่ต่ำสำหรับสารประกอบ AlSiTe_3 , ScSiTe_3 และ CrSiTe_3 พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบชั้นๆ เช่นเดียวกัน [49] รวมถึงสารประกอบ Indium silicon telluride (InSiTe_3) เป็นสารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม $M(\text{Si or Ge})\text{-Te}$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล และ space group แบบ $P-3$ หรือ $P3$ อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบเอกสารงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการรายงานผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของ InSiTe_3 ค่อนข้างน้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งยังไม่มีรายงานผลสมบัติทางไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกมากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยการเจือธาตุเพื่อปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์สารประกอบ InSiTe_3 ด้วยปฏิกิริยาโดยตรงตามอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นในเตาเผาที่อุณหภูมิสูง รวมถึงการพัฒนาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกบนแนวทางของ PGEC โดยการเจือฟอสฟอรัสในสารประกอบ InSiTe_3 (P-doped InSiTe_3) โดยคาดหวังว่าฟอสฟอรัสจะสามารถเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของซิลิกอน (Si sites) ภายในโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 มีการวิเคราะห์และตรวจวัดคุณลักษณะเฉพาะของเฟส (phase) สัณฐานวิทยา (morphology) ส่วนประกอบทางเคมี (chemical compositions) และคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสภาพการนำความร้อน) ของชิ้นงาน InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 ที่ถูกขึ้นรูป (bulk materials) ด้วยวิธีการอัดร้อน (hot-pressing)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 สังเคราะห์สารประกอบ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 ด้วยปฏิกิริยาโดยตรง ตามอัตราส่วนส่วนผสมของสารตั้งต้นในหลอดควอตซ์ (quartz tube) ที่ปิดผนึกที่อุณหภูมิสูง
- 1.2.2 ทำการวิเคราะห์และตรวจวัดคุณลักษณะเฉพาะของเฟส (phase) สัณฐานวิทยา (morphology) และส่วนประกอบทางเคมี (chemical compositions) ของ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3

- 1.2.3 ทำการตรวจวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก (ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าสภาพการนำความร้อน) ของ InSiTe_3 และ P-doped InSiTe_3 ที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธีการอัดร้อน (hot-pressing)

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ทำการสังเคราะห์วัสดุ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) จากสารตั้งต้น Si chunks, In_2Te_3 chunks, P chunks และ Te chunks แบบปฏิกิริยาโดยตรงของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิสูง
- 1.3.2 ทำการตรวจวัดคุณลักษณะของเฟสและสัณฐานวิทยาของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1)
- 1.3.3 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ในช่วงอุณหภูมิ 323-723 K

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการวิจัย

- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์และมีความรู้ความเข้าใจในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเป็นชั้น เช่น $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) จากสารตั้งต้นจากสารตั้งต้น Si chunk, In_2Te_3 chunk, Phosphorus tablet, Te powder แบบปฏิกิริยาโดยตรงของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิสูง
- 1.4.2 ได้องค์ความรู้ด้านสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ InSiTe_3 ซึ่งยังไม่เคยมีรายงานผลการวิจัยมาก่อน อีกทั้งแนวทางการพัฒนาคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกโดยการเจือด้วยฟอสฟอรัส เพื่อนำไปสู่การต่อยอดองค์ความรู้ด้านการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป
- 1.4.3 มีการเผยแพร่ผ่านการตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติอยู่ในฐานข้อมูล Science Citation Index (SCI) ของ Web of Science และมีค่า impact factor

บทที่ 2

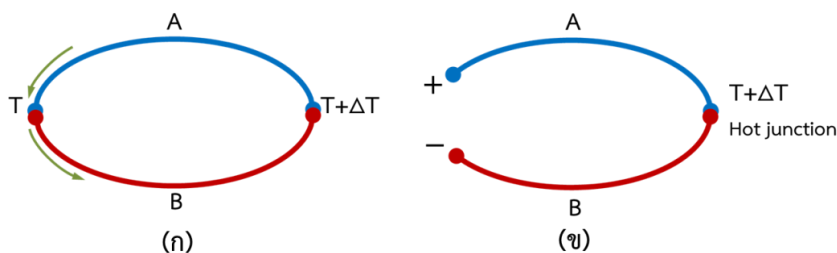
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials: TE) เป็นวัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าได้อย่างมีประสิทธิภาพ ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) หรือสามารถผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นได้ โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module) ผ่านปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกอันหนึ่งที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง โดยความร้อนที่ใช้สามารถใช้ความร้อนเหลือทิ้ง (waste heat) จากกระบวนการต่างๆ ได้ ซึ่งขบวนการผันไฟฟ้าจากความร้อนนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้น ไม่ก่อมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่คาดว่าจะใช้ในอนาคตอันใกล้นี้ มีการทำงานที่เงียบเนื่องจากไม่มีอุปกรณ์ส่วนใดเคลื่อนที่ระหว่างการทำงาน ยิ่งกว่านั้นยังเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สะอาดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยการใช้สิ่งประดิษฐ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปราศจากมลพิษ อีกด้านหนึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถทำความเย็น (Refrigeration) และปั๊มความร้อน (Heat pump) ได้โดยไม่ทำลายธรรมชาติ เพราะไม่มีการใช้สารทำความเย็น ดังนั้น สามารถนำมาผลิตตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริกหรือตู้เย็นพกพา มาประกอบเข้ากับระบบระบายความร้อนสำหรับซีพียูคอมพิวเตอร์ และเครื่องปรับอากาศขนาดเล็กเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น นอกจากการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกด้านความเย็นแล้วยังมีการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านการผลิตความร้อนด้วยเช่นกัน ตัวอย่างเช่นเครื่องฟักไข่ (Egg incubator) และเครื่องทำน้ำอุ่น เป็นต้น เห็นได้ว่าข้อดีของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกคือ น้ำหนักเบา มีขนาดเล็ก และทำงานเงียบเพราะไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนไหวตลอดการทำงาน

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ. 1821 โทมัส โจแฮนส์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบว่า “เมื่อให้ความร้อนหรือมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของวัสดุตัวนำสองชนิด แล้วทำให้เกิดไฟฟ้าไหลในวงจรปิด” ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค” (Seebeck effect) [50] แสดงดังรูปที่ 2.1 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับความสัมพันธ์ของความต่างศักย์ซีเบค ซึ่งเป็นหลักการพื้นฐานสำหรับการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า ปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมันถูกทำให้เปลี่ยนแปลงตามผลต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสอง (A และ B) โดยที่ปลายรอยต่อคือที่ วัสดุตัวนำ A และวัสดุตัวนำ B มีอุณหภูมิแตกต่างกันมาก ก็ส่งผลให้มีปริมาณการไหลของกระแสไฟฟ้าในวงจรมากขึ้นตามไปด้วย อันเนื่องมาจากความแตกต่างของอุณหภูมิที่รอยต่อนั้นทำให้พาหะอิสระหรือประจุ (free carrier) บริเวณปลายด้านร้อน (hot junction) มีพลังงานจลน์สูงขึ้นและมากกว่ารอยต่อด้านเย็น (col junction) ทำให้เกิดการแพร่หรือเคลื่อนที่ไปทางรอยต่อด้านเย็น จนถึงจุดอิ่มตัวจุดหนึ่งของพาหะอิสระแล้วทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force: e.m.f) ซึ่งมีทิศการไหลตรงข้ามกับการไหลของพาหะอิสระ ถ้าเปิดปลายจากรอยต่อด้านหนึ่งออกดังรูปที่ 2.1 (ข) ส่งผลให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่ปลายด้านเปิด เรียกความต่างศักย์วงจรเปิดหรือแรงเคลื่อนไฟฟ้านี้ว่า “ความต่างศักย์ซีเบค” (Seebeck voltage)



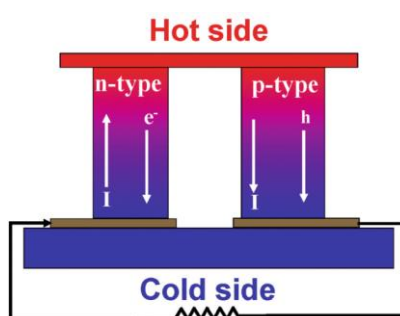
รูปที่ 2.1 (ก) วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของความสัมพันธ์ความต่างศักย์ซีเบค (ข) ความต่างศักย์วงจรเปิดของความต่างศักย์ซีเบค [50]

สมการปรากฏการณ์ซีเบคสามารถเขียนในรูปของความต่างศักย์และความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ตามสมการที่ 2.1

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

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

วัสดุตัวนำหรือโลหะตัวนำที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ ($S \neq 0$) แสดงว่าวัสดุนั้นมีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าได้ทั้งบวกและลบตามคุณสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น วัสดุที่มีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นลบ แต่ถ้าวัสดุมีสมบัติเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวก รูปที่ 2.2 แสดงการใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์ซีเบคผ่านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อน (thermoelectric power generation) จากเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)

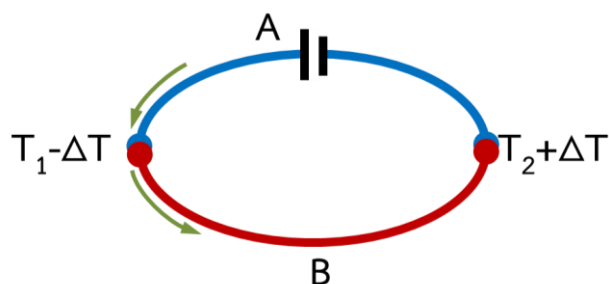


รูปที่ 2.2 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับผลิตกระแสไฟฟ้า [7]

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

หลังจากที่ โทมัส โจแฮนส์ ซีเบค ได้ค้นพบปรากฏการณ์ซีเบค ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ยีน เพลเทียร์ ชาร์เลส อะธานเนส (Jean Charle Athanase Peltier) ได้ค้นพบว่า “เมื่อมีกระแสไหลผ่านวัสดุตัวนำสองชนิดที่ต่อกันแล้วทำให้มีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด ความร้อนที่เกิดขึ้นจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางของกระแส” ปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า “ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)” [50] ดังแสดงในรูปที่ 2.3 เมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้า

จากแหล่งจ่ายภายนอกไหลผ่านเข้าไปในวงจรผ่านวัสดุตัวนำ A และ B ทำให้จุดต่อวงจร $T_2 + \Delta T$ มีอุณหภูมิสูงขึ้น และ $T_1 + \Delta T$ มีอุณหภูมิต่ำลง เนื่องจากการไหลของพาหะอิสระตามการเหนี่ยวนำของกระแสไฟฟ้าที่ป้อนให้กับวงจร



รูปที่ 2.3 วงจรเทอร์โมไดนามิกส์ของปรากฏการณ์เพลเทียร์ [50]

ปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ที่ควบคู่ไปกับปรากฏการณ์ซีเบค ซึ่งสามารถอธิบายโดยอาศัยความสัมพันธ์กับสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังสมการที่ 2.2

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

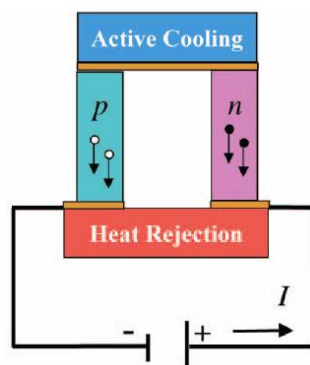
เมื่อ Π = สัมประสิทธิ์เพลเทียร์ (Peltier coefficient), V
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 T = อุณหภูมิ, K

การใช้ประโยชน์จากปรากฏการณ์เพลเทียร์นั้น สามารถนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้ทำเป็นตู้เย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้ากระแสตรง (Thermoelectric refrigeration) หรือปั๊มความร้อน (Heat pump) โดยอาศัยการขับเคลื่อนจากการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล ดังนั้นอัตราการคายความร้อนทั้งที่รอยต่อของวัสดุตัวนำทั้งสองชนิด คำนวณได้จาก

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

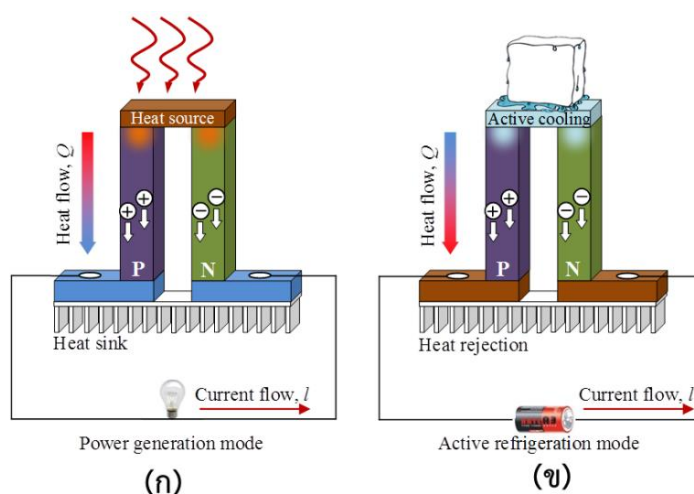
เมื่อ Q_p = อัตราการคายความร้อนทั้งที่รอยต่อ, W
 S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 I = กระแสไฟฟ้าที่ผ่านรอยต่อของวัสดุตัวนำ, A
 T = อุณหภูมิ, K

โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่เลือกมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีอยู่สองชนิดคือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าชนิดพีและชนิดเอ็น เพื่อให้เกิดความแตกต่างของค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ โดยลักษณะการต่อต้านเหมือนกับเทอร์โมอิเล็กทริกแบบผลิตกระแสไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.4 เพื่อดูดกลืนความร้อนหรือสร้างความร้อนขึ้นในด้านหนึ่ง และนำความร้อนที่ได้ไปคายทิ้งอีกด้านหนึ่ง โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในแต่ละด้านขึ้นอยู่กับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้าที่จ่ายกับชุดเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



รูปที่ 2.4 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ใช้สำหรับทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน [51]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วยปรากฏการณ์ซีเบคโดยผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าและปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่ผันกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อนหรือความเย็นดังแสดงในรูปที่ 2.5 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วยวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพีและเอ็นมาต่อกันแบบอนุกรม โดยรูป 2.5(ก) แสดงการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อน และรูป 2.5(ข) แสดงการทำงานแบบทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน



รูปที่ 2.5 (ก) ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบบผลิตกระแสไฟฟ้า และ (ข) แบบทำความเย็นหรือแบบปั๊มความร้อน

2.1.3 Dimensionless figure of merit (ZT)

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกแสดงด้วยค่า dimensionless figure of merit (ZT) ซึ่งเป็นค่าที่ไร้หน่วยเพื่อให้่ายในการเปรียบเทียบประสิทธิภาพวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดตามอุณหภูมิของการใช้งาน ค่า ZT คำนวณได้จากสมการ

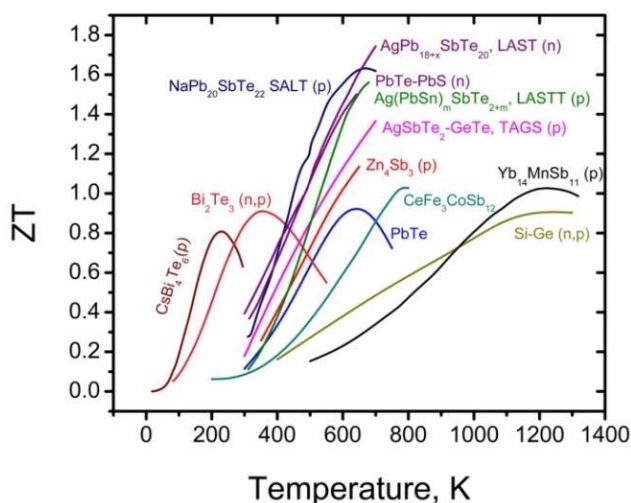
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (2.4)$$

- โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), V/K
 σ = สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity), $1/\Omega \cdot \text{m}$, S/m
 ρ = สภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot \text{m}$
 κ = ผลรวมทั้งหมดของสภาพนำความร้อน (total thermal conductivity), W/m·K

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

ค่า power factor (S^2/ρ) แสดงถึงสมรรถนะทางสมบัติไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก การคำนวณค่า power factor สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าหรือสภาพต้านทานไฟฟ้า ตามสมการที่ 2.5 โดยทั่วไปแล้วค่า power factor มีค่าเหมาะสมที่สุดในช่วงแคบๆ ของวัสดุกึ่งตัวนำซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) ภายในวัสดุ วิธีหนึ่งที่ทำให้ได้ค่า ZT ที่สูงคือการเจือสารอื่นลงไปในโครงสร้างปกติหรือเรียกว่าการโด๊ป (dope) และที่มีการพิจารณามากที่สุดคือค่าความคล่องตัวของพาหะ (carriers mobility) ต้องมีค่าที่สูงเพื่อเพิ่มค่าการนำไฟฟ้า กล่าวโดยสรุปคือการที่วัสดุมีค่า ZT สูงๆ หรือมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงนั้น วัสดุต้องมีคุณสมบัติดังนี้

- 1) วัสดุต้องมีสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง เพื่อเพิ่มการขนย้ายพลังงานความร้อนด้วยพาหะหรือประจุไฟฟ้าให้ได้มากที่สุด
- 2) วัสดุมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ หรือมีสภาพนำไฟฟ้าที่สูง เพื่อลดการสูญเสียพลังงานไฟฟ้าเปลี่ยนกลับเป็นพลังงานความร้อน
- 3) วัสดุต้องมีสภาพนำความร้อนที่ต่ำมากๆ เพื่อรักษาความแตกต่างของอุณหภูมิของด้านร้อนและด้านเย็นของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



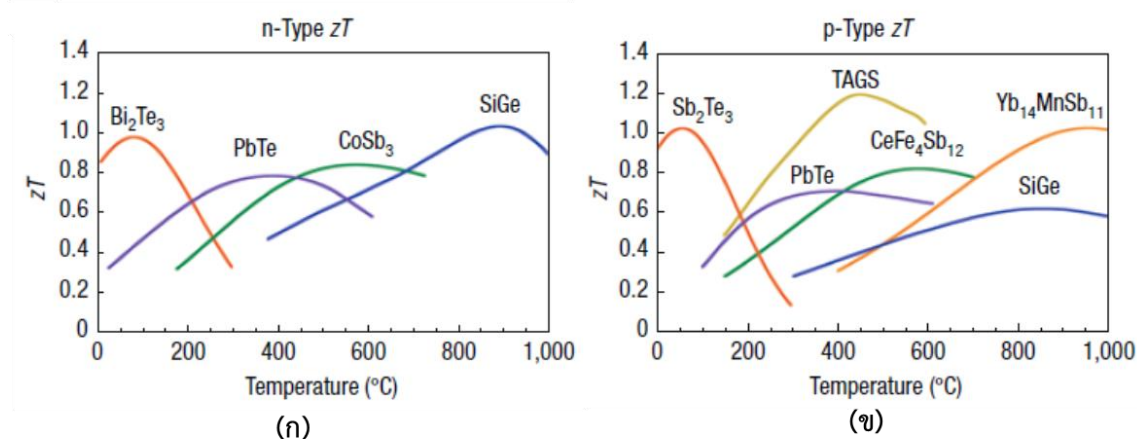
รูปที่ 2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูงเทียบกับอุณหภูมิ [7]

อย่างไรก็ตาม ตัวแปรทางสมบัติไฟฟ้าและความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมักเกิดขึ้นไม่พร้อมกันในวัสดุหนึ่งๆ ยกตัวอย่างเช่น โลหะและสารกึ่งตัวนำซึ่งเป็นทั้งสื่อนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี และในกรณีของฉนวนไฟฟ้าพบว่าไม่สามารถนำไฟฟ้าได้แต่มีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ ในปัจจุบันวัสดุเทอร์โม

เล็กทรอนิกส์ที่มีค่า ZT สูงแสดงในรูปที่ 2.6 พบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดมีค่า ZT ที่สูงแตกต่างกันตามอุณหภูมิที่เหมาะสมนั้นๆ ดังนั้นการเลือกวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานควรคำนึงถึงอุณหภูมิที่นำไปใช้งานด้วย ตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูงในช่วงของอุณหภูมิห้อง LAST LASTT SALT และ TAGS เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงประมาณ 600 K เป็นต้น

2.1.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)

นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 และวัสดุบางชนิดยังคงมีศักยภาพในการใช้งานในปัจจุบัน เช่น Bi_2Te_3 และ Sb_2Te_3 เป็นต้น วัสดุทั้งสองชนิดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีคุณสมบัติที่ดีในช่วงของการใช้งานในอุณหภูมิห้อง จากทฤษฎีตามที่กล่าวมาแล้วข้างต้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง ขณะที่สภาพนำความร้อนด้วยผลึกต้องมีค่าต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ชนิดเอ็น (n -type) และเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (p -type) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้งานในปัจจุบันมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกันไป ดังนั้น เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่มีประสิทธิภาพสูงนั้น การเลือกชนิดของวัสดุที่นำมาใช้งานก็มีความสำคัญเช่นเดียวกัน



รูปที่ 2.7 ความสัมพันธ์ของค่า ZT ตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบัน (ก) ชนิดเอ็น (n -type) และ (ข) ชนิดพี (p -type) [52]

2.2 แนวทางการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

โดยพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต้องการเพิ่มค่า ZT ให้มีค่าสูงนั้น ต้องอาศัยสมบัติต่างๆมาประกอบกันหลายส่วนทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อน เช่นค่าสัมบูรณ์สัมประสิทธิ์ซีเบค (absolute value of the Seebeck coefficient) และสภาพนำไฟฟ้าต้องมีค่าสูง แต่สภาพนำความร้อนของวัสดุต้องมีค่าต่ำ จากคุณสมบัติดังกล่าวมีความขัดแย้งกันทำให้มีความยากและท้าทายในการหาจุดที่เหมาะสมของแต่ละคุณสมบัติที่ส่งผลให้ได้ค่า ZT ที่สูง ซึ่งลักษณะเหล่านี้ขึ้นอยู่กับวัสดุ โดยตัวแปรที่มีผลต่อการได้มาของค่า ZT ที่สูง ประกอบด้วยดังนี้

1) ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration)

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงต้องมีพาหะชนิดเดียวเท่านั้นภายในวัสดุ การผสมกันของวัสดุชนิดเอ็นและพี นำไปสู่การที่ประจุที่เคลื่อนที่ไปยังด้านร้อนและด้านเย็นในเวลาเดียวกัน (bipolar

effect) ซึ่งส่งผลให้ค่าความต่างศักย์ซีเบคมีค่าลดลง ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถคำนวณได้จากโมเดลของการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (electron transport) สำหรับโลหะหรือวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้จากสมการที่ 2.6

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

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

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

n = ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration), carriers/cm⁻³

K_b = Boltzman constant, 1.38062×10⁻²³ J/K

h = Plank's constant, 6.62620×10⁻³⁴ J·s

m^* = มวลยังผล (effective mass), kg

e = electric charge (1.6021756×10⁻¹⁹ coulomb)

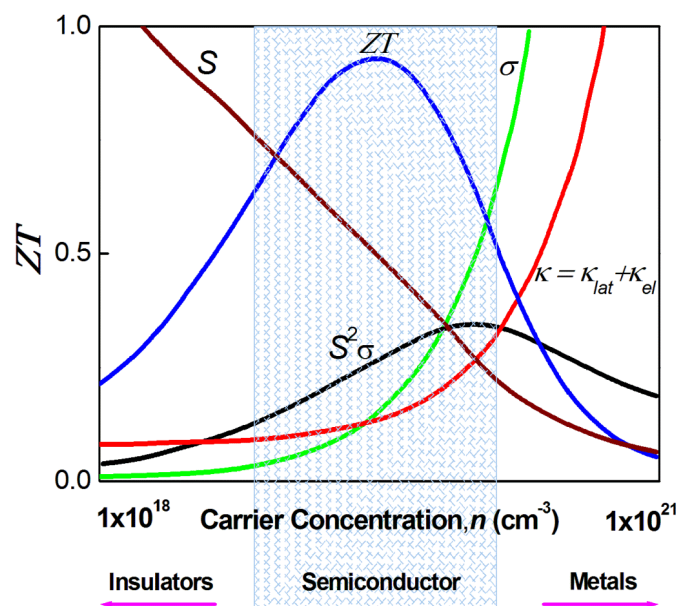
T = อุณหภูมิ, K

σ = ค่าการนำไฟฟ้า (electrical conductivity), 1/Ω·m, S/m

ρ = ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), Ω·m

μ = สภาพความคล่องตัวของพาหะ (carrier mobility), m²/(V·s)

จากสมการ พบว่าวัสดุฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำบางชนิดเป็นวัสดุที่มีค่าความหนาแน่นของพาหะที่ต่ำแล้วทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงตามสมการที่ 2.6 อย่างไรก็ตามการที่ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าที่น้อยก็มีผลทำให้ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงตามไปด้วย ตามสมการที่ 2.7



รูปที่ 2.8 ความสัมพันธ์การพัฒนาค่า ZT ให้มีค่าสูงที่สุดกับค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้าและชนิดของวัสดุ [50,52]

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

2) มวลยังผล (Effective mass)

ค่ามวลยังผล (effective mass, m^*) เป็นตัวพารามิเตอร์หนึ่งที่มีความสำคัญในการเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเมื่อค่ามวลยังผลมีค่าสูง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคก็มีค่าสูงตามไปด้วย แต่กลับส่งผลให้มีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำตามสมการที่ 2.6 ซึ่งมีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของสถานะมวลยังผล (Density-of-states effective mass) ที่มีความแบนเพิ่มขึ้น แถบพลังงานแคบลงสำหรับความหนาแน่นของสถานะที่มีค่าสูงที่บริเวณ Fermi surface นอกจากนี้ความเฉื่อยของพาหะสัมพันธ์กับค่ามวลยังผล ถ้าพาหะมีมวลยังผลที่สูงหรือเป็นพาหะที่มีน้ำหนักมาก ความสามารถในการเคลื่อนที่นั้นช้าลง มีความเฉื่อยมากขึ้น (slower velocities) สภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะลดลง (small mobilities) ซึ่งมีผลทำให้สภาพนำไฟฟ้าลดลง ตามสมการที่ 2.7 ความสัมพันธ์ระหว่างมวลยังผลกับความสามารถในการเคลื่อนที่ (mobility) นั้นมีความซับซ้อน และขึ้นอยู่กับโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) กลไกการกระเจิง (scattering mechanism) และสมบัติแอนไอโซทรอปิก (anisotropic) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในทางทฤษฎีสำหรับมวลยังผลสามารถแยกได้จากสมบัติแอนไอโซทรอปิกของโครงสร้างผลึก [52]

3) สภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic thermal conductivity)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจำเป็นต้องมีสภาพนำความร้อนที่ต่ำ โดยสภาพนำความร้อน (thermal conductivity, κ) ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแยกได้เป็น 2 ส่วนคือ (1) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์หรือโฮล (electrons and hole transporting heat, κ_{el}) และ (2) โฟนอนที่เคลื่อนที่ผ่านแลตทิซหรือสภาพนำความร้อนแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ดังแสดงในสมการที่ 2.8 โดยเทอมของ κ_{el} เป็นเทอมที่มีความสัมพันธ์โดยตรงกับสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ตามสมการของ Wiedemann-Franz law แสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.9

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

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

โดยที่ κ = สภาพนำความร้อน, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

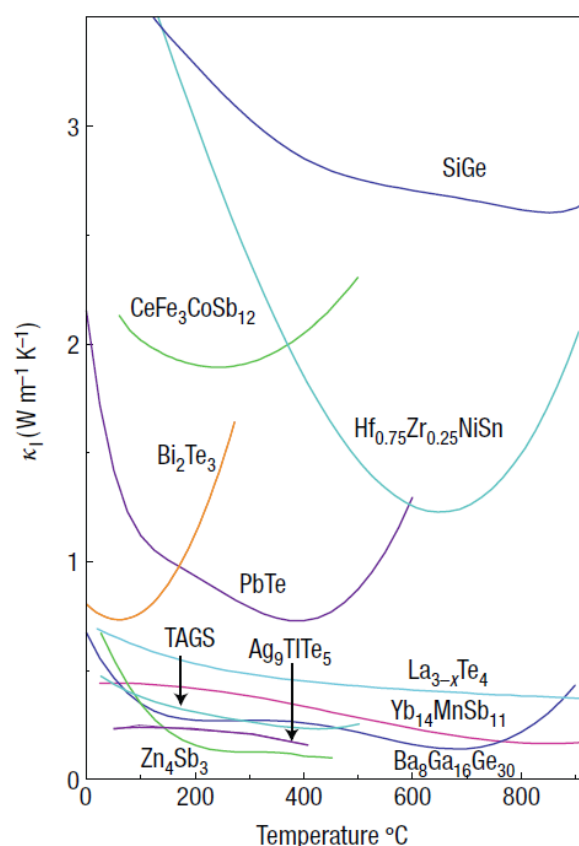
κ_{el} = สภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

κ_{lat} = สภาพนำความร้อนแลตทิซ, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

L = Lorenz factor มีค่าเท่ากับ $2.4 \times 10^{-8} (\text{W}\cdot\Omega)/\text{K}^2$ สำหรับอิเล็กตรอนอิสระ

ค่า Lorenz factor มีการเปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า การคำนวณค่า κ_{el} นั้นมีความสำคัญเป็นอย่างมากเพราะ κ_{lat} คำนวณจากความแตกต่างของ κ กับ κ_{el} ตามสมการที่ 2.8 และ 2.9 โดยปกติความไม่แน่นอนของค่าที่ได้จากการคำนวณของ κ_{el} เกิดขึ้นจากวัสดุมีค่าความเข้มของพาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งเป็นผลทำให้ค่า Lorenz factor มีค่าลดลงมากกว่า 20%

จากค่าสำหรับอิเล็กตรอนอิสระ หรือความไม่แน่นอนของ κ_{el} เกิดจากการผสมกันของ 2 พาหะ (bipolar) คืออิเล็กตรอนและโฮลในวัสดุเดียวกัน นำไปสู่การเกิดการแข่งขันกันของ 2 พาหะ ในการนำความร้อนหรือปรากฏการณ์ bipolar (bipolar effect) ซึ่งเหตุการณ์ดังกล่าวไม่ได้ถูกรวมในกฎของ Wiedemann-Franz law ทำให้การคำนวณ κ_{lat} มีความไม่ถูกต้อง ผลของการนำความร้อนของ 2 พาหะ ดังตัวอย่างของสาร Bi_2Te_3 โดยค่า κ_{lat} มีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกับกับ PbTe และอื่นๆ ดังรูปที่ 2.9 นอกจากผลของ 2 พาหะที่มีกับ κ_{lat} แล้ว ยังส่งผลกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วย โดยเกิดค่ายอดที่ตำแหน่งอุณหภูมิเดียวกันกับค่า κ_{lat} ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดปรากฏการณ์ bipolar อย่างไรก็ตามค่า κ_{el} ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงหรือลดค่านี้ได้เพราะค่า κ_{el} แปรเปลี่ยนตามค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่าง κ_{lat} กับอุณหภูมิของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [52]

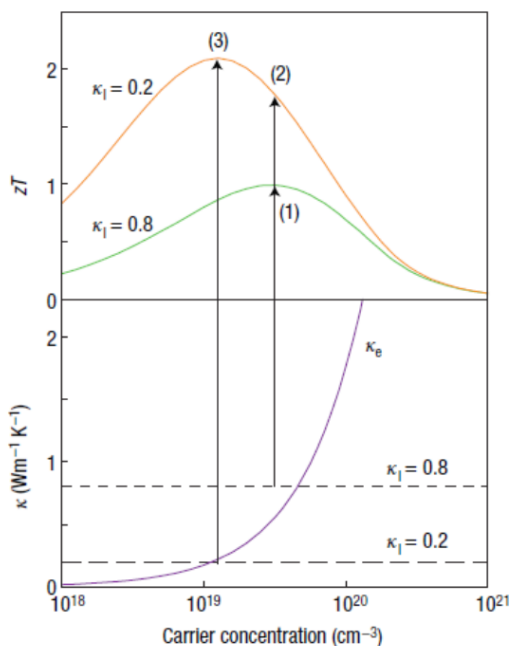
การพัฒนาให้วัสดุมีค่า ZT สูงนั้น ต้องทำให้วัสดุมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง แต่มีสภาพนำความร้อนที่ต่ำ แต่จากกฎของ Wiedemann-Franz law ได้แสดงถึงความขัดแย้งกันตามธรรมชาติของวัสดุที่ทำให้ค่า ZT สูง สำหรับค่า ZT ของวัสดุที่มีสภาพนำไฟฟ้าที่ดีมากเช่นโลหะ หรือมีค่า κ_{lat} น้อยมากๆ การคำนวณค่า ZT สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.10 เมื่อเทอม $(\kappa_{lat}/\kappa_{el}) \ll 1$ (มีค่าน้อยกว่า 1 มากๆ)

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

4) สภาพนำความร้อนแลตทิซ (Lattice thermal conductivity)

สภาพนำความร้อนแลตทิซเป็นการนำความร้อนโดยการสั่นของอะตอมและแลตทิซ (lattice vibration) สามารถเกิดขึ้นได้กับวัสดุทุกชนิด ยกตัวอย่างเช่นกระจกแก้วเป็นวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนด้วยแลตทิซที่ต่ำมากเนื่องจากมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous structure) วัสดุนี้มีค่าสภาพนำความร้อนแบบการเคลื่อนที่ของพลังงานชนิดอิสระผ่านแลตทิซมากกว่าการเคลื่อนที่อย่างรวดเร็วผ่านโฟนอน (Phonon) เป็นผลทำให้ค่าสภาพนำความร้อนมีค่าต่ำสุด ($\kappa_{\min}$) [52,53] โดยปกติวัสดุแก้วมีสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่ำมาก เพราะในโครงสร้างผลึกขาดแคลนอิเล็กตรอนหรือโฮลอิสระ หรือไม่มีสมบัติ “electron-crystal” (electron-crystal property) เมื่อเปรียบเทียบกับผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำ วัสดุกระจกนี้มีค่าสภาพความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของพาหะนำไฟฟ้าที่ต่ำเนื่องจากผลของการกระเจิงของอิเล็กตรอนที่สูงและมีความว่องไวผลที่ต่ำเนื่องจากมีลักษณะแถบชั้นพลังงานที่กว้าง (broader bands) ดังนั้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องให้ผลึกของวัสดุมีการกระเจิงโฟนอนในปริมาณที่สูง และไม่มีผลการทบทวนสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ ความร้อนที่ถูกเคลื่อนที่ด้วยสเปกตรัมของโฟนอนนั้นมีความแตกต่างอย่างมากของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนเฉลี่ย (mean free path) โดยมีความยาวคลื่นตั้งแต่ที่น้อยกว่า 1 nm จนถึงมากกว่า 10 μm ทำให้การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำเป็นต้องให้มีการกระเจิงโฟนอนครอบคลุมตลอดช่วงของความยาวคลื่นและระยะปลอดการชนอิสระ สรุปได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษและแตกต่างจากวัสดุที่มีตามธรรมชาติ หรือเรียกว่าวัสดุที่มีคุณสมบัติแบบนี้ว่า “Phonon glass electron crystal (PGEC)” [9,51,52] วัสดุชนิดนี้มีการแยกสมบัติออกเป็น 2 ส่วนคือ “phonon glass” และ “electron crystal” โดยวัสดุที่มีสมบัติเป็น phonon glass นั้นจำเป็นต้องมีสภาพนำความร้อนแลตทิซที่ต่ำคล้ายกับวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสมบัติเป็น electron crystal คือวัสดุที่มีความเป็นผลึกสูง เช่น ผลึกของวัสดุกึ่งตัวนำเพื่อให้ได้คุณสมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) ที่เหมาะสมและมีค่าที่ดีที่สุด เช่นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบดั้งเดิมคือ การเติมธาตุบางชนิดลงไปแทนที่ในตำแหน่งของธาตุเดิมของโครงสร้างผลึก (site substitution) หรือเรียกว่าการทำ alloying โดยธาตุที่นำไปแทนที่ต้องมีสมบัติทางไฟฟ้าที่ยังคงรักษาโครงสร้างเชิงอิเล็กตรอนของโครงสร้างผลึกอยู่ ส่วนใหญ่แล้วธาตุที่เติมลงไปมีมวลมากกว่าธาตุเดิมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการกระเจิงโฟนอนหรือรบกวนการเคลื่อนที่ของโฟนอนในโครงสร้างผลึก ปัจจุบันได้ประสบความสำเร็จการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบนพื้นฐานวัสดุ phonon-glass electron-crystal ด้วยหลากหลายวิธีด้วยกัน

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



รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ของการลดลงของค่า κ_{lat} กับค่า ZT และ κ ตามการแปรเปลี่ยนความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า [52]

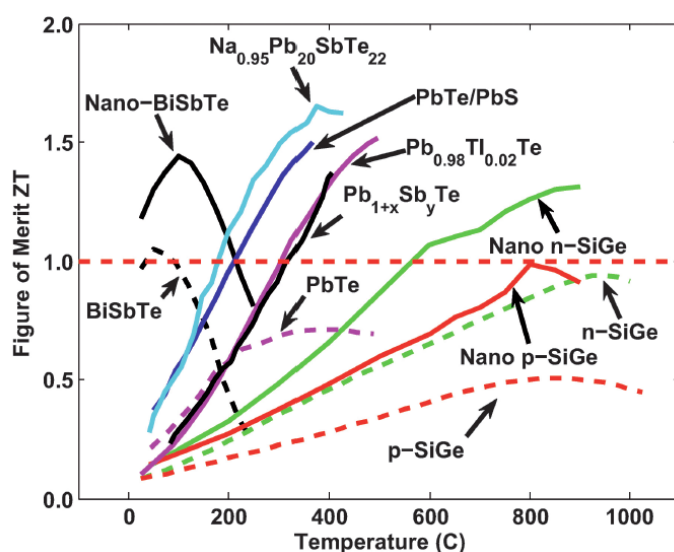
2.3 การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยนาโนเทคโนโลยี

การพัฒนา ZT ในช่วง 20 ปีที่ผ่านมาถือว่าการพัฒนาแบบก้าวกระโดด เนื่องจากนักวิจัยมีความรู้ความเข้าใจในเรื่องของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก หากมองย้อนกลับไปถึงตั้งแต่ปี ค.ศ. 1950 ถึง 1990 ค่า ZT ไม่ได้เพิ่มขึ้นเลยจากค่า $ZT = 0.5$ ถือได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีขนาดนาโนเมตร (nanoscale) เป็นอนาคตของวัสดุชนิดนี้ไม่ว่าจะมีรูปร่างเป็นแบบเส้น (nanowire) แบบท่อ (nanotube) ฟิล์มบาง (thin films) แบบแผ่น (nanoplate) แบบผงขนาดนาโนเมตร (nanopowder) ข้อดีของนาโนเทคโนโลยีที่นำมาพัฒนา ZT คือใช้ในการออกแบบรูปร่างและลักษณะสัณฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดนาโนเมตร แล้วส่งผลทำให้สมบัติที่เกี่ยวข้องกับการเพิ่มค่า ZT มีการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้ค่า ZT นั้นสูงขึ้น ผลของนาโนเทคโนโลยีต่อการเพิ่มค่า ZT มีอยู่ 2 หลักการที่สำคัญคือ [4,54]

- 1) เพิ่มค่า power factor ($S^2\sigma$) หรือไม่มีการลดลงของค่า power factor แต่มีการลดลงของค่าสภาพนำความร้อนรวม (κ) ผ่านการเกิดปรากฏการณ์กักขังอิเล็กตรอน (quantum confinement phenomena) หรือการกรองพลังงานของอิเล็กตรอน (energy filtering) ปัจจัยเหล่านี้นำไปสู่การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและควบคุมไม่ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นกับค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุ
- 2) สภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) มีค่าลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงหรือสะท้อน โฟนอนบริเวณขอบเกรนของโครงสร้างนาโนเมตร (nanoscale structure) ทำให้มีการเคลื่อนที่ได้น้อยลง แต่ขอบเกรนของโครงสร้างนาโนเมตรไม่มีผลต่อการการกระเจิงหรือสะท้อนการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมากนัก

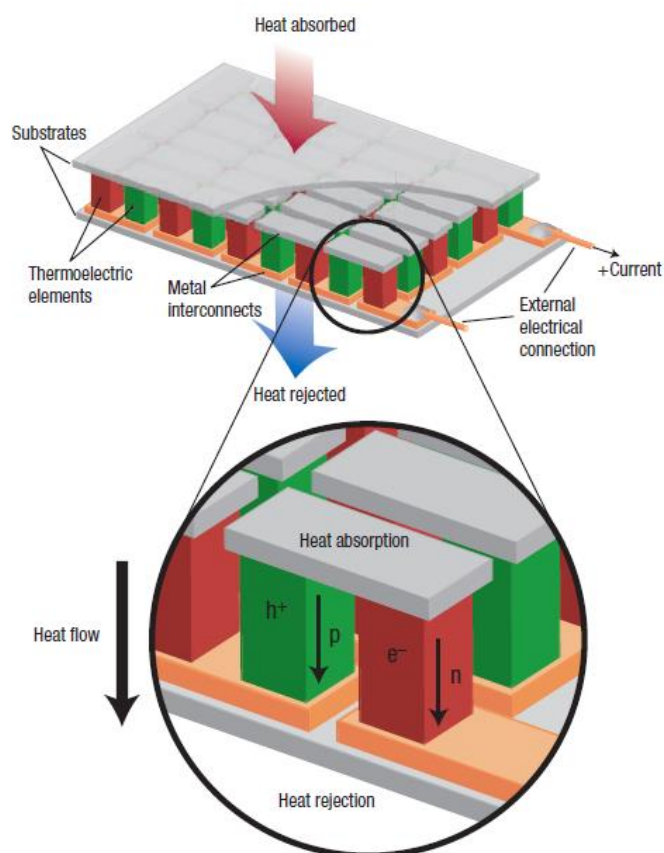
รูปที่ 2.11 แสดงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรสามารถเพิ่มค่า ZT ได้อย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับขนาดที่ไม่ใช่นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตาม การผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีขนาดเล็กมากๆ หรือ

ขนาดนาโนเมตรนั้น ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูงและมีค่าใช้จ่ายที่สูงตามไปด้วย ทำให้มีต้นทุนการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสูงขึ้น นำไปสู่ราคาของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สูงและไม่สามารถแข่งขันได้ในท้องตลาด



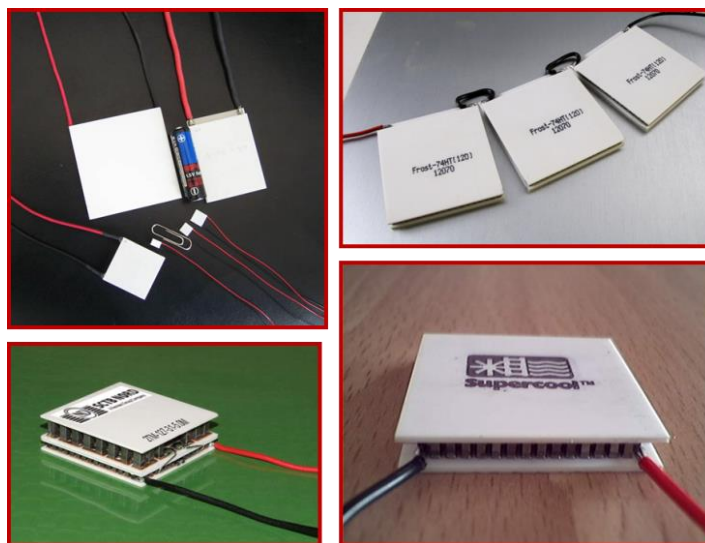
รูปที่ 2.11 ตัวอย่างวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดนาโนเมตรที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน [7]

2.4 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)



รูปที่ 2.12 ไดอะแกรมของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่แสดงการไหลของประจุภายในตัววัสดุที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า [52]

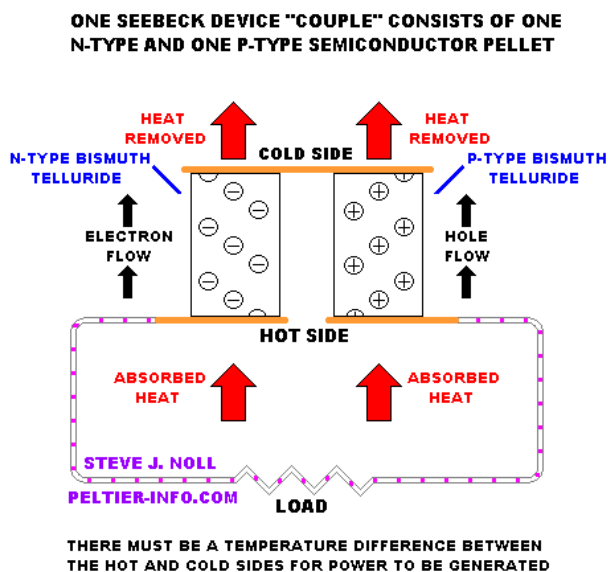
เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก 2 ชนิด คือชนิดเอ็นและชนิดพี โดยนำวัสดุทั้ง 2 ชนิด มาต่อกันแบบอนุกรมเป็นคู่ๆ สลับกัน และมีขั้วไฟฟ้าโลหะเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน แต่ละคู่ที่ต่อกันมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าตั้งแต่ตัวแรกถึงตัวสุดท้าย ที่ด้านบนและด้านล่างของโลหะเชื่อมต่อถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิก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



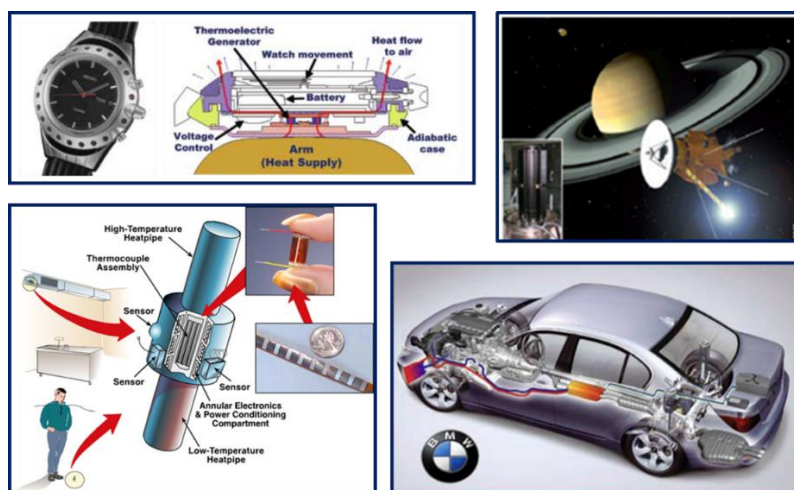
รูปที่ 2.13 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่สามารถใช้งานได้ทั้งระบบความเย็นและผลิตกระแสไฟฟ้า

การประยุกต์ใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลแบ่งออกเป็น 2 แบบดังนี้

1) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า การประยุกต์ใช้งานเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าใช้หลักการของปรากฏการณ์ซีเบคของการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือการผันความร้อนที่ถ่ายโอนจากด้านร้อนสู่ด้านเย็นเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยนำเทอร์โมอิเล็กทริกมาเชื่อมต่อเข้ากับแหล่งความร้อนหรือแหล่งความร้อนเหลือทิ้ง เมื่อเทอร์โมอิเล็กทริกด้านร้อนมีอุณหภูมิสูงขึ้น ในวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น อิเล็กตรอนอิสระเกิดการเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็น และในส่วนของวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี โฮลอิสระเสมือนเคลื่อนที่จากด้านร้อนมายังด้านเย็นเช่นเดียวกัน จนทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าจากการถ่ายโอนของประจุระหว่างขั้วทั้งสอง ดังแสดงในรูปที่ 2.2 และ 2.14 การใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในปัจจุบันเพื่อผลิตกระแสไฟฟ้านั้นมีหลากหลายดังรูปที่ 2.15 เช่นการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนทิ้งจากท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากร่างกายมนุษย์เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าเก็บไว้ในแบตเตอรี่นำฟิกา และอื่นๆ



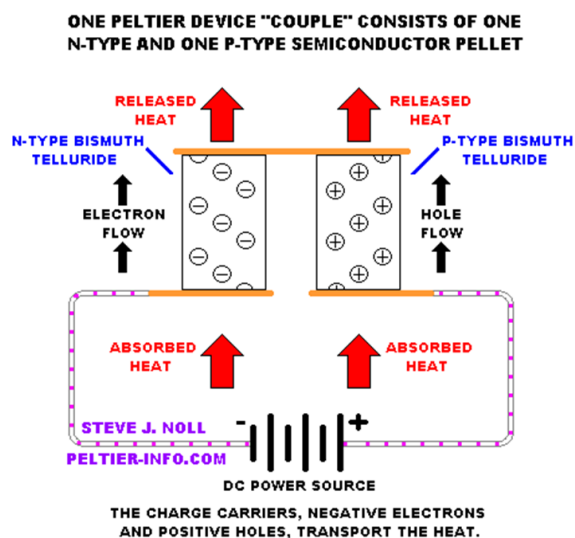
รูปที่ 2.14 ไดอะแกรมการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า
ที่มา: <http://www.peltier-info.com/photos.html>



รูปที่ 2.15 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการผลิตกระแสไฟฟ้า

2) เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อน การประยุกต์ใช้งานเพื่อทำความเย็นหรือปั๊มความร้อนนั้นใช้หลักการของปรากฏการณ์เพลเทียร์ โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรงให้กับเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล โดยกระแสไฟฟ้าที่จ่ายเข้าไปมีผลทำให้อิเล็กตรอนในวัสดุชนิดเอ็นเคลื่อนที่สวนทางกับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า และในทางกลับกันโฮลในวัสดุชนิดพีถูกเหนี่ยวนำให้เคลื่อนที่ตามกระแสไฟฟ้า การเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนและโฮลนั้นมีการนำความร้อนมาด้วยจนทำให้เกิดด้านหนึ่งร้อนและด้านหนึ่งเย็น ดังแสดงในรูปที่ 2.4 และ 2.16 การใช้งานอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อทำความเย็นและปั๊มความร้อนนั้นมีหลายอย่างด้วยกันเช่น การประยุกต์ใช้กับตู้เย็นแบบพกพา อุปกรณ์ช่วยระบายความร้อนในคอมพิวเตอร์ เครื่องปรับอากาศแบบพกพาที่ใช้พลังงานไฟฟ้าจากแบตเตอรี่ หรือต่อเข้ากับสาย USB หรือใช้กับไฟฟ้ากระแสตรงทั่วไป เครื่องทำความเย็นสำหรับเก็บยา วัคซีนหรือตัวอย่างต่างๆ ที่ต้องเก็บไว้ที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งมีความสะดวกในการเคลื่อนย้ายหรือพกพาเนื่องจากมีขนาดเล็กดังแสดงในรูปที่ 2.17

และในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้ทำความร้อนและความเย็นเพื่อปรับอุณหภูมิภายในบ้านโดยมีการใช้งานร่วมกับเซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น



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



รูปที่ 2.17 ตัวอย่างการประยุกต์ใช้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในการทำความเย็นและปั๊มความร้อน

2.5 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric efficiency)

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประกอบไปด้วยวัสดุ 2 ชนิด คือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็นและพี การคำนวณหาค่า ZT โดยไม่คำนึงถึงค่าความต้านทานที่รอยต่อของวัสดุทั้งสองกับโลหะที่ใช้เชื่อมต่อ และผลจากการแผ่รังสีความร้อนที่เกิดขึ้นนั้น สามารถคำนวณบนพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังสมการที่ 2.11

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

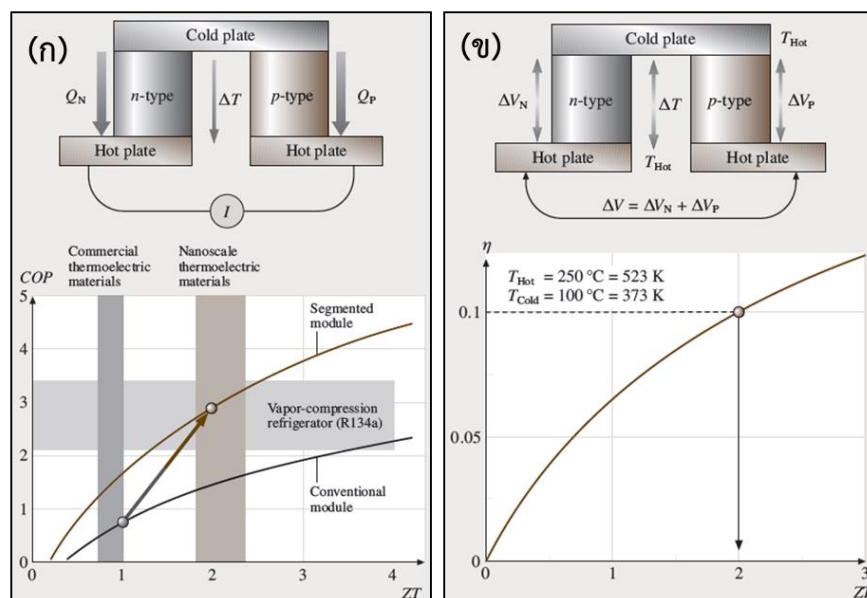
โดยที่ S_p และ S_n = สัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, V/K

ρ_p และ ρ_n = สภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, $\Omega \cdot m$
 κ_p และ κ_n = สภาพความร้อนของวัสดุชนิดพีและเอ็น ตามลำดับ, $W/(m \cdot K)$

ค่าสัมประสิทธิ์สมรรถนะ (Coefficient of Performance, COP) ของระบบทำความเย็น และ ประสิทธิภาพของระบบผลิตไฟฟ้า (efficiency, η) ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล สามารถคำนวณได้จากสมการ ที่ 2.11 และค่าสัมประสิทธิ์ของสมรรถนะทำความเย็นคำนวณได้จาก สมการที่ 2.12 และรูปที่ 2.18(ก) ดังนี้

$$COP_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT} - (T_H / T_C)}{\sqrt{1 + ZT} + 1} \quad (2.12)$$

โดยที่ T_C และ T_H คือ อุณหภูมิด้านเย็นและด้านร้อน ตามลำดับ, K



รูปที่ 2.18 (ก) การหาค่า COP และค่า COP เปรียบเทียบกับระบบทำความเย็นแบบอัดไอ (ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT [54]

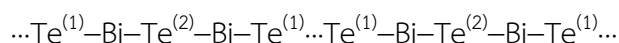
ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตกระแสไฟฟ้าสามารถคำนวณได้จากพลังงานไฟฟ้าที่ผลิตได้ (W) หารด้วยอัตราการถ่ายเทความร้อนสุทธิ (Q_H) ที่ผนังด้านร้อน โดยค่า Q_H มีค่าเป็นบวก เนื่องจากการถ่ายเทความร้อนจากแหล่งพลังงานความร้อนไปที่ครีบถ่ายเทความร้อน (heat sink) แสดงในสมการที่ 2.13 และรูปที่ 2.18(ข) การหาค่า η ของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล และความสัมพันธ์ของ η กับค่า ZT จากสมการที่ 2.12 พบว่าค่า η เป็นฟังก์ชันกับค่า $(1 + ZT_m)^{1/2}$ และค่า η มีค่าเข้าใกล้กับค่า ประสิทธิภาพของวัฏจักรคาร์โนท์ เมื่อค่า ZT มีค่าเป็นอนันต์ (infinity)

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \left(\frac{\sqrt{1 + ZT_M} - 1}{\sqrt{1 + ZT_M} + (T_C / T_H)} \right) \quad (2.13)$$

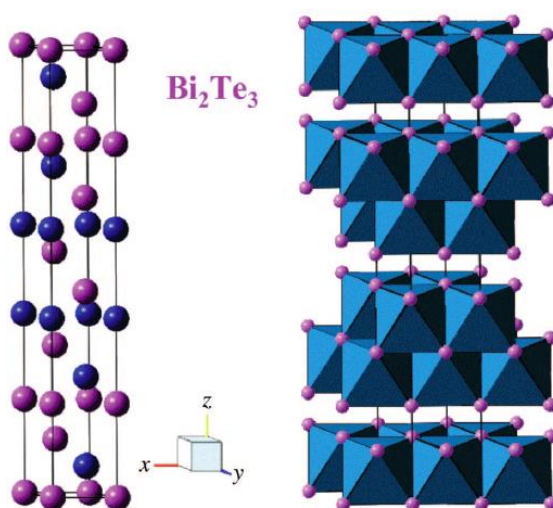
โดยที่ T_C และ T_H = อุณหภูมิด้านเย็นและด้านร้อน ตามลำดับ, K
 T_M = อุณหภูมิเฉลี่ย, K

2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างภายในเป็นชั้น (intrinsically layered structure)

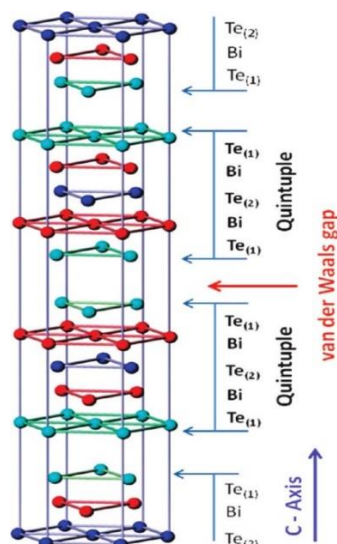
วัสดุที่มีโครงสร้างภายในเป็นชั้นๆ (intrinsically layered structure) มีผลให้สภาพนำความร้อนแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ต่ำลง [40,41,43] เช่น Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งชนิดพี (n-type) และเอ็น (n-type) ที่ดี และมีการใช้งานในเชิงพาณิชย์ โดย Bi_2Te_3 เป็นสารประกอบของธาตุบิสมัท (Bi) และธาตุเทลลูเรียม (Te) มีลักษณะเป็นผลึกสี่เหลี่ยม เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีช่องว่างแถบพลังงาน (energy gap, E_g) ที่แคบ โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 เป็นโครงสร้างรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าไตรโกนอล (trigonal) มีรูปแบบ space group เป็น $R\bar{3}m$ หรือโครงสร้างที่ง่ายต่อการทำความเข้าใจคือมีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัล (hexagonal) ที่มีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) ดังนี้ $a = 4.3835 \text{ \AA}$ และ $c = 30.360 \text{ \AA}$ ที่อุณหภูมิ 77 K ดังรูปที่ 2.19 โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 นี้มีการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z โดยมีการเรียงลำดับของอะตอม 5 ชั้น ดังนี้ [51,55-57]



โดยพันธะระหว่าง Te–Bi และ Bi–Te เป็นพันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) ที่แข็งแรง ขณะที่พันธะระหว่างชั้นคือ $\text{Te}^{(1)}\dots\text{Te}^{(1)}$ เป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนกว่าโควาเลนต์ ทำให้โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 มีลักษณะเป็นชั้นของระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z และการโตของผลึกมีการที่โตในแนวระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z เนื่องจากเกิดพันธะโควาเลนต์ระหว่าง Te–Bi และ Bi–Te ที่แข็งแรงกว่าการโตในแนวแกน z ด้วยพันธะแวนเดอร์วาลส์ของระหว่างชั้น $\text{Te}^{(1)}\dots\text{Te}^{(1)}$ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 จากโครงสร้างดังกล่าวส่งผลให้ Bi_2Te_3 แสดงคุณสมบัติของแอนไอโซทรอปี (anisotropy) ของค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำความร้อน ยกตัวอย่างเช่นสภาพนำความร้อนตามแนวระนาบที่ตั้งฉากกับแกน z ($1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$) มีค่ามากกว่าประมาณสองเท่าเมื่อเทียบกับสภาพนำความร้อนในแนวแกน z ($0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$)



รูปที่ 2.19 โครงสร้างผลึกของ Bi_2Te_3 โดยอะตอมสีน้ำเงินแสดงตำแหน่งของธาตุ Bi และสีชมพูแสดงตำแหน่งของ Te ในโครงสร้างผลึก [51]

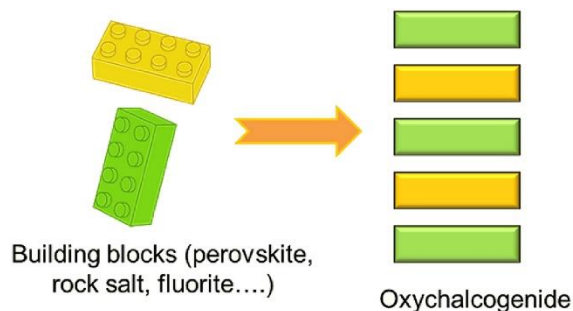


รูปที่ 2.20 โครงสร้างผลึก Bi_2Te_3 มีลักษณะโครงสร้างของผลึกเป็นชั้นๆ ตามแนวแกน z แต่ละชั้นมี 5 อะตอม และพันธะของแต่ละชั้นเป็นพันธะแวนเดอร์วาลส์ [58]

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่ม layered oxychalcogenides ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OCuSe}$, BiOCuTe , $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, BiCuSeO , และ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$) ได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากวัสดุกลุ่มนี้มี ionic oxide และ covalent chalcogenide layers ทำให้มีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้า และสามารถปรับเปลี่ยนสมบัติทางไฟฟ้าเหล่านี้ได้ผ่านการแทนที่ด้วยสารเคมี (chemical substitution) ที่ตำแหน่งทั้ง 2 ชั้น โดยวัสดุกลุ่ม layered oxychalcogenides ที่ได้รับความสนใจสูงสุดคือ BiCuSeO [43] ตารางที่ 2.1 แสดงรูปแบบของ building block slab ที่พบใน layer oxychalcogenides โดยส่วนมากพบอยู่ 4 รูปแบบด้วยกัน ลักษณะของ layered oxychalcogenides นั้นเกิดจากการประกอบกันของ building block slab ทั้ง 4 รูปแบบ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 นอกจากนี้ได้มีการรวบรวมสมบัติสภาพการนำความร้อนรวมและค่า ZT สูงสุด ดังตารางที่ 2.2

ตาราง 2.1 รูปแบบของ building block slab ที่พบใน layered oxychalcogenides [43]

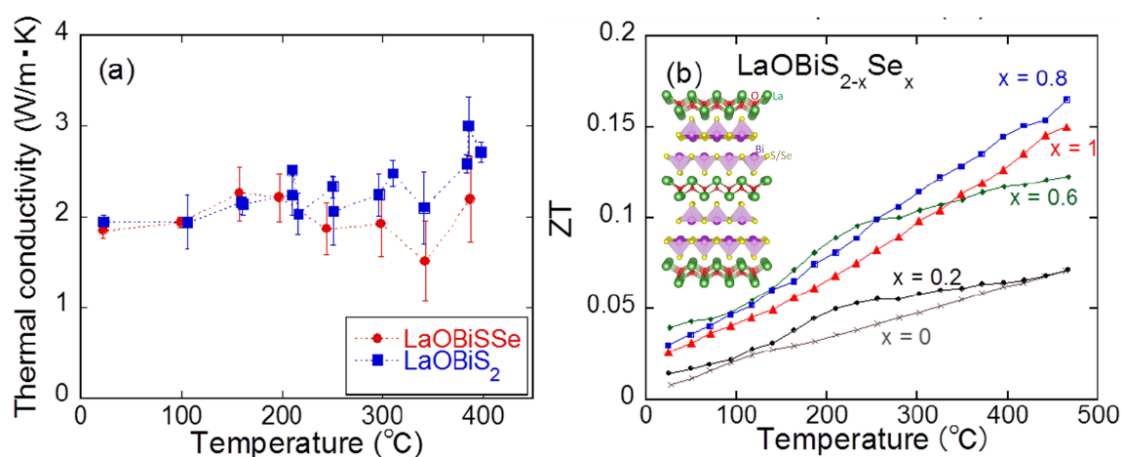
Structure	Unit cell	Building block slab	Key
Fluorite (CaF_2) 			Ca^{2+} (blue) F^- (green)
Antifluorite (Na_2O) 			Na^+ (blue) O^{2-} (red)
Rock-salt (NaCl) 			Na^+ (yellow) Cl^- (green)
Perovskite (SrTiO_3) 			Sr^{2+} (green) Ti^{4+} (blue) O^{2-} (red)



รูปที่ 2.21 ลักษณะของ layered oxychalcogenides ที่ประกอบกันของ building block slab [43]

ตาราง 2.2 สภาพนำความร้อนและค่า ZT ของวัสดุกลุ่ม layered oxychalcogenides [43]

Material	<i>p/n</i> -type	κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	ZT	T/K
Bi _{1-x} Sr _x OCuSe	<i>p</i> -type	0.9	0.76	873
BiOCuTe	<i>p</i> -type	0.8	0.66	673
Bi _{0.875} Ba _{0.125} OCuSe	<i>p</i> -type	0.9	1.4	923
Bi ₂ YO ₄ Cu ₂ Se ₂	<i>p</i> -type	1.5	0.03	673
LaOBiS _{2-x} Se _x	<i>n</i> -type	2.0	0.17	743
Bi _{2-x} Sn _x O ₂ Se	<i>n</i> -type	1.0	0.20	773
Bi ₂ O ₂ Te	<i>n</i> -type	0.9	0.13	573

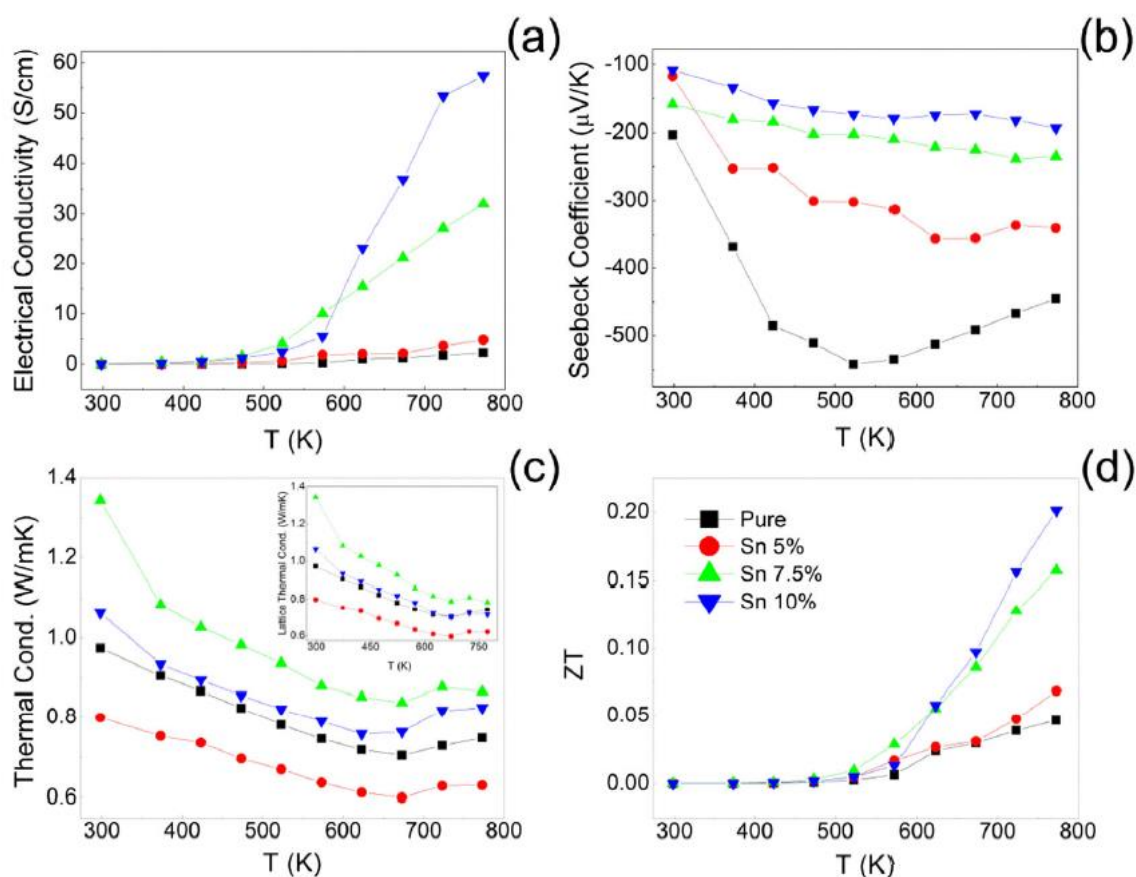


รูปที่ 2.22 (a) ค่าการนำความร้อน และ (b) ค่า ZT ของ LaOBiS_{2-x}Se_x ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ [44]

Y. Mizuguchi และคณะ (2014) ได้ทำการสังเคราะห์ novel layered bismuth chalcogenides (LaOBiS_{2-x}Se_x) และทำการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ผลการทดลองพบว่าการแทนที่บางส่วน (partial substitution) ของ S โดย Se สามารถเพิ่มสมบัติสภาพนำแบบโลหะ (metallic conductivity) ค่า power factor เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการแทนที่ของ S โดย Se โดยค่า power factor สูงสุด เท่ากับ 4.5 μ W/cm²·K² ที่อุณหภูมิ 743 K สำหรับตัวอย่าง LaOBiS_{1.2}Se_{0.8} นอกจากนี้ยังพบว่าค่าสภาพนำความร้อนของ LaOBiS_{2-x}Se_x ไม่ขึ้นอยู่กัอุณหภูมิและปริมาณของ Se เมื่อใช้ค่าเฉลี่ยสภาพนำความร้อนเท่ากับ 2 W/m·K ทำให้ได้ค่า ZT เท่ากับ 0.17 ที่อุณหภูมิ 743 K สำหรับตัวอย่าง

LaOBiS_{1.2}Se_{0.8} ดังรูปที่ 2.22 ดังนั้น การหาความเหมาะสมของค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า และ/หรือโครงสร้างภายใน (local structure) สามารถเพิ่มสมรรถนะของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่ม layered bismuth chalcogenides [44]

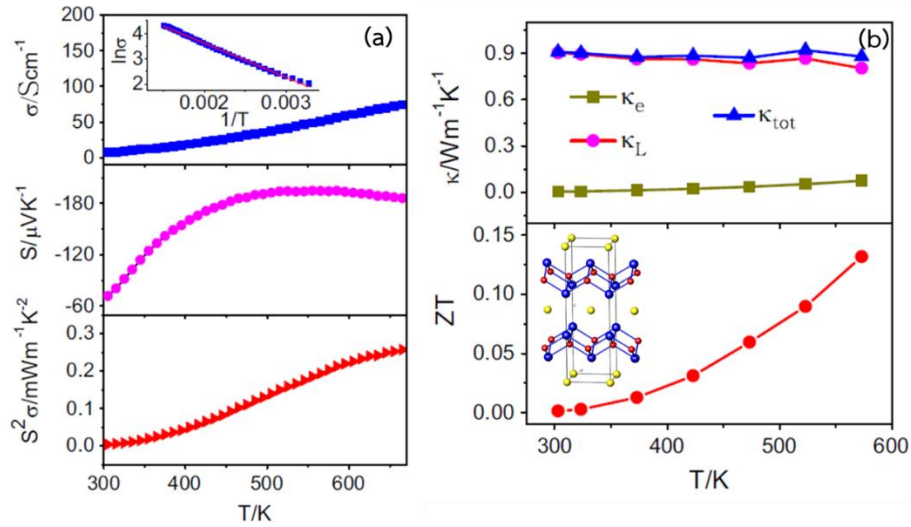
B. Zhan และคณะ (2015) รายงานผลการสังเคราะห์ n-type thermoelectric Bi_{2-x}Sn_xO₂Se ceramics โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งในท่อควอตซ์สุญญากาศ (evacuated quartz tube) ร่วมกับกระบวนการ spark plasma sintering จากการวิเคราะห์เฟสและสัณฐานวิทยาพบว่าตัวอย่างเป็น Bi₂O₂Se ที่มีลักษณะเป็น layered structure แบบเทตระโกนัล (tetragonal phase) สภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือของ Sn โดยพบว่าเมื่อค่าเพิ่มขึ้น 25 เท่า เมื่อเทียบกับ Bi₂O₂Se ที่ไม่มีการเจือ Sn ลงไป ในขณะที่การเพิ่มปริมาณการเจือ Sn ไม่มีผลต่อสภาพนำความร้อนโดยมีค่าต่ำสุดเท่ากับ 0.63 W/m·K ที่ 773 K ค่า ZT สูงสุดเท่ากับ 0.20 ที่ 773 สำหรับ Bi_{1.9}Sn_{0.1}O₂Se ซึ่งมีค่าสูงขึ้นประมาณ 4 เท่า เมื่อเทียบกับ Bi₂O₂Se บริสุทธิ์ สรุปได้ว่า Sn-doped Bi₂O₂Se สามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น [45]



รูปที่ 2.23 (a) สภาพนำไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (c) สภาพนำความร้อน และ (d) ค่า ZT ตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของ Sn-doped Bi₂O₂Se [45]

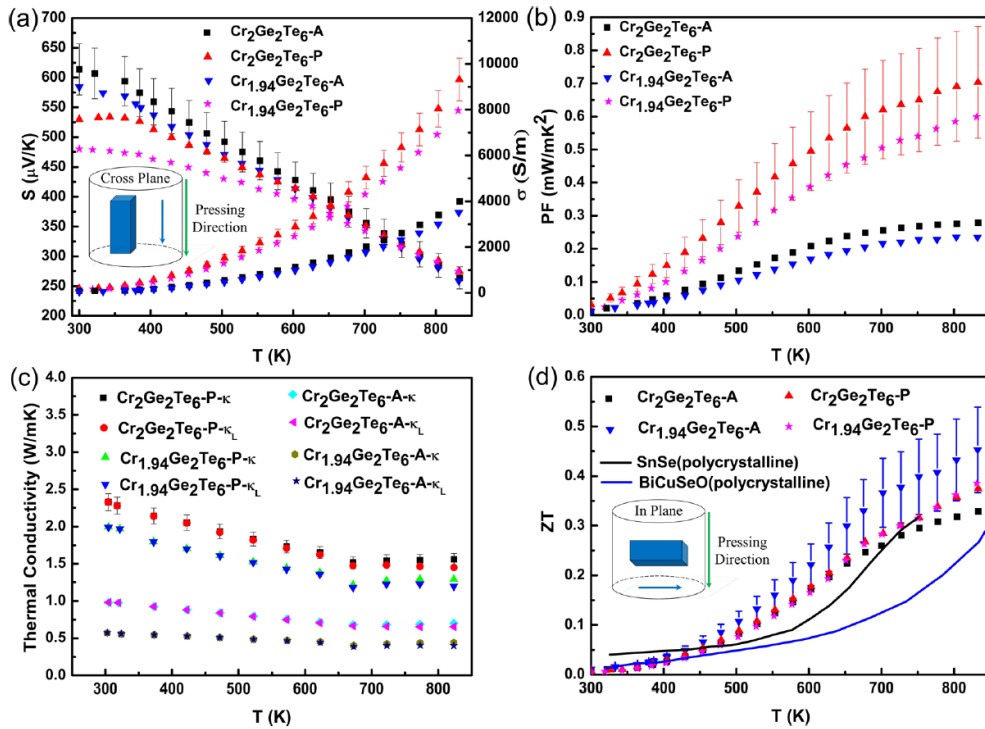
Son D.N. Luu และ P. Vaqueiro (2015) รายงานผลในการเตรียม oxytelluride Bi₂O₂Te จากสารตั้งต้น Bi, Bi₂O₃ และ Te โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง จากผลการศึกษพบว่า Bi₂O₂Te เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ที่มีโครงสร้างผลึกเป็น *anti*-ThCr₂Si₂ (Space group *I4/mmm*) ที่มี lattice parameter $a = 3.98025(4)$ และ $c = 12.70391(16)$ Å แถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของ Bi₂O₂Te (0.23 eV) อยู่ระหว่าง Bi₂Te₃ (0.13 eV) และ PbTe (0.33 eV) ซึ่งเหมาะกับการนำวัสดุนี้ไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิต่ำ

(low-grade waste heat) ค่าสภาพนำความร้อนต่ำ ส่งผลให้ค่า ZT มีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.13 ที่อุณหภูมิ 273 K ดังรูป 2.24 [46]



รูปที่ 2.24 (a) สมบัติทางไฟฟ้า และ (b) สมบัติทางความร้อน รวมถึงค่า ZT ของ oxytelluride $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$

นอกจากนี้ยังมีวัสดุกลุ่ม layered tellurides เช่น $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Mn-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Fe-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ถูกพิจารณาและคาดหวังว่าสามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี เนื่องจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นใน layered tellurides ยึดกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนกว่า ส่งผลให้วัสดุกลุ่มนี้มีค่า κ_{lat} ที่ต่ำ เช่นเดียวกัน [42,47,48]

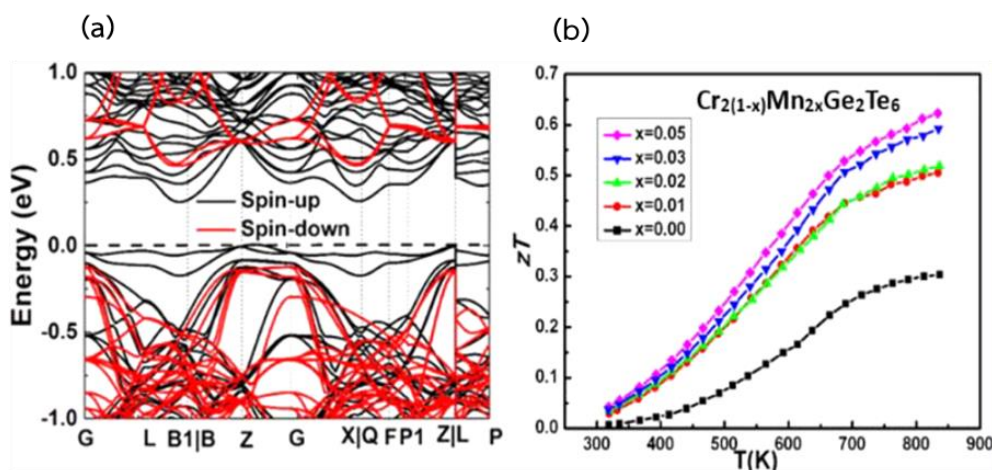


รูปที่ 2.25 แอนไอโซทรอปิกของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{Cr}_{1.94}\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [42]

D. Yang และคณะ (2016) รายงานผลการศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{Cr}_{1.94}\text{Ge}_2\text{Te}_6$ พบว่าสารประกอบนี้มีโครงสร้างเป็นชั้น (layered structure) และสามารถเป็นวัสดุ-

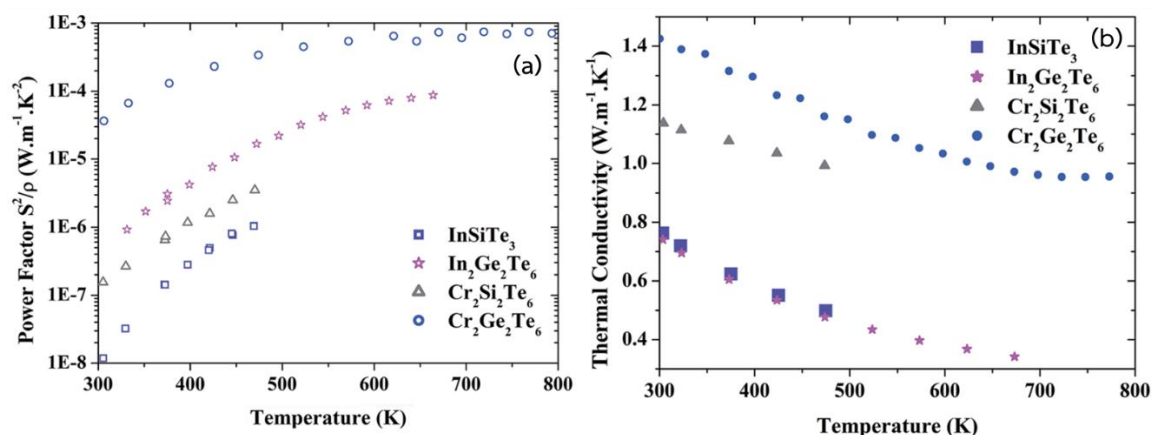
เทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีได้ โดยมีค่า ZT ของ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ที่อุณหภูมิ 833 K เท่ากับ 0.38 และ 0.33 ตามทิศทางการวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ตั้งฉาก (Perpendicular to the pressing direction, P) และขนาน (along the pressing direction, A) กับทิศทางการอัดขึ้นรูป ในขณะที่ ค่า ZT สูงสุดของ $\text{Cr}_{1.94}\text{Ge}_2\text{Te}_6$ เท่ากับ 0.45 ตามทิศทางการวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ตั้งฉากกับทิศทางการอัดขึ้นรูปของตัวอย่าง ดังแสดงรูปที่ 2.25 [42]

X. Tang และคณะ (2017) รายงานผลการศึกษาผลของธาตุเจือ Mn และ Fe ไปแทนที่ตำแหน่ง Cr ในระบบโครงสร้างผลึกของ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ต่อการควบคุมความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าและแถบพลังงาน (band structure) ผลการคำนวณ First principles calculations แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดการผสมกันของออร์บิทัล (orbital hybridization) ระหว่าง d -orbital ของอะตอมที่ใช้เจือ กับ p -orbital ของอะตอม Te มีผลให้มีการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนของ density of state (DOS) รอบ Fermi level ดังรูปที่ 2.26 (a) นอกจากนี้ยังพบอีกว่าการเจือด้วยธาตุ Mn มีผลต่อการเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้ามากกว่าการเจือด้วยธาตุ Fe ผลการทดลองจากการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าด้วยการเจือธาตุ Mn พบว่า power factor เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก $0.23 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ เป็น $0.57 \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ ที่อุณหภูมิ 830 K สำหรับตัวอย่าง $\text{Cr}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ($x=0.05$) ร่วมกับการที่สารประกอบนี้มีลักษณะเป็น layered structure มีผลให้ค่าสภาพนำความร้อนต่ำลง ส่งผลให้ค่า ZT ของ $\text{Cr}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Ge}_2\text{Te}_6$ มีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.63 ที่อุณหภูมิ 830 K ดังแสดงในรูป 2.26 (b) [47]



รูปที่ 2.26 (a) แถบพลังงาน และ (b) ค่า ZT ของ Mn-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ [47]

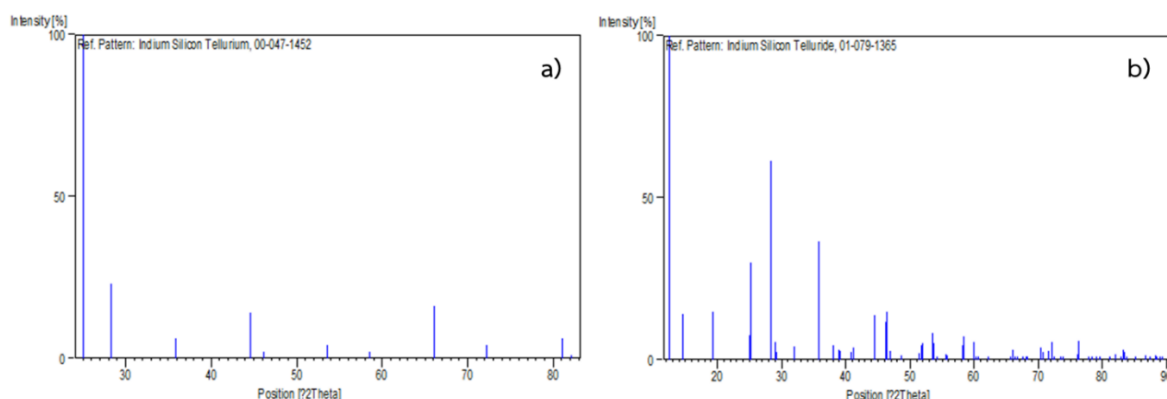
R. Lefèvre และคณะ (2017) รายงานผลการเตรียมและศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ layered tellurides สำหรับ AMTe_3 ($A = \text{In}$ และ Cr ; $M = \text{Ge}$ และ Si) โดยสารประกอบ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรัล (space group: $R\bar{3}H$) ที่มี lattice parameter $a = 7.0863(3) \text{ \AA}$ และ $c = 21.206(2) \text{ \AA}$ ผลการทดลองพบว่าทุกสารประกอบมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี InSiTe_3 และ $\text{Cr}_2\text{Si}_2\text{Te}_3$ มีลักษณะการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี โดยมีค่า power factor สูงสุดเท่ากับ 10^{-6} และ $10^{-5} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ ในขณะที่ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ และ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ มีค่า power factor เท่ากับ 10^{-4} และ $10^{-3} \mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ ตามลำดับ ค่าสภาพนำความร้อนของทุกสารประกอบมีค่าน้อยกว่า $2 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ โดยมีค่าลดลงเป็น $0.35 \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ที่อุณหภูมิ 673 K สำหรับ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ดังรูปที่ 2.27 สำหรับค่า ZT สูงสุดสำหรับ $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ เท่ากับ 0.45 ที่อุณหภูมิ 773 K และ $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ เท่ากับ 0.18 ที่อุณหภูมิ 673 K [48]



รูปที่ 2.27 (a) power factor และ (b) สภาพนำความร้อนของ layered tellurides $AMTe_3$ (A = In และ Cr; M = Ge และ Si) [48]

2.7 Indium tellurosilicate ($InSiTe_3$)

Indium silicon tellurium ($InSiTe_3$) เป็นสารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม derivative tellurosilicate family เช่น $AlSiTe_3$, $ScSiTe_3$ และ $CrSiTe_3$ [49] พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบชั้นๆ (intrinsically layered structure) เช่นเดียวกัน สำหรับสารประกอบ Indium silicon telluride ($InSiTe_3$) เป็นสารประกอบที่อยู่ในกลุ่ม M -(Si or Ge)-Te ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล ที่มี space group แบบ $P-3$ หรือ $P3$ [59] รูปแบบ XRD ของ $InSiTe_3$ แสดงดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 รูปแบบ XRD ของ $InSiTe_3$ ตาม space group (a) $P-3$ และ (b) $P3$ สำหรับ JCPDS nos. 47-1452 และ 01-079-1365 ตามลำดับ [59].

จากผลการรายงานผลของ R. Lefèvre และคณะ (2017) ว่า $InSiTe_3$ มีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่สูงและมีสภาพนำความร้อนที่ต่ำ ซึ่งแสดงลักษณะการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี [48] ดังรูปที่ 2.27 อย่างไรก็ตาม จากการตรวจสอบเอกสารงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการรายงานผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะของ $InSiTe_3$ ค่อนข้างน้อย โดยเฉพาะอย่างยิ่งยังไม่มีรายงานผลสมบัติทางไฟฟ้าและเทอร์โมอิเล็กทริกมากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยการเจือธาตุเพื่อปรับเปลี่ยนความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า โดยการเจือฟอสฟอรัสในสารประกอบ $InSiTe_3$ (P -doped $InSiTe_3$) โดยคาดหวังว่าฟอสฟอรัสจะสามารถเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของซิลิกอน (Si sites) ภายในโครงสร้างผลึกของ $InSiTe_3$

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ InSiTe_3 ที่มีการเจือด้วยฟอสฟอรัส (P-doped InSiTe_3) ด้วยปฏิกิริยาโดยตรงตามอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้นในเตาเผาที่อุณหภูมิสูง ทำการวิเคราะห์เฟส สัมพันธวิทยาปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ P-doped InSiTe_3 ในวิธีดำเนินการวิจัยนี้แบ่งขั้นตอนการดำเนินงานวิจัยออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

1. การสังเคราะห์ P-doped InSiTe_3
2. การเตรียมชิ้นงาน P-doped InSiTe_3 สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
3. เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์

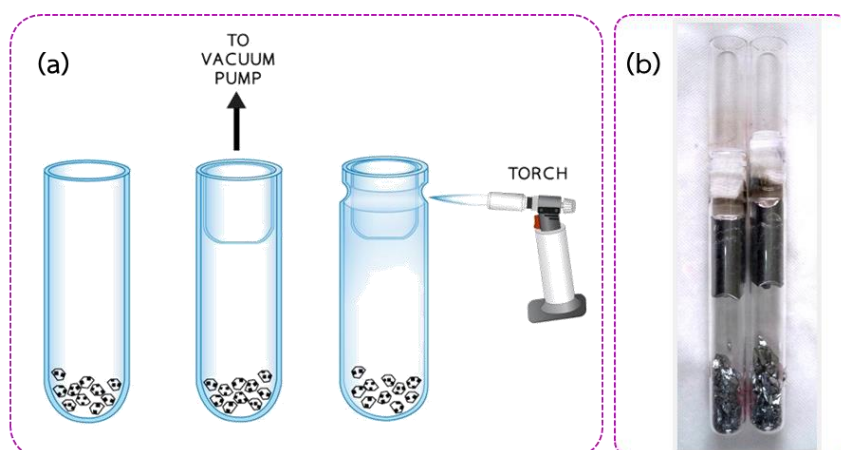
3.1 การสังเคราะห์ P-doped InSiTe_3

3.1.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

- 1) ซิลิกอน (Si chunks) เกรดสารกึ่งตัวนำไฟฟ้า
- 2) อินเดียมเทลลูไรด์ (In_2Te_3 chunks, 5N)
- 3) เทลลูเรียม (Te chunks, 5N)
- 4) ฟอสฟอรัส (P chunks, 4N)
- 5) หลอดควอตซ์ (quartz tube)
- 6) กรดไนตริก (HNO_3) เกรดวิเคราะห์ (analytical grade) บริษัท RCI Labscan
- 7) เอทานอล ความบริสุทธิ์ 95% บริษัท RCI Labscan
- 8) อะซิโตน ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท RCI Labscan
- 9) เ้าเซรามิก (crucible)
- 10) เครื่องชั่งสาร (weight balance)
- 11) ครกบดสาร (milling tools)
- 12) Arc melting (DIAVAC Limited, Japan)
- 13) เตาเผาอุณหภูมิสูง (furnace)

3.1.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์

- 1) ทำการเตรียม $\text{Si}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ โดยผสมซิลิกอนและฟอสฟอรัสตามอัตราส่วนโดยอะตอม (atomic ratio) ของ Si:P = 9:1
- 2) นำส่วนผสม Si:P มาทำการ arc melting ภายใต้สภาวะบรรยากาศก๊าซอาร์กอน จนเป็นเนื้อเดียวกัน ด้วยเครื่อง Arc melting ของ DIAVAC Limited ประเทศญี่ปุ่น
- 3) ทำการบดละเอียดผลิตภัณฑ์ $\text{Si}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ ที่ได้จากการทำ arc melting
- 4) นำสารตั้งต้นทั้งหมด คือ Si chunk, In_2Te_3 chunk, Te chunk และ $\text{Si}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ ตามอัตราส่วนผสมดังนี้ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ใส่ในหลอดควอตซ์ (quartz tube) ทำการดูดอากาศภายในหลอดควอตซ์ให้อยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 15 นาที หลังจากนั้นทำการเป่าปิดผนึกด้วยเปลวฟร้อน (torch) ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 การเตรียมสารตั้งต้นในหลอดควอตซ์ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาโดยตรงในเตาเผา

- 5) นำหลอดควอตซ์ที่บรรจุส่วนผสมของสารตั้งต้นและทำการปิดผนึกเรียบร้อยแล้วไปทำปฏิกิริยาโดยตรงในเตาเผาอุณหภูมิ 1173 K โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C/นาที่ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 วัน
- 6) หลังจากครบเวลา 3 วัน ทำการ quenching หลอดควอตซ์ที่บรรจุตัวอย่างในถึงน้ำแข็งเพื่อให้ตัวอย่างเย็นอย่างรวดเร็วเพื่อควบคุมเฟสของ InSiTe_3 ให้บริสุทธิ์
- 7) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ มาทำการบดให้เป็นผงละเอียด ทำการวิเคราะห์เฟสด้วยเครื่อง XRD

3.2 การเตรียมชิ้นงาน InSiTe_3 สำหรับวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

3.2.1 สารเคมี วัสดุและอุปกรณ์

- 1) แม่พิมพ์แกรไฟต์ (graphite die) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 mm (รูป 3.2)



รูปที่ 3.2 ตัวอย่างแม่พิมพ์แกรไฟต์ (graphite die) ขนาดต่างๆ

- 2) แผ่นแกรไฟต์ (graphite sheet) หนา 0.2 mm
- 3) ก๊าซอาร์กอน (Argon gas)

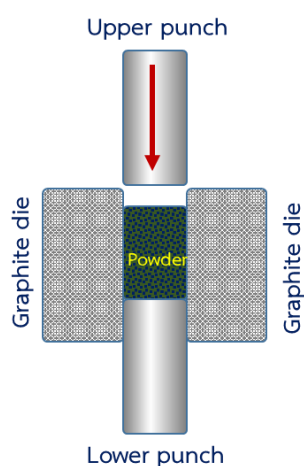
4) เครื่องอัดร้อน (hot pressing) ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 เครื่องอัดร้อน (hot pressing)

3.2.2 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)

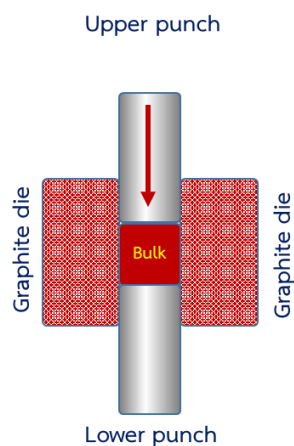
- 1) นำแผ่นแกรไฟต์มาฉนวนเป็นรูปทรงกระบอกแล้วสอดเข้าไปในช่องว่างของแม่พิมพ์แกรไฟต์ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 mm
- 2) นำผงละเอียดผลิตภัณฑ์ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) น้ำหนักประมาณ 8 g ใส่ลงในแม่พิมพ์แกรไฟต์ พร้อมประกอบแท่งอัด (punch) ที่ด้านบนและด้านล่างของแม่พิมพ์แกรไฟต์ ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 ไดอะแกรมการประกอบแม่พิมพ์แกรไฟต์เพื่อขึ้นรูปชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)

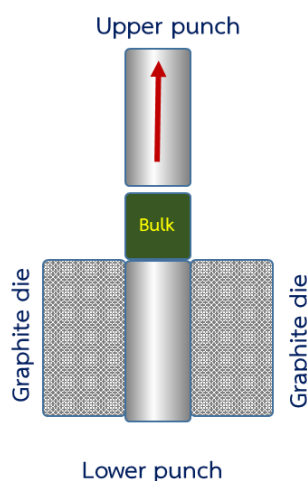
- 3) นำแม่พิมพ์แกรไฟต์ที่มีการบรรจุผงละเอียด $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ตามรายละเอียดในข้อ 2 เข้าเครื่องอัดร้อน

- 4) ทำการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิ 823 K เป็นเวลา 120 นาที ด้วยแรงดันในการผนึก (sintering pressure) เท่ากับ 40 MPa ภายใต้สภาวะบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน ไดอะแกรมการเผาผนึกด้วยการอัดร้อนแสดงในรูปที่ 3.5 ซึ่งเป็นกระบวนการเผาผนึกให้ผงละเอียดกลายเป็นชิ้นงาน (bulk sample) ทรงกระบอกที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 10 mm สูง 15 mm



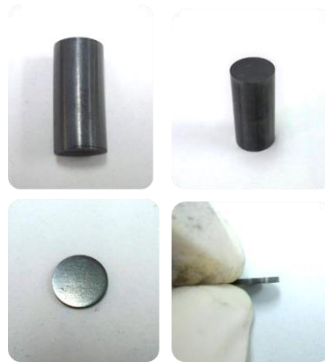
รูปที่ 3.5 ไดอะแกรมขณะเผาผนึกผงละเอียดให้เป็นชิ้นงานที่มีลักษณะทรงกระบอก

- 5) เมื่อเสร็จขั้นตอนการเผาผนึกแล้วปล่อยให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง และนำชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์แกรไฟต์ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 ไดอะแกรมการนำชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์แกรไฟต์

- 6) นำชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่ได้จากการเผาผนึกมาทำการตัดบางส่วนให้เป็นแผ่นบาง (disk) ทรงกลมที่มีความหนา 1 mm จำนวน 3 ตัวอย่าง และทรงกระบอกที่มีความสูง 12 mm จำนวน 1 ตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 ชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่ได้จากการอัดร้อน

- 7) ทำการวัดความสูงหรือความหนาและเส้นผ่าศูนย์กลางของตัวอย่างชิ้นงาน ร่วมกับการชั่งน้ำหนัก เพื่อนำไปคำนวณหาความหนาแน่นของตัวอย่าง (d_{exp})
- 8) นำชิ้นงานแผ่นบาง (disk) ทรงกลมที่มีความหนา 1 mm ไปวิเคราะห์เฟสด้วยเทคนิค XRD และนำรูปแบบ XRD ไปวิเคราะห์ร่วมกับเทคนิค Rietveld refinement ด้วยโปรแกรม FullProf [60] เพื่อคำนวณหา lattice parameters ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)
- 9) นำชิ้นงานที่มีรูปลักษณะเป็นทรงกระบอกที่มีความสูงประมาณ 10-12 mm มาวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ZEM 1 ULVAC ภายใต้บรรยากาศของฮีเลียม ในช่วงอุณหภูมิ 323 – 723 K นำผลที่ได้มาคำนวณค่า power factor ($\mu\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$) ตามสมการที่ 3.1

$$\text{Power factor} = \frac{S^2}{\rho} \quad (3.1)$$

โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient), $\mu\text{V}/\text{K}$

ρ = ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega\cdot\text{cm}$

- 10) นำชิ้นงานที่เป็นแผ่นบางทรงกลมที่มีความหนา 1 mm มาทำการวัดค่าสภาพแพร่ความร้อน (thermal diffusivity) ในช่วง 323 – 723 K ด้วยเครื่อง Laser flash thermal constant analyzer (TC-7000 ULVAC ภายใต้สภาวะสุญญากาศ
- 11) คำนวณสภาพนำความร้อนจากผลการวัดค่าสภาพแพร่ความร้อน ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ด้วยสมการที่ 3.2-3.4

$$\kappa = \alpha d C_p \quad (3.2)$$

$$d = \frac{m}{V} \quad (3.3)$$

$$C_p = 3ZR \quad (3.4)$$

โดยที่ κ = สภาพนำความร้อน, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

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

d = ความหนาแน่นของตัวอย่าง, kg/m^3

C_p = ค่าความจุความร้อน (heat capacity : C_p), J/(kg.K)

m = น้ำหนักของตัวอย่าง, kg

V = ปริมาตรของตัวอย่าง, m^3

Z = จำนวนของอะตอมในหน่วยสูตรโมเลกุลต่อน้ำหนักโมเลกุล (mol/g)

R = ค่าคงที่ของก๊าซ (gas constant), J/(K.mol)

- 12) คำนวณหาค่า dimensionless figure of merit (ZT) จากความสัมพันธ์ของค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำความร้อนของชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่อุณหภูมิอื่นๆ ในช่วง 323 – 723 K ดังสมการที่ 3.5

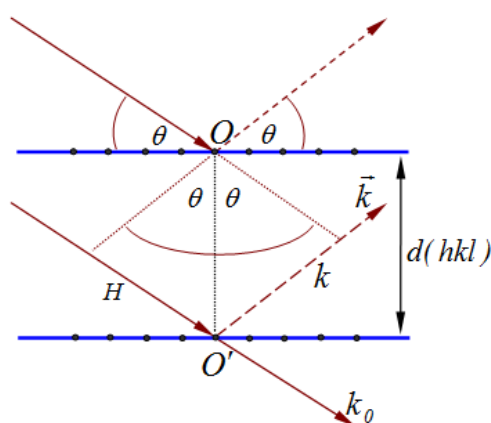
$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} \quad (3.5)$$

3.3 เครื่องมือและเทคนิคการวิเคราะห์

3.3.1 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

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

หลักการและวิธีการวิเคราะห์ของเทคนิค XRD ใช้คุณสมบัติการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นไปตามสมการของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในรูปที่ 3.8 เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการปล่อยรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นที่แน่นอน (λ) และทราบค่าความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงาน แล้วทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัด (detector) เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการเลี้ยวเบนเป็นรังสีที่ประกอบด้วยรังสีเอ็กซ์ที่กระเจิงจากอะตอมจำนวนมากแล้วมารวมกันแบบเสริมกัน



รูปที่ 3.8 ไดอะแกรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law)

จากรูปที่ 3.8 สามารถเขียนความสัมพันธ์ของ path difference ของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้เป็น

$$\delta = HO + OK = 2d(hkl)\sin\theta \quad (3.6)$$

รังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการเลี้ยวเบนของทั้งสองระนาบนี้มีเฟสตรงกัน ทำให้เกิดการรวมตัวแบบเสริมกัน ก็ต่อเมื่อ path difference มีขนาดเท่ากับจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่น λ ตามสมการกฎของแบรกก์

$$2d(hkl)\sin\theta = n\lambda \quad (3.7)$$

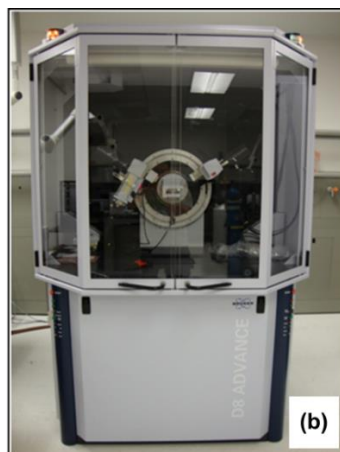
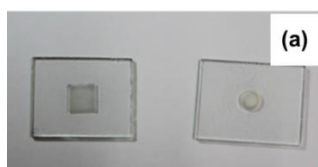
โดยที่ $n = 1, 2, 3,$

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

d = ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ = มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบผลึก

สมการ 3.7 คือกฎของแบรกก์ อธิบายได้ว่า การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นก็ต่อเมื่อค่าของ d_{hkl} , θ และ λ ที่ทำให้สมการนี้เป็นจริง เมื่อค่า $n = 1, 2, 3, \dots$ โดยมุม θ ที่เข้าเงื่อนไขการเลี้ยวเบนเรียกว่า มุมแบรกก์ (Bragg angle) และค่า n เป็นลำดับการเลี้ยวเบน ซึ่งมุมแบรกก์ที่เล็กที่สุดสำหรับค่า d_{hkl} และ λ ที่กำหนดให้เป็นมุมที่ทำให้การเลี้ยวเบนลำดับที่ 1 ($n = 1$) โดยมุมตกกระทบหรือมุมเลี้ยวเบน (θ) ของรังสีเอ็กซ์ นั้นขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย



รูปที่ 3.9 (a) XRD holder และ (b) เครื่อง XRD รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker (ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)

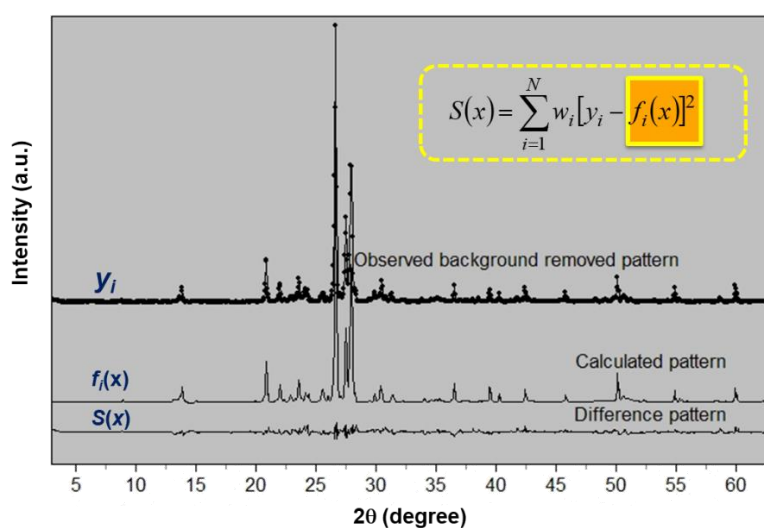
วิธีการที่ใช้หาเฟสสำหรับงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการวิเคราะห์มีรายละเอียดดังนี้ นำตัวอย่างผงและชิ้นงาน CAO มาติดบน XRD holder (ดังรูป 3.9a) โดยสภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์คือ λ ของ $CuK\alpha = 0.154056$ nm ช่วงมุม 2θ ตั้งแต่ 10–100 องศา ใช้อัตราการสแกน $0.04^\circ/\text{วินาที}$ โดยใช้เครื่อง X-ray Powder Diffractometer ของบริษัท Bruker รุ่น D8 Advance (รูปที่ 3.9b) หลังจากได้ผลวิเคราะห์แล้ว นำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เพื่อวิเคราะห์หาเฟส หาโครงสร้างผลึกต่อไป

3.3.2 การวิเคราะห์รูปแบบ XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

การวิเคราะห์ Rietveld refinement เป็นการพิจารณารูปแบบ XRD ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD มาเปรียบเทียบกับค่าจำลองโมเดลโครงสร้างที่กำหนดขึ้นบนพื้นฐานของการทำซ้ำกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองจนได้โมเดลจำลองที่มีความน่าเชื่อถือและยอมรับได้ การวิเคราะห์นี้ถูกคิดค้นและพัฒนาโดย Dr. Hugo Rietveld นักฟิสิกส์ ตั้งแต่ปีคริสต์ศักราช 1966 เป็นต้นมา [60] ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ทำให้นักวิจัยเข้าใจโครงสร้างของวัสดุและสามารถปรับปรุงสมบัติของวัสดุ ซึ่งเป็นผลวิเคราะห์ทางคุณภาพ อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคยังทราบถึงผลวิเคราะห์เชิงปริมาณ คือทำให้ทราบอัตราส่วนของเฟสทั้งที่เป็นผลึก (Crystal phase) และอสัณฐาน (amorphous phase) ที่ผสมรวมกันในตัวอย่างอีกด้วย หลักการของ Rietveld refinement ใช้การหาค่าความสัมพันธ์ที่เหมาะสมกับข้อมูล (fitting) ที่มีความผิดพลาดน้อยที่สุด ผ่านวิธี nonlinear least-square method ดังสมการที่ 3.8 โดยให้ค่า $S(x)$ คือ ค่าเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักของความแตกต่างยกกำลังสอง (sum of weighted squares of residuals) ให้มีค่าน้อยที่สุดในการทำการ refining หรือการทำ refinement ที่มีค่าการจำลองผ่านโมเดลมีความใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากการทดลองมากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 3.10 [60,61]

$$S(x) = \sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (3.8)$$

- เมื่อ i = the step number,
 N = the total number of data points,
 y_i = the observed intensity,
 w_i = the statistical weight based on counting statistic ($1/y_i$),
 $f_i(x)$ = the calculated intensity at a diffraction angle of 2θ



รูปที่ 3.10 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

ที่มา: <http://www.xrd.us/services/quantificatin.htm>

เทอมของ $f_i(x)$ เป็น model function สำหรับการทำให้ค่าความผิดพลาดน้อยที่สุดผ่าน least squares method (non-linear) โดยเป็น model function ของความเข้มที่ได้จากการคำนวณ (calculated intensity) โดยเทอม $f_i(x)$ ประกอบด้วยผลรวมของ Bragg reflection กับ Background intensity ดังสมการที่ 3.9 [61]

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F(h_K)|^2 P_K L(\theta_K) G(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (3.9)$$

- เมื่อ $f_i(x)$ = calculated intensity at the i^{th} step
 s = scale factor for the particular phase
 $S_R(\theta_i)$ = correction factor for surface roughness
 $A(\theta_i)$ = absorption factor (transmission coefficient)
 $D(\theta_i)$ = correction for the constant irradiation width
 K = reflection number
 m_K = multiplicity
 $F(h_K)$ = structure factor
 h_K = reflection indices (hkl) for a Bragg reflection
 P_K = correction factor for preferred orientation
 $L(\theta_K)$ = Lorentz and polarization factor (neutron diffraction)
 θ_K = Bragg angle
 $G(\Delta 2\theta_{iK}) \equiv G(2\theta_i - 2\theta_K)$ = profile shape function
 $y_b(2\theta_i)$ = background correction at the i^{th} step

จากสมการที่ 3.9 ตัวแปรที่มีต่อความเข้มของการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (diffraction intensity) มีหลายตัวแปรที่ควรพิจารณาระหว่างการทำ Rietveld refinement ดังนี้

- 1) Scale factor ของแต่ละเฟสที่ผสมกันอยู่ในตัวอย่าง
- 2) Absorption factor
- 3) Multiplicity
- 4) Structure factors (Form factors)
- 5) A Lorentz-Polarization factor
- 6) Temperature factor or atomic displacement
- 7) Preferred orientation (texture)
- 8) Problems: extinctions, absorption, contrast, graininess, sample volume, beam size, inhomogeneity และอื่น

ค่าความน่าเชื่อถือหรือยอมรับ (Reliability indices) ของข้อมูลที่ได้จากการทำ Rietveld refinement ถือว่ามีความสำคัญเพื่อพิจารณาความน่าเชื่อถือของโมเดลจำลองว่ามีความเหมาะสม

เพียงพอและมีความถูกต้องมากน้อยเพียงใด โดยค่าความน่าเชื่อถือควรมีค่าน้อยที่สุดเท่าที่สามารถทำการ refinement ได้ โดยมีอยู่หลายค่าด้วยกันและค่าเหล่านี้ถูกแสดงทุกครั้งที่มีการทำ refinement มีรายละเอียด ดังนี้

1) Profile factor (*R*-patten) ค่า R_p เป็นค่าที่ได้จากความแตกต่างระหว่างข้อมูลที่ได้จากการทดลองและการคำนวณ

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]}{\sum_{i=1}^N y_i}, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i}} \quad (3.10)$$

2) Weighted profile factor (*R*-weighted pattern) ค่า R_{wp} เป็นค่าที่ถือว่ามีความสำคัญว่าการทำ refinement ระหว่างจุดของข้อมูลที่มีความเข้มสูง (intense peak) และค่าที่มีความเข้มต่ำ (background) โดยค่านี้ยังมีค่าน้อยยิ่งดี โดยทั่วไปแล้วควรมีค่าต่ำกว่า 10

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]^2}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i}} \quad (3.11)$$

3) Expected Weighted profile Factor (*R*-expected) ค่า R_{exp} เป็นค่าที่ได้จากประเมินสิ่งรบกวนของข้อมูลดิบ (noise of the data) โดยถ้าค่า R_{exp} มีค่าน้อยแสดงว่าค่ามุลติบที่ได้มีคุณภาพดี

$$R_{exp} = \left(\frac{N - P}{\sum_{i=1}^N w_i y_i} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i}} \quad (3.12)$$

เมื่อ N = number of points (Observations)

P = number of parameters (Adjusted parameters)

4) Goodness of fit (*S* or *GOF*) โดยเป็นอัตราส่วนระหว่าง R_{wp}/R_{exp} โดยถ้ามีค่า S น้อยแสดงว่ามีการ fitting ที่ดี มีความผิดพลาดของโมเดลน้อย (model error) น้อย โดยค่าทางทฤษฎีประมาณ 1.35 [61] แต่ถ้าค่า S มีค่าต่ำกว่า 1.00 แสดงว่ามีความผิดพลาดในการทำ Rietveld refinement

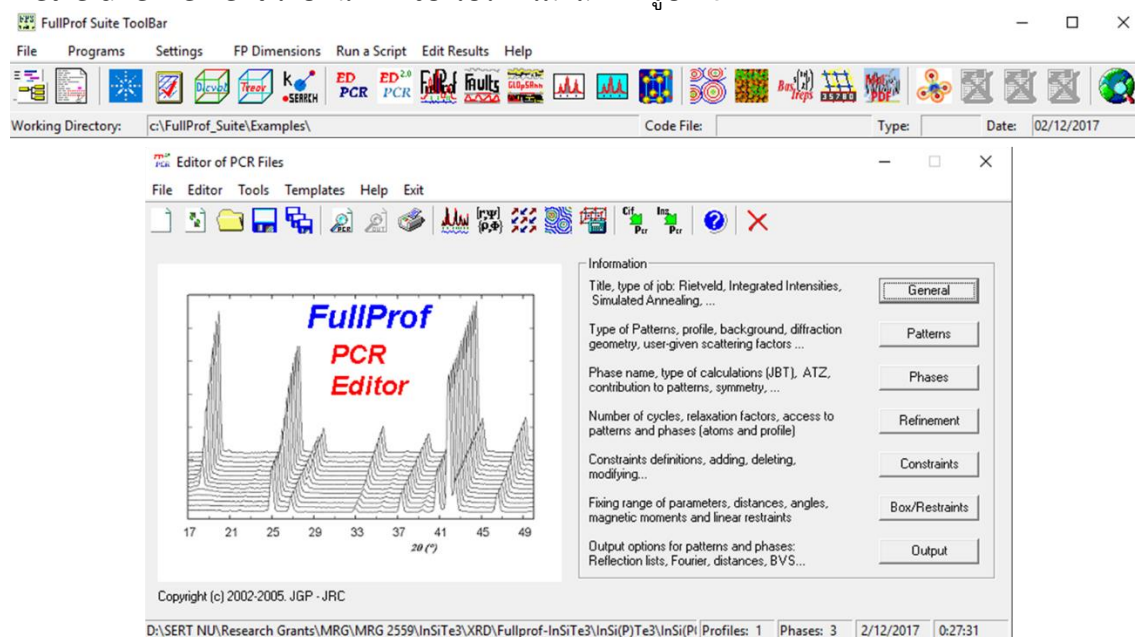
$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \left(\frac{\sum_{i=1}^N w_i [y_i - f_i(x)]^2}{N - P} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad w_i = \frac{1}{\sqrt{y_i}} \quad (3.13)$$

5) Reduced chi-square (χ^2) เป็นค่าที่นำ Goodness of fit มายกกำลังสอง

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2 = S^2 \quad (3.14)$$

โดยการเปรียบเทียบของกระบวนการทั้งหมดที่ได้พิจารณาจากค่า R โดยค่า R เหล่านี้ควรมีค่าน้อยๆ ส่วนคุณภาพของกระบวนการจำลองโครงสร้างส่วนใหญ่พิจารณาจาก R_{wp} ที่ควรมีค่าต่ำกว่า 10 และ χ^2 ซึ่งควรมีค่าอยู่ระหว่าง 1 – 1.5 ถึงมีค่าที่มีความถูกต้องแม่นยำสูง แต่ถ้ามีค่าน้อยกว่า 1 นั้นหมายความว่ามีส่วนสิ่งผิดพลาดไป

ในงานวิจัยนี้มีการใช้โปรแกรม Fullprof [60] ในการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement โดยหน้าต่างของโปรแกรมแสดงดังรูปที่ 3.11

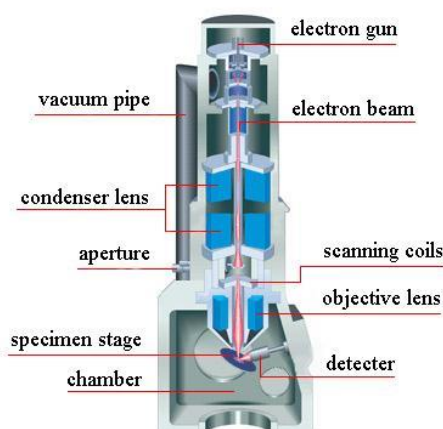


รูปที่ 3.11 หน้าต่างโปรแกรม Fullprof [60]

3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอน เป็นแหล่งกำเนิดแสง โดยมี electron gun ทำหน้าที่ผลิตลำอิเล็กตรอน SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะ สันฐานของวัสดุในระดับจุลภาค ซึ่งเป็นรายละเอียดที่เล็กมาก และได้ภาพเป็น 3 มิติ และเนื่องจาก ข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะสันฐานบางชนิดที่ ต้องการศึกษากลับความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดาที่มีค่าต่ำ ใช้ดู วัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 μm และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3,000 เท่า จึงไม่สามารถตรวจสอบ รายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากกว่านี้ได้ ทำให้มีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องใช้กล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดมากกว่า และมีอำนาจแยกแยะเชิงระยะ (spatial resolution) สูง เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสันฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3,000 เท่า จนถึงระดับ มากกว่า 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ ตั้งแต่ 3 ถึง 100 nm อีกทั้งยังสามารถใช้งานร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์อื่น เช่น Energy Dispersive

Spectrometry (EDS) เพื่อวิเคราะห์หาส่วนประกอบของธาตุเคมี คำนวณธาตุเชิงปริมาณและการกระจายตัวของธาตุในตัวอย่างและ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี จึงทำให้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นที่นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางในปัจจุบัน [62,63]



รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [62]

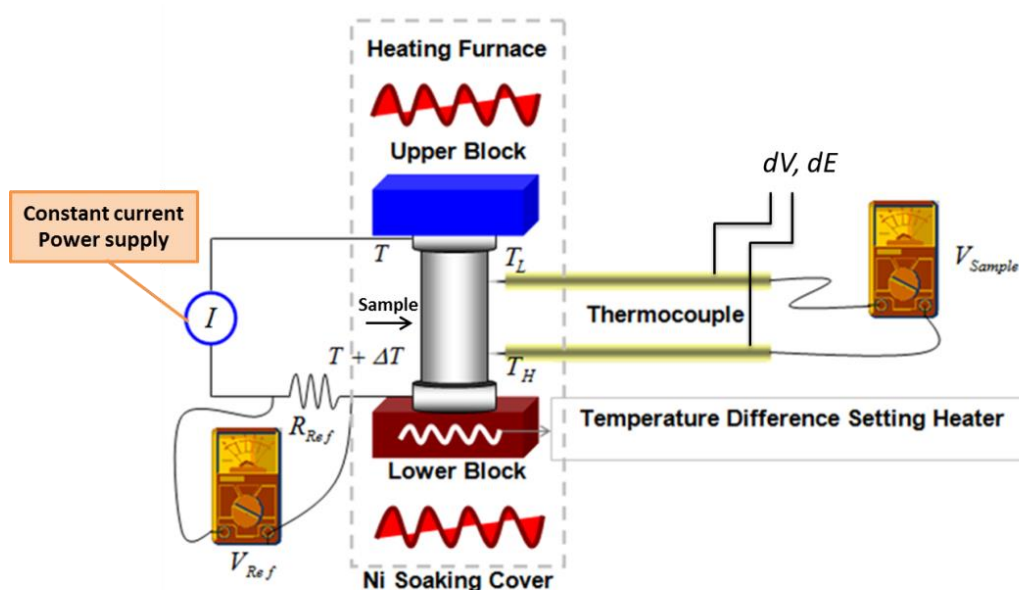
หลักการทำงานของกล้อง SEM โดยสังเขปคือ ภายในคอลัมน์ (column) ของเครื่องมีแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ทำจากขดลวดทั้งสแตนเลสซึ่งทำหน้าที่ปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา (primary electron) โดยสามารถควบคุมปริมาณการปลดปล่อยอิเล็กตรอนด้วยศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (high voltage) และใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสให้อิเล็กตรอนนั้นตกกระทบบนชิ้นงานและส่องกราดไปบนผิวของตัวอย่าง และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบบนชิ้นงานตัวอย่างมีการเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนกับผิวชิ้นงานได้หลายประการ เช่น Back scattered electron, Secondary electron, Characteristic X-rays และอื่นๆ เป็นต้น สัญญาณแบบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นตามอันตรกิริยา ไม่ว่าจะเป็นสัญญาณจากอิเล็กตรอนในชิ้นงานที่หลุดออกมา (secondary electron) อิเล็กตรอนที่กระดอนกลับ (back scattered electron) หรือ x-ray สัญญาณแต่ละชนิดถูกจับด้วยหัววัด (detector) และแปลงผลเป็นสัญญาณทางไฟฟ้า และแปลเป็นภาพในที่สุด ส่วนประกอบของกล้อง SEM แสดงดังรูปที่ 3.12 และกล้อง SEM ที่ใช้ในงานวิจัยแสดงดังรูปที่ 3.13 คือ Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL ที่ติดตั้ง ณ ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ (ศวท-มช.)



รูปที่ 3.13 Field emission-scanning electron microscope (FESEM, JSM-6335F) ของบริษัท JEOL ที่มีการติดตั้งชุด Energy Dispersive Spectrometry (EDS)

3.3.4 การวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยเครื่อง ULVAC ZEM-1

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่อง ULVAC ZEM-1 ของบริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น เป็นอุปกรณ์ที่สามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกันทั้งสองค่าในเวลาเดียวกัน ตามอุณหภูมิที่กำหนดไว้ภายใต้สภาพแวดล้อมของก๊าซฮีเลียม (Helium atmosphere) โดยสามารถวัดอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800°C การกำหนดตัวแปรและการสั่งงานในการวัดถูกควบคุมด้วยโปรแกรมผ่านระบบคอมพิวเตอร์ ซึ่งมีการกำหนดการวัดโดยอัตโนมัติด้วยความแตกต่างของอุณหภูมิในแต่ละอุณหภูมิตามที่ระบุไว้ และมีการกำหนดกระแสที่จ่ายผ่านชิ้นงานโดยทั่วไปประมาณ 100 mA รูปที่ 3.14 แสดงไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 และรูปที่ 3.15 แสดงเครื่องมือวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค รุ่น ULVAC ZEM-1 ของบริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น



รูปที่ 3.14 ไดอะแกรมของเครื่องมือ ULVAC ZEM-1 สำหรับใช้ในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคภายใต้บรรยากาศของก๊าซฮีเลียม

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

$$\rho_{\text{Sample}} = \frac{V_{\text{Sample}}}{V_{\text{Ref}}} \times R_{\text{Ref}} \times \frac{A_{\text{Sample}}}{L_{\text{Sample}}} \quad (3.15)$$

โดยที่ ρ_{Sample} = สภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity), $\Omega \cdot \text{m}$

V_{Sample} = ความต่างศักย์ของตัวอย่าง (voltage between two probes), V

V_{Ref} = ความต่างศักย์อ้างอิง (voltage dropped across the standard resistor), V

R_{Ref} = ความต้านทานอ้างอิง (standard resistor), Ω

A_{Sample} = พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่างชิ้นงาน (cross section of the sample), m^2

L_{Sample} = ระยะห่างของเทอร์โมคัปเปิล (distance between two thermocouples), m

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

$$S = \frac{V_{\text{Sample}}}{T_H - T_L} \quad (3.16)$$

โดยที่ S = สัมประสิทธิ์ซีเบค, V/K

V_{Sample} = ความต่างศักย์ของตัวอย่าง (voltage between two probes), V

T_H = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของขั้วด้านร้อน, K

T_L = อุณหภูมิสัมบูรณ์ของขั้วด้านเย็น, K

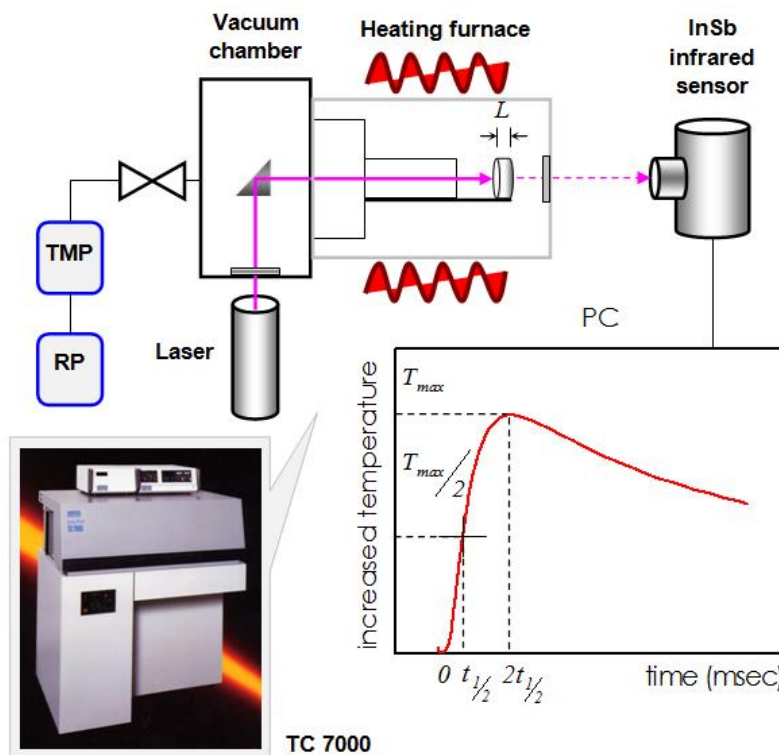


รูปที่ 3.15 เครื่องมือวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ULVAC ZEM-1 บริษัท ULVAC-RiKO ประเทศญี่ปุ่น (Yamanaka Lab, Osaka university, Japan)

3.3.5 การวัดสมบัติทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer

การวัดสมบัติทางความร้อนของชิ้นงานทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและวัสดุอื่นๆ สามารถวัดได้โดยเทคนิค Laser flash thermal diffusivity (LFTD) เป็นเทคนิคที่นิยมใช้กันในปัจจุบันสำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อน (thermal diffusivity, α) ของชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ไดอะแกรมของส่วนประกอบสำหรับเครื่องมือ LFTD แสดงดังรูปที่ 3.16 โดยตัวอย่างชิ้นงานที่นำมาใช้วัดต้องมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางมากกว่าความหนาของชิ้นงาน ปกติตัวอย่างที่นำมาใช้วัดมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm

หนาประมาณ 0.1 cm จากรูปหน้าชิ้นงานฝั่งซ้ายถูกรับแสงเลเซอร์แบบลูกคลื่น (pulse) ภายในเวลาไม่เกินระดับมิลลิวินาที (millisecond) อุณหภูมิที่เกิดขึ้นฝั่งตรงข้ามหรือหน้าชิ้นงานด้านขวาถูกตรวจจับอุณหภูมิด้วยเซนเซอร์อินฟราเรด (infrared sensor)



รูปที่ 3.16 ไดอะแกรมส่วนประกอบของเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น (Yamanaka Lab, Osaka university, Japan)

ในงานวิจัยนี้ มีการใช้เครื่องมือสำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อนด้วยวิธี Laser flash ในสถานะสุญญากาศ ด้วยเครื่อง Thermal-constantan Analyzer รุ่น TC 7000 บริษัทผู้ผลิต ULVAC-RIKO ประเทศญี่ปุ่น แสดงในรูปที่ 3.16 หลักการทำงานของเครื่องคือ การวัดการสูญเสียความร้อนบนผิวหน้าด้านหลังของตัวอย่างหลังจากได้รับความร้อนจากการยิงด้วยแสงเลเซอร์ที่ผิวด้านหน้าของชิ้นงาน การวัดอุณหภูมิพบว่าได้พีคอุณหภูมิสูงขึ้น หลังจากนั้นอุณหภูมิลดลงจนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง ดังนั้นเวลาที่ต้องใช้ในการคำนวณค่าการแพร่ความร้อนเป็นเวลาที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของพีคอุณหภูมิสูงสุดที่ผิวด้านด้านหลังของชิ้นงาน ทำให้ $t_{1/2}$ ถูกใช้ในการคำนวณค่าการแพร่ความร้อนตามสมการนี้

$$\alpha = \frac{1.37 \square^2}{\square^2 \square_{1/2}} \quad (3.17)$$

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

B = ความหนาของชิ้นงานตัวอย่าง, m

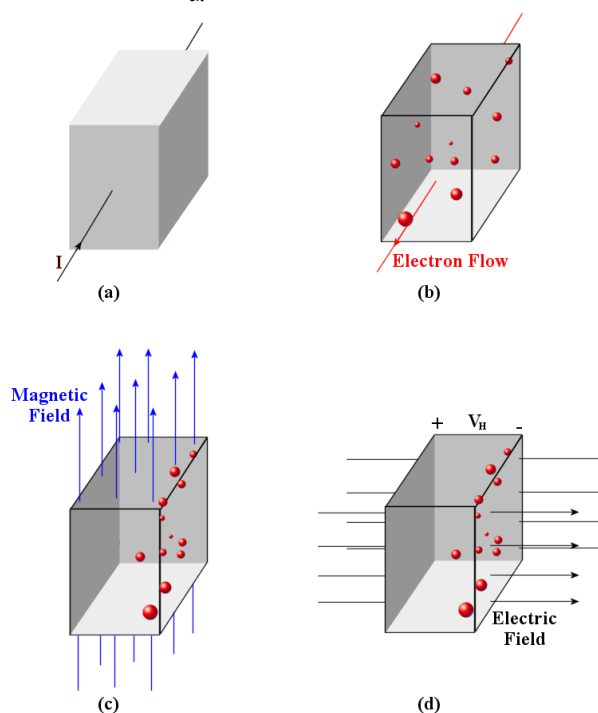
$t_{1/2}$ = เวลาที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด, s

การคำนวณค่าความหนาแน่นสามารถคำนวณได้จากการวัดน้ำหนักของตัวอย่างหารด้วยปริมาตรของสารตัวอย่าง โดยปริมาตรของสารตัวอย่างคำนวณจากการวัดขนาดของตัวอย่างชิ้นงาน

สำหรับตัวอย่างชิ้นงานที่เป็นแท่งสี่เหลี่ยมสามารถคำนวณปริมาตรจากสูตร กว้าง×ยาว×สูง เป็นต้น ค่า C_p สามารถประมาณค่าได้จากโมเดลของ Dulong-Petit ตามสมการ 3.4 สำหรับกรณีที่อุณหภูมิที่ทำการศึกษามีค่าสูงกว่าอุณหภูมิ Debye (Debye temperature) ของชิ้นงาน และสำหรับกรณีที่อุณหภูมิของการศึกษามีค่าต่ำกว่าอุณหภูมิ Debye ของชิ้นงานตัวอย่าง ค่า C_p สามารถคำนวณได้จากกฎของ T^3 Debye (T^3 law of Debye)

3.3.6 การวิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าและสภาพคล่องตัวของพาหะ

หลักการของปรากฏการณ์ฮอลล์คือ เมื่อนำแผ่นตัวนำบางที่มีกระแสไฟฟ้าผ่านไปวางไว้ในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก พาหะที่มีประจุ (charge carriers) ในตัวนำสามารถเบนไปจากแนวทางเดิมได้ และการเบนนี้มีผลทำให้เกิดสนามไฟฟ้าในตัวนำในทิศตั้งฉากกับทั้งกระแสไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก วิธีการวัดความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้าและสภาพคล่องตัวของพาหะของตัวอย่าง โดยทั่วไปใช้วิธีการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect measurement) ผ่านวิธีการของ Van der Pauw method [64,65] ดังแสดงในรูปที่ 3.17 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์ร่วมกับวิธีการวัดของ Van der Pauw

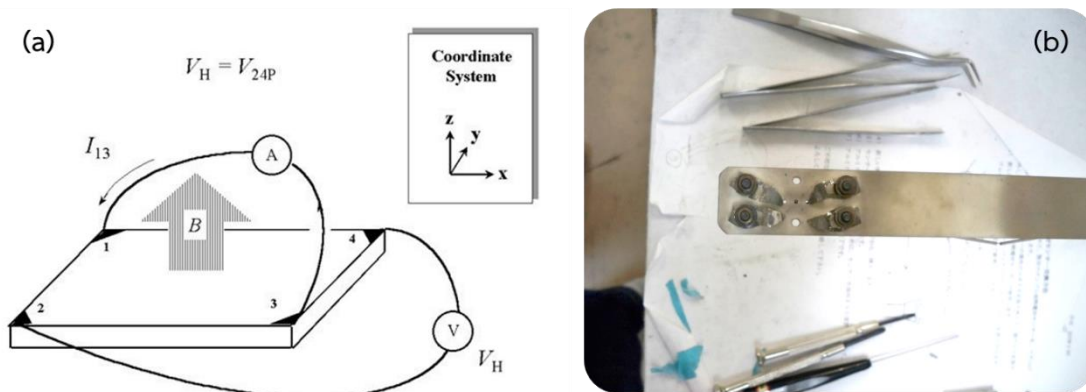


รูปที่ 3.17 การเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) และการตรวจวัดด้วยวิธี Van der Pauw method ที่มา: https://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Pauw_method

- กระแสไฟฟ้า (I) ไหลผ่านชิ้นงานตั้งอย่างจากด้านหน้าไปด้านหลัง
- มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศทางตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้า (I) จากด้านหลังมาด้านหน้า
- เมื่อใส่สนามแม่เหล็กในทิศทางจากด้านล่างขึ้นบนของชิ้นงานตัวอย่าง ทำให้มีแรงแม่เหล็กกระทำกับอิเล็กตรอน ส่งผลให้อิเล็กตรอนเบี่ยงเบนไปสะสมที่ขอบชิ้นงานด้านขวา
- เมื่อเวลาผ่านไป อิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ขอบด้านขวาของชิ้นงาน ขณะที่ขอบด้านซ้ายเป็นประจุบวกหรือโฮลเป็นจำนวนมากเช่นกัน ดังนั้นการที่มีประจุไฟฟ้าที่ต่างชนิดกันที่ทั้งขอบด้านซ้ายและขวา ส่งผลให้เกิดสนามไฟฟ้า (electric field) ในทิศทางจากซ้ายไปขวา และมีการเกิดความต่างศักย์ฮอลล์ร่วมด้วย (Hall voltage)

ความต่างศักย์ฮอลล์ หากตัวอย่างเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี บ่งบอกถึงพาหะที่มีความหนาแน่นมากคือโฮล ทำให้ขั้วบวกของแหล่งจ่ายไฟทำการผลักให้โฮลเคลื่อนที่จากซ้ายไปขวา คือเคลื่อนที่เข้าหาอิเล็กตรอนนั่นเอง ในทางตรงกันข้ามสำหรับวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น พาหะนำไฟฟ้าข้างมากคืออิเล็กตรอน ดังนั้น ขั้วลบของแหล่งจ่ายไฟทำการผลักดันให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากด้านซ้ายไปด้านขวา หรือเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเข้าหาโฮล

วัดปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect measurement) ผ่านวิธีการของ Van der Pauw method ใช้ตัวอย่างชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแผ่นบาง ไม่มีรูพรุน ขนาดชิ้นงานประมาณ $\sim 8 \times 8 \text{ mm}^2$ หนา $\sim 1 \text{ mm}$ หัวโพรบ (probe) ที่ทำการวิเคราะห์ทำการเชื่อมต่อกับตัวอย่างทั้ง 4 มุม ของชิ้นงานตัวอย่างที่เป็นรอยสัมผัสโอห์มมิก (ohmic contact) ซึ่งเป็นเป็นบริเวณหน้าสัมผัสระหว่างวัสดุสารกึ่งตัวนำกับโลหะที่แสดงพฤติกรรมของกระแสที่ไหลผ่านกับแรงดันตกคร่อมในลักษณะสมมาตรและเป็นเชิงเส้น โดยทั่วไปการสร้างขั้วไฟฟ้าให้กับวัสดุสารกึ่งตัวนำต้องทำให้หน้าสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้ากับวัสดุสารกึ่งตัวนำเป็นลักษณะของโอห์มมิก ดังแสดงในรูป 3.18



รูปที่ 3.18 (a) ภาพการติดตั้งหัวโพรบทั้ง 4 มุม บนชิ้นงาน และ (b) ตัวอย่างจริงของหัวโพรบทั้ง 4 มุมที่เป็นรอยต่อแบบโอห์มมิกสำหรับวิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์

การคำนวณค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และ สภาพความต้านทานในสองมิติหรือแผ่น (sheet resistance, R_{sheet}) ได้จากสมการ

$$\rho = \frac{\pi L_3}{\ln 2} \frac{R_a + R_b}{2} F \quad (3.18)$$

และ

$$R_{\text{sheet}} = \frac{\rho}{L_3} \quad (3.19)$$

เมื่อ L_3 = ความหนาของชิ้นงานตัวอย่าง (sample thickness)

R_a และ R_b = ค่าเฉลี่ยของสภาพต้านทานที่มีตำแหน่งตรงข้ามกัน (averages of the opposite side resistances)

F = balance factor

โดยค่า F สามารถคำนวณได้จากสมการ 3.20

$$\sinh\left(\frac{r_{ratio} - 1 \ln 2}{r_{ratio} - 1F}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{F}\right), 0 \leq F \leq 1 \quad (3.20)$$

เมื่อ $r_{ratio} = |R_a/R_b|$

ดังนั้น สัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall coefficient, R_H) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.21 คือ

$$R_H = \frac{L_3}{B} \frac{V_H}{I_s} = \frac{L_3}{B} \left| \frac{R_c + R_d}{2} \right| \quad (3.21)$$

เมื่อ V_H = ค่าความต่างศักย์ฮอลล์ที่วัดได้จากตัวอย่างชิ้นงาน (measured Hall voltage)
 B = ความเข้มสนามแม่เหล็กที่จ่ายระหว่างการวิเคราะห์ (applied magnetic field)
 I_s = กระแสไฟฟ้า
 R_c และ R_d = ค่าเฉลี่ยสภาพต้านทานฮอลล์ ของแต่ละทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า
 (averages of the Hall resistances for each electric current direction)

โดยค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (R_H) เป็นค่าที่ได้จากการเครื่องมือวิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์ ดังนั้นทำให้สามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (n_H) และสภาพคล่องตัวของพาหะ (μ_H) ของตัวอย่างได้จากสมการ 3.22 และ 3.23 โดยพิจารณาให้สารประกอบ InSiTe₃ ในงานวิจัยนี้มี electronic state เป็นแบบ single-band picture

$$n_H = \frac{1}{eR_H} \quad (3.22)$$

และ

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (3.23)$$

เมื่อ e = elementary electric charge ($1.6021766208(98) \times 10^{-19}$ C)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์ ดังรูปที่ 3.19 โดยทำการวิเคราะห์ที่สถานะอุณหภูมิห้องและมีการจ่ายสนามแม่เหล็กที่ความเข้ม 0.5 T



รูปที่ 3.19 เครื่องมือวิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect measurement) ของ Toyo Resitest 8300, Japan

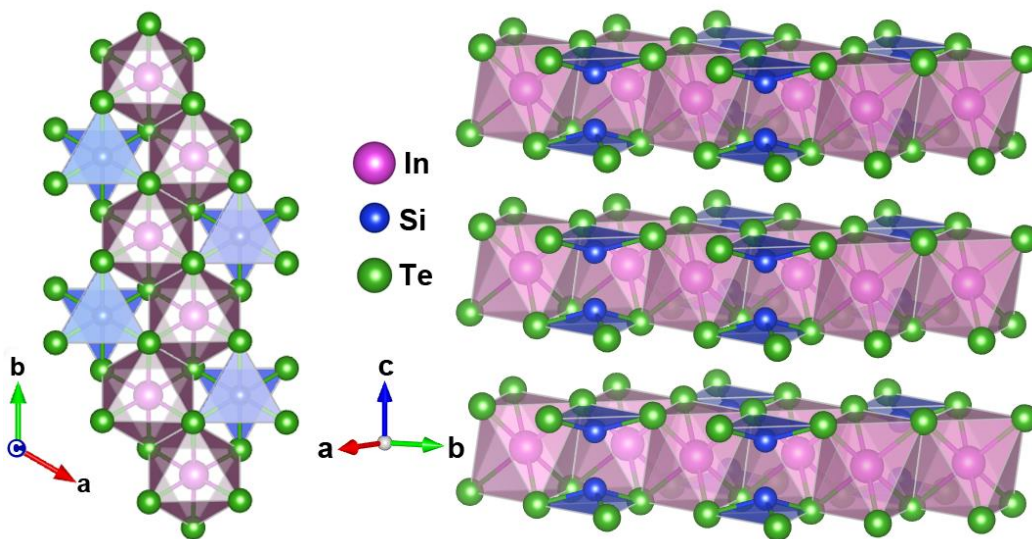
บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้กล่าวถึงรายละเอียดผลการทดลองและการอภิปรายผลการทดลอง ซึ่งประกอบไปด้วยผลการวิเคราะห์หาเฟส สัณฐานวิทยา และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ผลการทดลองที่ได้จากการทดลองในแต่ละขั้นตอน สามารถวิเคราะห์และอภิปรายผลได้ตามลำดับ ดังนี้

4.1 การวิเคราะห์เฟสของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)

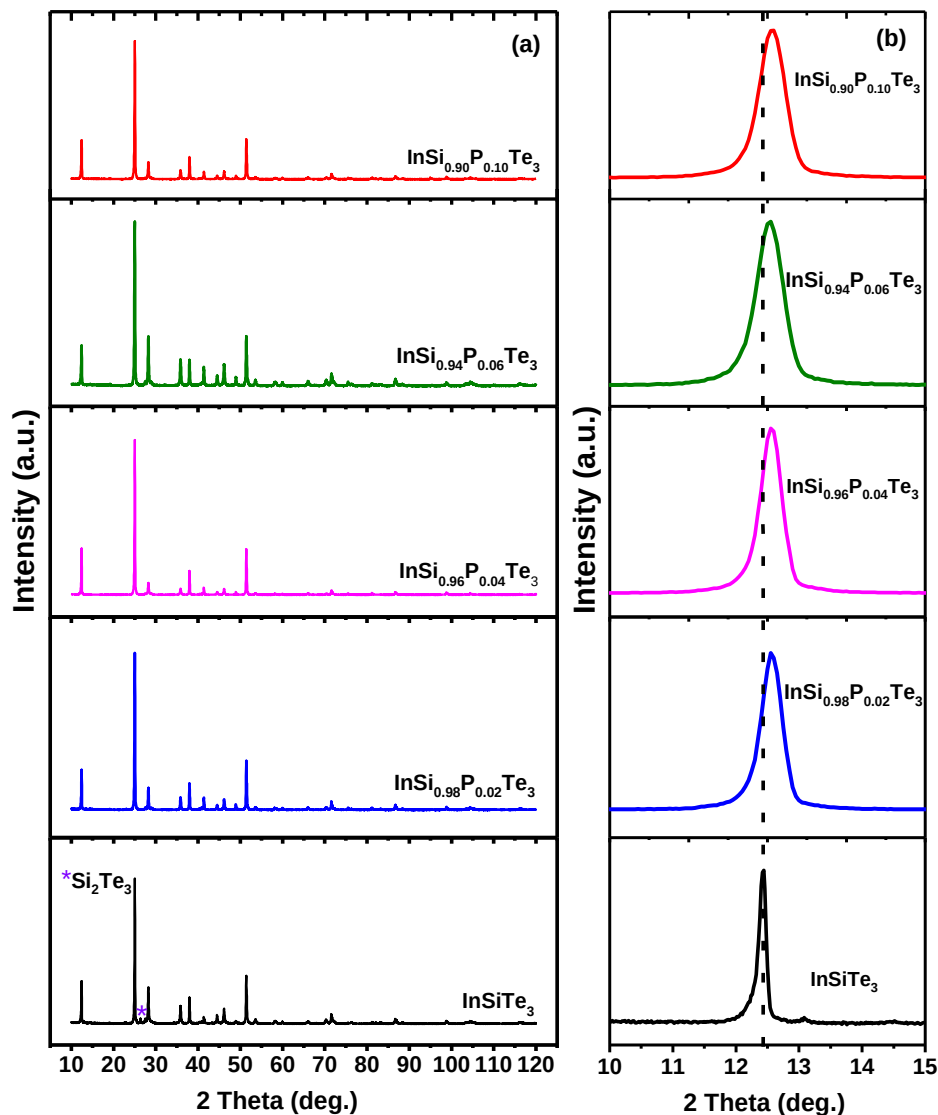
รูปที่ 4.1 แสดงโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 ที่จำลองขึ้นตามฐานข้อมูล JCPDS database เลขที่ 047-1452 ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ($a = b = 7.0411 \text{ \AA}$, $c = 7.1001 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) และ space group แบบ $P-3$ (147) [59] พบว่าโครงสร้างผลึก InSiTe_3 มีลักษณะเป็นแบบชั้นๆ (intrinsically layered structure) ตามแนวแกน Z โดยมีพันธะที่เกิดขึ้นดังนี้ Si—Te bonding, Al—Te antibonding และ Si—Si non-bonding เช่นเดียวกันกับ AlSiTe_3 , ScSiTe_3 and CrSiTe_3 [49] โดยแต่ละชั้นภายในโครงสร้างผลึก (layered tellurides) ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals forces) ซึ่งเป็นพันธะที่อ่อนกว่า [40-42]



รูปที่ 4.1 โครงสร้างผลึกของ InSiTe_3

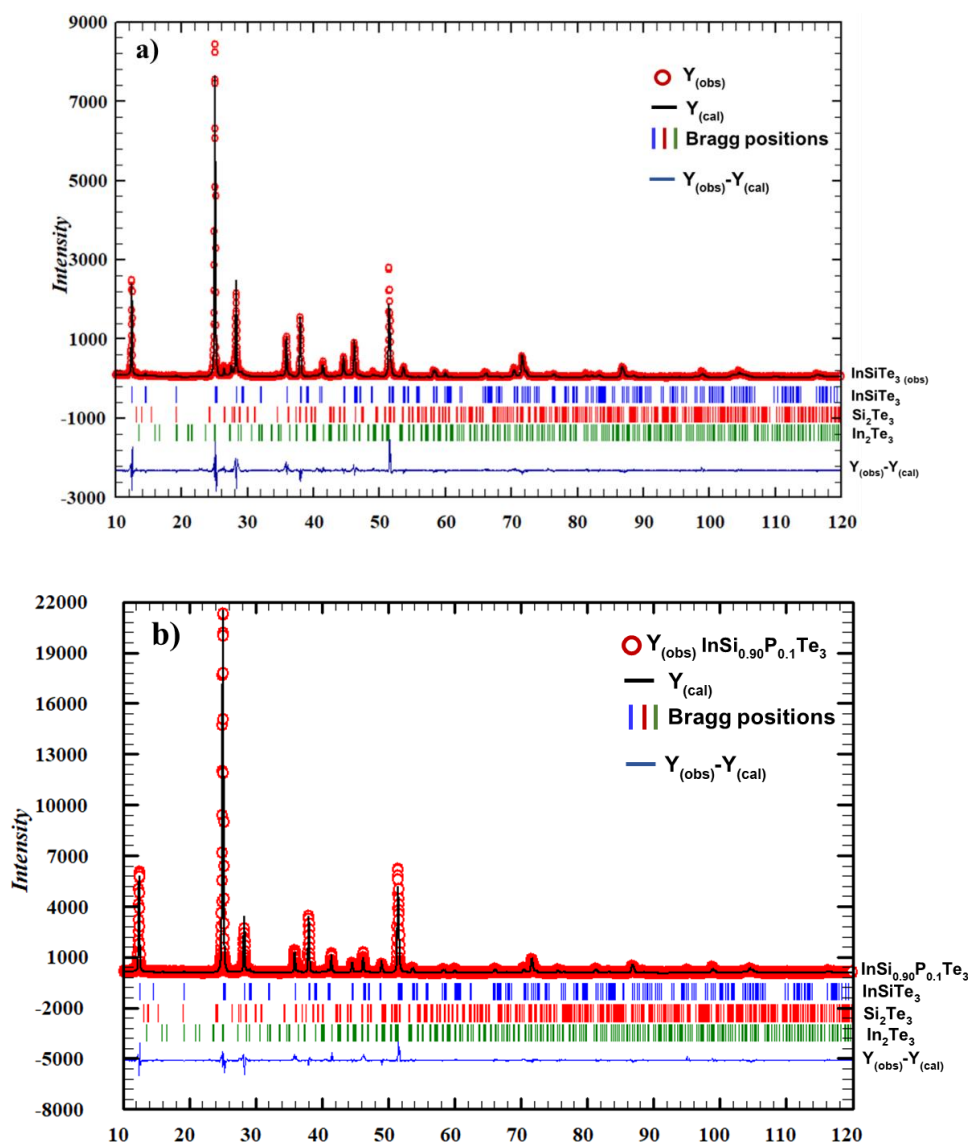
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่ได้จากการอัดรีด จากรูปแบบ XRD ของทุกตัวอย่างมีเฟสที่สอดคล้องกับโครงสร้างของ InSiTe_3 [59] การเจือธาตุฟอสฟอรัสจนถึง 10% ใน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ไม่มีผลกระทบให้โครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 เปลี่ยนแปลงไป อย่างไรก็ตาม ตัวอย่างที่ไม่มีการเจือฟอสฟอรัส ($x = 0$) พบว่ามีเฟสของ Si_2Te_3 เจือปนอยู่ปริมาณเล็กน้อย ในขณะที่ตัวอย่างที่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัสไม่มีเฟส Si_2Te_3 เจือปน แสดงว่าการเจือธาตุฟอสฟอรัสใน InSiTe_3 ทำให้เกิดการยับยั้งการเกิดเฟส Si_2Te_3 และมีผลให้เกิดเฟส InSiTe_3 ที่มีความบริสุทธิ์และเสถียร รูป 4.2b แสดงส่วนขยายของรูปแบบ XRD ของทุก

ตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ที่ตำแหน่ง 2θ ระหว่าง 10° และ 15° ที่ระนาบ (001) ของ InSiTe_3 พบว่าตำแหน่งระนาบ (001) มีการเลื่อนไปทางขวาที่มีค่ามุม 2θ สูงขึ้น เมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัสใน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1)



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่ได้จากการอัดร้อน

จากผลรูปแบบ XRD ของทุกตัวอย่าง สามารถนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ผ่านโปรแกรม FullProf [60] เพื่อให้ทราบถึงจำนวนเฟสที่ผสมกันในตัวอย่าง ค่า lattice parameters (a , b , และ c) และโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 ที่ได้จากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ผลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ของตัวอย่าง InSiTe_3 และ $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ แสดงในรูปที่ 4.3 จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ได้ผลชัดเจนว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัสมีเฟส Si_2Te_3 เจือปน ในขณะที่ทุกตัวอย่างไม่มีเฟสของ In_2Te_3 เจือปน



รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ที่ได้จากการทำ Rietveld refinement ผ่านโปรแกรม FullProf [60]

จากผลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ด้วยเทคนิค เมื่อนำผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Rietveld refinement ผ่านโปรแกรม FullProf ทำให้ทราบค่า lattice parameters (a , b , และ c) ของตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) รูปที่ 4 แสดงการเปลี่ยนแปลง ค่า lattice parameters (a , b , และ c) ของตัวอย่าง ตามปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัส ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) โดย ค่า lattice parameters ของตัวอย่างและจากฐานข้อมูล JCPDS database เลขที่ 047-1452 ของ InSiTe_3 บริสุทธิ์ [59] ถูกสรุปไว้ในตารางที่ 4.1 จากผลการวิเคราะห์พบว่าค่า lattice parameters ของตัวอย่าง InSiTe_3 ที่ไม่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัส มีผลที่สอดคล้องกับ InSiTe_3 บริสุทธิ์ จากฐานข้อมูล JCPDS database [59] สำหรับค่า lattice parameters ของตัวอย่าง InSiTe_3 ที่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัส มีค่าลดลง ตามการเพิ่มปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัส เนื่องจากเกิดการแทนที่ในอะตอมที่มีขนาดใหญ่ของซิลิกอน (atomic radius of Si = 1.17 Å) ด้วยอะตอมที่มีขนาดเล็กกว่าของฟอสฟอรัส (atomic radius of P = 1.04 Å) [66,67] และด้วยเหตุผลนี้ส่งผลให้ตำแหน่ง 2θ ของระนาบ (001) มีการเลื่อนไปทางขวาที่มีมุม 2θ เพิ่มขึ้น ดังรูป 4.2b ซึ่งแนวโน้มความสัมพันธ์นี้สอดคล้องกับการเจือฟอสฟอรัสใน

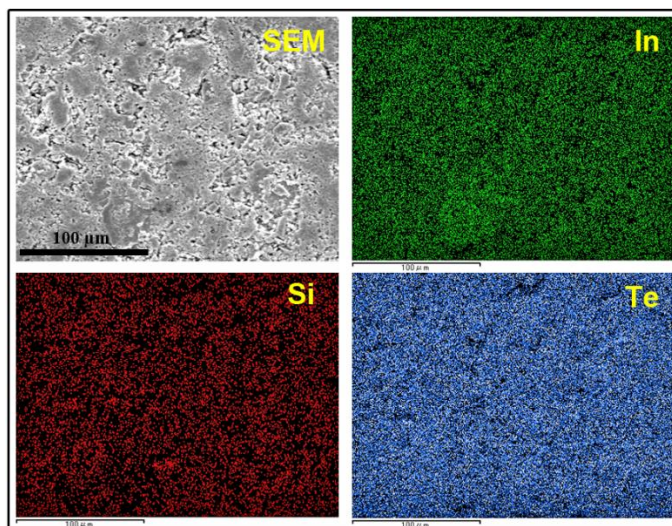
ระบบโลหะผสม Si-Ge (heavily P-doped Si-Ge alloys) [67] อีกทั้งในงานวิจัยนี้พบว่าเมื่อมีการเพิ่มปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัสนั้นค่า lattice parameters มีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเจือธาตุฟอสฟอรัสที่ $x = 0.02$ จากนั้นค่า lattice parameters เริ่มต้นลดลงอย่างช้าๆ เมื่อมีการเจือธาตุฟอสฟอรัสเพิ่มขึ้น ($x = 0.04, 0.06$ และ 0.1) นอกจากนี้เมื่อพิจารณาอัตราส่วน c/a (c/a ratio) ของทุกตัวอย่างพบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณการเจือของธาตุฟอสฟอรัส ในส่วนของความหนาแน่นของชิ้นงาน (bulk densities) ของตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ที่ได้จากการอัดรีด แสดงในตารางที่ 1 ความหนาแน่น (d_{exp}) ของทุกตัวอย่างมีค่าที่สูงมากกว่า 96% ($d_{\text{exp}}/d_{\text{th}}$) เทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี (d_{th})

ตาราง 4.1 ค่า Lattice parameters (a , b , และ c) และความหนาแน่น (d) ของชิ้นงาน (bulk densities) $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1)

Compounds	Lattice parameter (Å)			Theoretical density d_{th} (gcm ⁻³)	Measured density d_{exp} (gcm ⁻³)	Relative density $d_{\text{exp}}/d_{\text{th}} \times 100$ (%)
	$a = b$	c	c/a			
JCPDS#47-1452	7.0411	7.1001	1.0084	5.73	-	-
InSiTe_3	7.0406	7.0976	1.0081	5.73	5.54	96.7
$\text{InSi}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{Te}_3$	7.0398	7.0966	1.0081	5.73	5.61	97.9
$\text{InSi}_{0.96}\text{P}_{0.04}\text{Te}_3$	7.0397	7.0966	1.0081	5.73	5.58	97.3
$\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$	7.0397	7.0964	1.0081	5.73	5.55	96.8
$\text{InSi}_{0.90}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$	7.0396	7.0964	1.0081	5.74	5.54	96.6

4.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของชิ้นงาน InSiTe_3

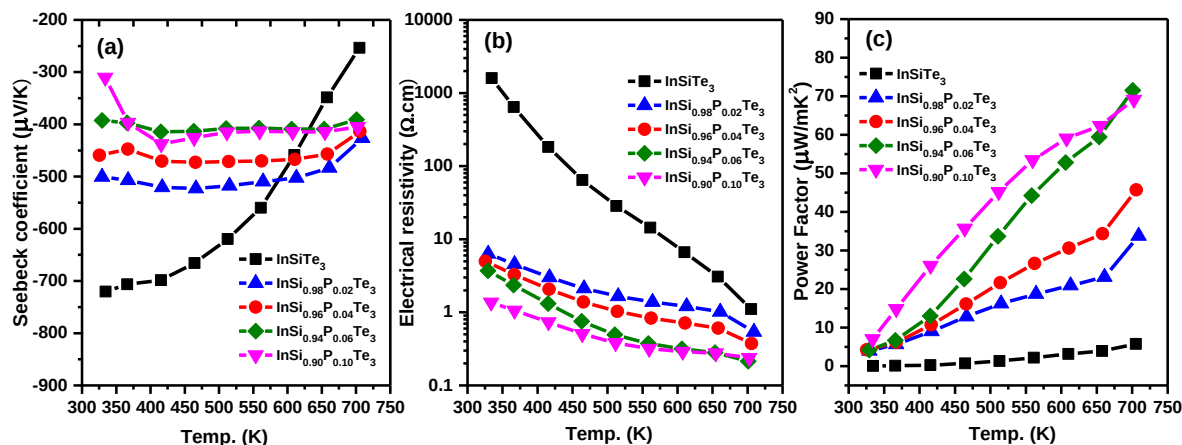
รูปที่ 4.4 แสดงรูป SEM และ EDX mapping ของตัวอย่างชิ้นงาน InSiTe_3 ที่ไม่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัส จากรูป SEM พบว่า พื้นผิวชิ้นงานมีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีการเกิดรูพรุนและรอยแตกบนชิ้นงาน สำหรับรูป EDX mapping พบว่ามีธาตุ In Si และ Si เป็นส่วนประกอบทางเคมีหลักบนชิ้นงาน และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอทั่วพื้นผิวชิ้นงาน ผลของการวิเคราะห์เชิงปริมาณ (quantitative EDX analysis) ของชิ้นงาน InSiTe_3 ที่ได้จากการเตรียมในงานวิจัยนี้ มีส่วนประกอบทางเคมี (chemical composition) เป็น $\text{In}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{Te}_{3.0}$ อย่างไรก็ตามอัตราส่วนจริงของ Si/P (actual Si/P composition) ของตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX analysis เช่นเดียวกัน แต่ผลวิเคราะห์ที่ได้ไม่สอดคล้องและสัมพันธ์กับการทดลอง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในตัวอย่างที่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัสน้อยกว่า 0.06 ($x < 0.06$) เนื่องจากค่าความแม่นยำและความถูกต้องของ EDX spectrum อยู่ในช่วง $\pm 5\%$ เทียบกับค่าที่ถูกต้อง [68]



รูปที่ 4.4 รูป SEM และ EDX mapping ของชิ้นงาน InSiTe_3

4.3 การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

รูปที่ 4.5 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของทุกตัวอย่างมีค่าเป็นลบตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการตรวจวัด ($323\text{--}723\text{ K}$) แสดงว่าทุกตัวอย่างเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเอ็น (n-type TE) ที่มีอิเล็กตรอน (electrons) อิสระเป็นพาหะหลัก (charge carriers) ในการเคลื่อนที่ภายในวัสดุดังแสดงในรูป 4.5a สำหรับค่าสัมบูรณ์สัมประสิทธิ์ซีเบค (S^2) ของ InSiTe_3 ที่ไม่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัส (undoped InSiTe_3) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ขณะที่ InSiTe_3 ที่มีการเจือธาตุฟอสฟอรัส (P-doped InSiTe_3) มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึงอุณหภูมิ 453 K หลังจากนั้นก็มีค่าลดลงเล็กน้อยตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัสมีผลให้ค่าสัมบูรณ์สัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่าง P-doped InSiTe_3 มีค่าลดลง รูปที่ 4.5b แสดงสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) มีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัส จากผลของสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ในรูป 4.5a และ 4.5b สามารถอธิบายได้ด้วยผลของความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration, n) สัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall coefficient, R_H) ความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (Hall carrier concentration, n_H) และสภาพความคล่องตัวของพาหะ (Hall mobility, μ_H) ที่ทำการตรวจวัดด้วยเครื่อง Hall measurements ภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยเมื่อมีปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัสเพิ่มสูงขึ้น ค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มสูงขึ้นแต่มีผลให้สภาพคล่องตัวพาหะมีค่าลดลงอย่างช้าๆ หมายความว่า การเตรียมตัวอย่าง $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ได้ประสบความสำเร็จในการเจือธาตุฟอสฟอรัสที่เป็นธาตุเจือชนิดอิเล็กตรอน (electron doping) ในตำแหน่งของซิลิกอนภายในโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 ความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพต้านทานไฟฟ้า มีความสัมพันธ์ของสอดคล้องและสัมพันธ์กันอย่างมีเหตุมีผลตามทฤษฎี เช่น การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้าของตัวอย่างชิ้นงานมีผลให้ทั้งค่าสัมบูรณ์สัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง

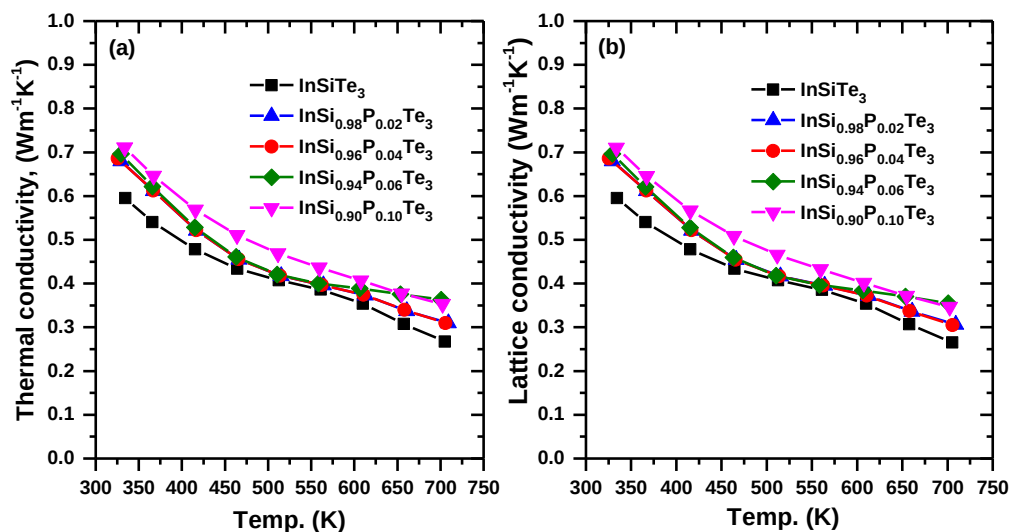


รูปที่ 4.5 สมบัติทางไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ (a) สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) (b) สภาพความต้านไฟฟ้า (ρ) และ (c) power factor ($S^2\rho^{-1}$)

ตาราง 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall coefficient, R_H) ค่าความหนาแน่นพาหะนำไฟฟ้า (Hall carrier concentration, n_H) และสภาพคล่องตัวพาหะ (Hall mobility, μ_H) ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ที่อุณหภูมิห้อง

Compounds	R_H ($\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$)	n_H (cm^{-3})	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
InSiTe_3	1.45×10^6	4.3×10^{12}	345
$\text{InSi}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{Te}_3$	193.24	3.2×10^{16}	41
$\text{InSi}_{0.96}\text{P}_{0.04}\text{Te}_3$	69.03	9.0×10^{16}	38
$\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$	73.59	8.5×10^{16}	33
$\text{InSi}_{0.90}\text{P}_{0.10}\text{Te}_3$	15.85	3.9×10^{17}	28

สำหรับค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) ที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพทางไฟฟ้า (electrical performance) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ได้แสดงในรูปที่ 4.5c โดยความสัมพันธ์ระหว่าง power factor ของชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) กับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่ทำการตรวจวัด ค่า power factor ของทุกตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นและมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 723 K และเห็นได้อย่างชัดเจนว่าชิ้นงาน P-doped InSiTe_3 มีค่า power factor สูงกว่าชิ้นงาน undoped InSiTe_3 เมื่อพิจารณาจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัส พบว่า power factor มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากกลุ่มตัวอย่างชิ้นงาน P-doped InSiTe_3 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงและมีสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำนั่นเอง ตัวอย่างชิ้นงาน $\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$ หรือ $x=6$ มีค่า power factor สูงที่สุดเท่ากับ $71.5 \mu\text{W/mK}^2$ ที่อุณหภูมิ 723 K ซึ่งเป็นค่าที่ต่ำกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นชั้นชนิดเอ็น (n-type layered materials) อื่นๆ เช่น $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($450 \mu\text{W/mK}^2$ at 743 K) [44], Sn-doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ($215 \mu\text{W/mK}^2$ at 773 K) [45], และ $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$ ($260 \mu\text{W/mK}^2$ at 655 K) [46]



รูปที่ 4.6 (a) สภาพนำความร้อน และ (b) สภาพนำความร้อนแลตทิซของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

ตาราง 4.3 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_{el}) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ InSiTe_3 ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน (κ), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อน อิเล็กตรอน (κ_{el}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
335	0.5955	9.74×10^{-8}	0.59554
366	0.5401	5.14×10^{-7}	0.54015
415	0.4779	2.56×10^{-6}	0.47797
464	0.4339	9.49×10^{-6}	0.43398
513	0.4075	2.76×10^{-5}	0.40748
561	0.3859	6.95×10^{-5}	0.38587
610	0.3537	1.73×10^{-4}	0.35355
658	0.3072	4.46×10^{-4}	0.3068
705	0.2672	1.87×10^{-3}	0.26542

รูป 4.6a แสดงสภาพนำความร้อน (thermal conductivity, κ) ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ พบว่าสภาพนำความร้อนของทุกตัวอย่างมีค่าลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับความสัมพันธ์ T^{-1} (T^{-1} relationship) โดยทั่วไปสภาพนำความร้อนประกอบไปด้วยในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วย 2 ส่วนคือ (1) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอนหรือโฮล (electrons and hole transporting heat, κ_{el}) และ (2) โฟนอนที่เคลื่อนที่ผ่านแลตทิซหรือสภาพนำความร้อนแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ดังแสดงในสมการที่ 2.8 โดยเทอมของ κ_{el} เป็นเทอมที่มีความผันผวนโดยตรงกับค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอนตามสมการของ Wiedemann-Franz law แสดงความสัมพันธ์ในสมการที่ 2.9 ในบทที่ 2 โดยในชิ้นงานตัวอย่าง InSi_1

$x\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์มีค่าน้อยมากตลอดช่วงอุณหภูมิของการตรวจวัดดังแสดงในตารางที่ 4.3-4.7 และรูป 4.6b ดังนั้นกล่าวได้ว่าสภาพนำความร้อนแลตทิซมีบทบาทเหนือกว่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ในการนำความร้อน โดยมีค่ามากกว่า 98% ของค่าสภาพนำความร้อนรวมที่วัดได้ นอกจากนี้ ทุกตัวอย่างชิ้นงานมีสภาพนำความร้อนที่ต่ำเนื่องจากโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 มีลักษณะเป็นชั้น (layered structure) และแต่ละชั้นมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นที่ต่ำด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) [42,44-46]

ตาราง 4.4 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ (κ_{el}) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน (κ), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ (κ_{el}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
329	0.6800	1.27×10^{-4}	0.6798
367	0.6120	1.97×10^{-4}	0.6118
417	0.5214	3.39×10^{-4}	0.5211
466	0.4547	5.36×10^{-4}	0.4542
515	0.4172	7.61×10^{-4}	0.4164
564	0.3963	9.93×10^{-4}	0.3953
613	0.3731	1.24×10^{-3}	0.3719
661	0.3375	1.60×10^{-3}	0.3359
709	0.3092	3.22×10^{-3}	0.3060

ตาราง 4.5 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ (κ_{el}) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.96}\text{P}_{0.04}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน (κ), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กทรอนิกส์ (κ_{el}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
325	0.6861	1.59×10^{-4}	0.6859
366	0.6125	2.74×10^{-4}	0.6122
416	0.5221	4.92×10^{-4}	0.5216
465	0.4554	8.21×10^{-4}	0.4546
513	0.4178	1.22×10^{-3}	0.4166
562	0.3971	1.66×10^{-3}	0.3954
610	0.3745	2.09×10^{-3}	0.3724
658	0.3399	2.64×10^{-3}	0.3372
705	0.3097	4.61×10^{-3}	0.3051

ตาราง 4.6 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_{el}) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน (κ), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อน อิเล็กตรอน (κ_{el}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
329	0.6965	2.17×10^{-4}	0.6963
365	0.6215	3.79×10^{-4}	0.6211
415	0.5283	7.69×10^{-4}	0.5275
463	0.4609	1.50×10^{-3}	0.4594
510	0.4205	2.52×10^{-3}	0.4180
558	0.4003	3.64×10^{-3}	0.3967
606	0.3888	4.68×10^{-3}	0.3841
653	0.3758	5.67×10^{-3}	0.3702
701	0.3629	8.01×10^{-3}	0.3549

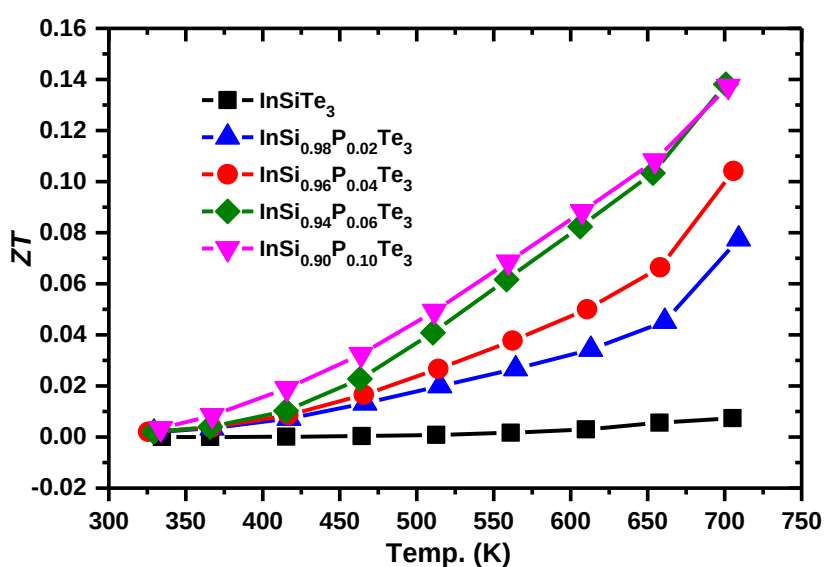
ตาราง 4.7 ค่าสภาพนำความร้อน (κ) ค่าสภาพนำความร้อนอิเล็กตรอน (κ_{el}) และค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}) ของ $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน (κ), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อน อิเล็กตรอน (κ_{el}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	ค่าสภาพนำความร้อนแลตทิซ (κ_{lat}), $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
333	0.7107	5.96×10^{-4}	0.7101
367	0.6463	8.47×10^{-4}	0.6455
415	0.5684	1.38×10^{-3}	0.5670
463	0.5105	2.23×10^{-3}	0.5083
511	0.4690	3.28×10^{-3}	0.4657
559	0.4365	4.28×10^{-3}	0.4322
607	0.4065	5.11×10^{-3}	0.4014
654	0.3771	5.81×10^{-3}	0.3713
702	0.3534	7.23×10^{-3}	0.3462

ค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแสดงในรูปที่ 4.7 ค่า ZT ของชิ้นงาน undoped InSiTe_3 มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ในขณะที่ค่า ZT ชิ้นงาน P-doped InSiTe_3 มีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างชัดเจน โดยค่า ZT ของ P-doped InSiTe_3 สูงกว่า undoped InSiTe_3 ตลอดช่วงของการตรวจวัด (323-723 K) เมื่อพิจารณาตามการเพิ่มปริมาณการเจือธาตุฟอสฟอรัสพบว่า ค่า ZT มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย นอกจากนี้ค่า ZT ของชิ้นงาน $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ เมื่อ $x = 0.06$ และ 0.1 มีค่าที่ใกล้เคียงกันในช่วงอุณหภูมิ

673-723 K จากสภาพนำความร้อนที่ต่ำส่งผลให้ชิ้นงาน P-doped InSiTe_3 มีค่า ZT ที่ค่อนข้างสูง โดยมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.14 ที่อุณหภูมิ 723 K สำหรับชิ้นงาน $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าค่า ZT ของ undoped InSiTe_3 ถึง 14 เท่า ซึ่งค่า ZT สูงสุดที่ได้จากงานวิจัยนี้ มีค่าใกล้เคียงกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่นของ layered oxychalcogenides เช่น $\text{LaOBiS}_{1.2}\text{Se}_{0.8}$ [44], Sn-doped n-type $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ceramics [45] and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$ [46]

จากผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ พบว่าการเจือธาตุฟอสฟอรัสเพื่อไปแทนที่ในตำแหน่งของซิลิกอนภายในโครงสร้างผลึก InSiTe_3 สามารถเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ ดังนี้ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคค่อนข้างคงที่และมีค่าสูง สภาพต้านทานไฟฟ้าลดลง power factor เพิ่มขึ้น และค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ จากผลดังกล่าวทำให้ค่า ZT สูงขึ้น ดังนั้น InSiTe_3 สามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี



รูปที่ 4.7 Dimensionless figure of merit (ZT) ของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, และ 0.1) ตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ

บทที่ 5

บทสรุป

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จในการเตรียมวัสดุ P-doped indium tellurosilicate ($\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$) เมื่อ $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0.1 ด้วยวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาโดยตรงของสารตั้งต้น (Si chunks, In_2Te_3 chunks, Te chunks, and P chunks) ที่อุณหภูมิ 1173 K เป็นเวลา 3 วัน ผลจากการวิเคราะห์รูปแบบ XRD พบว่าทุกตัวอย่างแสดงเฟสของ InSiTe_3 และการเจือฟอสฟอรัสถึง 10% ไม่มีผลกระทบต่อโครงสร้างผลึกของ InSiTe_3 อย่างไรก็ตามตัวอย่างที่ไม่มีการเจือฟอสฟอรัสพบว่ามีเฟส Si_2Te_3 เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์อยู่ในปริมาณเล็กน้อย ผลจากการวิเคราะห์ SEM-EDX mapping แสดงให้เห็นว่าชั้นงาน InSiTe_3 มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ไม่มีรูพรุนและรอยแตกร้าว นอกจากนี้การกระจายตัวทางเคมีเป็น $\text{In}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{Te}_{3.0}$ ผลการทดลองด้านคุณสมบัติเทอร์โม-อิเล็กทรอนิกส์ที่ทำการวิเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 723 K พบว่า ทุกตัวอย่างของ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) เป็นลบ แสดงว่าตัวอย่างทั้งหมดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ชนิดเอ็น (n -type TE materials) การเจือฟอสฟอรัสในปริมาณที่เพิ่มขึ้นมีผลให้ค่าความหนาแน่นของพาหะนำไฟฟ้า (carrier concentration) สูงขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) สูงขึ้น แต่ไม่ผลน้อยต่อค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity) ตามที่วัสดุ $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ มีโครงสร้างภายในเป็นชั้นๆ (intrinsically layered structure) ทำให้ค่าสภาพการนำความร้อนของทุกตัวอย่างมีค่าต่ำ จากผลการทดลอง วัสดุ $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ มีค่า dimensionless figure of merit (ZT) สูงที่สุดเท่ากับ 0.14 ที่อุณหภูมิ 723 K แสดงให้เห็นว่าการเจือฟอสฟอรัสลงไปในตำแหน่งของซิลิกอนบางส่วนในวัสดุ InSiTe_3 ส่งผลให้เพิ่มค่า power factor ($S^2\rho^{-1}$) และมีค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ ดังนั้น วัสดุ InSiTe_3 สามารถเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ที่ดี

บรรณานุกรม

- [1] Alam H. and Ramakrishna S., A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials, *Nano Energy* 2 (2013) 190-212.
- [2] Zhang X. and Zhao L.-D., Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, *J. Materiomics* 1 (2015) 92-105.
- [3] Tritt T. and Subramanian M., Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view, *MRS Bull* 31 (2006) 188 - 194.
- [4] Dresselhaus M. S., Chen G., Tang M. Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.-P. and Gogna P., New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials, *Adv. Mater.* 19 (2007) 1-12.
- [5] Snyder G. and Toberer E., Complex thermoelectric materials, *Nat Mater* 7 (2008) 105 - 114.
- [6] Zhang Y. and Stucky G. D., Heterostructured Approaches to Efficient Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.* 26 (2014) 837-848.
- [7] Minnich A. J., Dresselhaus M. S., Ren Z. F. and Chen G., Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 466-479.
- [8] Koumoto K., Terasaki I. and Funahashi R., Complex oxide materials for potential thermoelectric applications, *MRS Bull.* 31 (2006) 206-210.
- [9] Li J.-F., Liu W.-S., Zhao L.-D. and Zhou M., High-performance nanostructured thermoelectric materials, *NPG Asia Mater* 2 (2010) 152-158.
- [10] Wu D., Zhao L. D., Hao S., Jiang Q., Zheng F., Doak J. W., Wu H., Chi H., Gelbstein Y., Uher C., Wolverton C., Kanatzidis M. and He J., Origin of the High Performance in GeTe-Based Thermoelectric Materials upon Bi₂Te₃ Doping, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 11412-11419.
- [11] Li J. Q., Lu Z. W., Wu H. J., Li H. T., Liu F. S., Ao W. Q., Luo J. and He J. Q., High thermoelectric performance of Ge_{1-x}Pb_xSe_{0.5}Te_{0.5} due to (Pb, Se) co-doping, *Acta Mater.* 74 (2014) 215-223.
- [12] Zhao L. D., Lo S. H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., David V. P. and Kanatzidis M. G., Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals, *Nature* 508 (2014) 373-377.
- [13] Liu H., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F., He Y., Tang Y., Bai S., Zhang W., Chen L., Lin Y., Shi L., Lin H., Gao X., Zhang X., Chi H. and Uher C., Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in Cu₂Se_{1-x}I_x, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6607-6612.
- [14] Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T. and Snyder Jeffrey G., Copper ion liquid-like thermoelectrics, *Nature Mater.* 11 (2012) 422-425.

- [15] He Y., Day T., Zhang T., Liu H., Shi X., Chen L. and Snyder G. J., High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3974-3978.
- [16] Xiao C., Xu J., Li K., Feng J., Yang J. and Xie Y., Superionic phase transition in silver chalcogenide nanocrystals realizing optimized thermoelectric performance, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4287-4293.
- [17] Pan L., Bérardan D. and Dragoe N., High thermoelectric properties of n-type AgBiSe₂, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 4914-4917.
- [18] Xiao C., Qin X., Zhang J., An R., Xu J., Li K., Cao B., Yang J., Ye B. and Xie Y., High Thermoelectric and Reversible p-n-p Conduction Type Switching Integrated in Dimetal Chalcogenide, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18460–18466.
- [19] Morelli D. T., Jovovic V. and Heremans J. P., Intrinsically Minimal Thermal Conductivity in Cubic I–V–VI₂ Semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008) 35901.
- [20] Plirdpring T., Kurosaki K., Kosuga A., Day T., Firdosy S., Ravi V., Snyder G. J., Harnwungmoung A., Sugahara T., Ohishi Y., Muta H. and Yamanaka S., Chalcopyrite CuGaTe₂: A high-efficiency bulk thermoelectric material, *Adv. Mater.* 24 (2012) 3622-3626.
- [21] Zhang J., Liu R., Cheng N., Zhang Y., Yang J., Uher C., Shi X., Chen L. and Zhang W., High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3848-3853.
- [22] Liu R., Xi L., Liu H., Shi X., Zhang W. and Chen L., Ternary compound CuInTe₂: A promising thermoelectric material with diamond-like structure, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3818-3820.
- [23] Lin J., Li X., Qiao G., Wang Z., Carrete J., Ren Y., Ma L., Fei Y., Yang B., Lei L. and Li J., Unexpected high-temperature stability of β -Zn₄Sb₃ opens the door to enhanced thermoelectric performance, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 1497-1504.
- [24] Snyder G. J., Christensen M., Nishibori E., Caillat T. and Iversen B. B., Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties, *Nature Mater.* 3 (2004) 458-463.
- [25] E. S. Toberer K. a. S., C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, W. A. Goddard Iii, and G. J. Snyder, Local structure of interstitial Zn in β -Zn₄Sb₃, *phys. stat. sol. (RRL)* 1 (2007) 253-255.
- [26] Joshi G., Yan X., Wang H., Liu W., Chen G. and Ren Z., Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 643-647.
- [27] Liu Y., Sahoo P., Makongo J. P. A., Zhou X., Kim S. J., Chi H., Uher C., Pan X. and Poudeu P. F. P., Large enhancements of thermopower and carrier mobility in

- quantum dot engineered bulk semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 7486-7495.
- [28] Makongo J. P. A., Misra D. K., Zhou X., Pant A., Shabetai M. R., Su X., Uher C., Stokes K. L. and Poudeu P. F. P., Simultaneous Large Enhancements in Thermopower and Electrical Conductivity of Bulk Nanostructured Half-Heusler Alloys, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18843–18852.
- [29] Tang Y., Qiu Y., Xi L., Shi X., Zhang W., Chen L., Tseng S. M., Chen S. W. and Snyder G. J., Phase diagram of In-Co-Sb system and thermoelectric properties of In-containing skutterudites, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 812-819.
- [30] Shi X., Yang J., Salvador J. R., Chi M., Cho J. Y., Wang H., Bai S., Yang J., Zhang W. and Chen L., Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7837-7846.
- [31] Ibáñez M., Zamani R., Lalonde A., Cadavid D., Li W., Shavel A., Arbiol J., Morante J. R., Gorsse S., Snyder G. J. and Cabot A., $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ nanocrystals: Synthesis and thermoelectric properties, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4060-4063.
- [32] Zeier W. G., Pei Y., Pomrehn G., Day T., Heinz N., Heinrich C. P., Snyder G. J. and Tremel W., Phonon scattering through a local anisotropic structural disorder in the thermoelectric solid solution $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{GeSe}_4$, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 726-732.
- [33] Gascoin F., Ottensmahn S., Stark D., Haïle S. M. and Snyder G. J., Zintl phases as thermoelectric materials: Tuned transport properties of the compounds $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1860-1864.
- [34] Eric S. Toberer A. F. M. a. G. J. S., Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.* 22 (2010) 624-634.
- [35] Toberer E. S., Christensen M., Iversen B. B. and Snyder G. J., High temperature thermoelectric efficiency in $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 075203
- [36] He H., Zevalkink A., Gibbs Z. M., Snyder G. J. and Bobev S., Synthesis, Structural Characterization, and Physical Properties of the Type-I Clathrates $\text{A}_8\text{Zn}_{18}\text{As}_{28}$ (A = K, Rb, Cs) and $\text{Cs}_8\text{Cd}_{18}\text{As}_{28}$, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3596-3603.
- [37] Chen Z.-G., Han G., Yang L., Cheng L. and Zou J., Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Inter.* 22 (2012) 535-549.
- [38] Zhu T.-J., Cao Y.-Q., Zhang Q. and Zhao X.-B., Bulk Nanostructured Thermoelectric Materials: Preparation, Structure and Properties, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 1990-1995.
- [39] Liu W., Yan X., Chen G. and Ren Z., Recent advances in thermoelectric nanocomposites, *Nano Energy* 1 (2012) 42-56.

- [40] Wu L., Yang J., Wang S., Wei P., Yang J., Zhang W. and Chen L., Two-dimensional thermoelectrics with Rashba spin-split bands in bulk BiTeI, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 195210.
- [41] Wu L., Yang J., Chi M., Wang S., Wei P., Zhang W., Chen L. and Yang J., Enhanced Thermoelectric Performance in Cu-Intercalated BiTeI by Compensation Weakening Induced Mobility Improvement, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14319.
- [42] Yang D., Yao W., Chen Q., Peng K., Jiang P., Lu X., Uher C., Yang T., Wang G. and Zhou X., Cr₂Ge₂Te₆: High Thermoelectric Performance from Layered Structure with High Symmetry, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1611-1615.
- [43] Luu S. D. N. and Vaqueiro P., Layered oxychalcogenides: Structural chemistry and thermoelectric properties, *J. Materiomics* 2 (2016) 131-140.
- [44] Mizuguchi Y., Omachi A., Goto Y., Kamihara Y., Matoba M., Hiroi T., Kajitani J. and Miura O., Enhancement of thermoelectric properties by Se substitution in layered bismuth-chalcogenide LaOBiS_{2-x}Se_x, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 163915.
- [45] Zhan B., Butt S., Liu Y., Lan J.-L., Nan C.-W. and Lin Y.-H., High-temperature thermoelectric behaviors of Sn-doped n-type Bi₂O₂Se ceramics, *J. Electroceram.* 34 (2015) 175-179.
- [46] Luu S. D. N. and Vaqueiro P., Synthesis, characterisation and thermoelectric properties of the oxytelluride Bi₂O₂Te, *J. Solid State Chem.* 226 (2015) 219-223.
- [47] Tang X., Fan D., Peng K., Yang D., Guo L., Lu X., Dai J., Wang G., Liu H. and Zhou X., Dopant Induced Impurity Bands and Carrier Concentration Control for Thermoelectric Enhancement in p-Type Cr₂Ge₂Te₆, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7401-7407.
- [48] Lefevre R., Berthebaud D., Lebedev O., Perez O., Castro C., Gascoin S., Chateigner D. and Gascoin F., Layered tellurides: stacking faults induce low thermal conductivity in the new In₂Ge₂Te₆ and thermoelectric properties of related compounds, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 19406-19415.
- [49] Sandre E., Carteaux V., Marie A. M. and Ouvrard G., Structural determination of a new lamellar tellurosilicate, AlSiTe₃, *J. Alloys Compd.* 204 (1994) 145-149.
- [50] Rowe D. W. "Thermoelectrics Handbook Macro to Nano". in *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*. CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL (2006).
- [51] Tritt T. M. and Subramanian M. A., Thermoelectric Materials, Phenomena, and Application: A Bird's Eye View, *MATER RES BULL* 31 (2006) 188-198.
- [52] Snyder G. J. and Tobere E. S., Complex thermoelectric materials, *Nature Materials* 7 (2008) 105-114.

- [53] Slack G. A. "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling". in *CRC Handbook of Thermoelectric* (ed. D. M. Rowe). CRC Press. Boca Raton, FL (1995) 407-440.
- [54] Heremans J. "Nanometer-Scale Thermoelectric Materials ". in *Springer Handbook of Nanotechnology* (ed. B. Bhushan). 2nd Ed. Springer. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany (2007) 345-374.
- [55] Scherrer H. and Scherrer S. "Thermoelectric Properties of Bismuth Antimony Telluride Solid Solutions". in *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano* (ed. D. M. Rowe). CRC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL (2006) 27(21) - 27(17).
- [56] Suriwong T., Thongtem S. and Thongtem T., Microwave Induced Plasma Synthesis and Characterization of Rice Kernel-Like Bi₂Te₃ Crystals, *Adv. Sci. Lett.* 19 (2013) 351-354.
- [57] Suriwong T., Plirdpring T., Threrujirapapong T., Thongtem T. and Thongtem S., Thermoelectric properties of Bi₂Te₃ disk fabricated from rice kernel-like Bi₂Te₃ powder, *Micro Nano Lett.* 10 (2015) 19-22.
- [58] Teweldebrhan D., Goyal V. and Balandin A. A., Exfoliation and Characterization of Bismuth Telluride Atomic Quintuples and Quasi-Two-Dimensional Crystals, *Nano Lett.* 10 (2010) 1209–1218.
- [59] Powder-Diffraction-File. *JCPDS-ICDD*. 12 Campus Boulevard, Newton Square, PA 19073-3272, USA (2001).
- [60] Rodriguez-Carvajal J., Recent developments of the program FULLPROF, *Commission on powder diffraction (IUCr). Newsletter* 26 (2001) 12-19.
- [61] Fujio Izumi K. M., Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction, *Solid State Phenomena* 30 (2007) 15-20.
- [62] หัสวิภา-หมายม้น. (05/2/2055). "Scanning Electron Microscope : SEM". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscrope.html> (31/5/2556).
- [63] ดนัย-กิจจัญกุล. (23/4/2547). "เรื่อนำรู้ของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)". [ออนไลน์]. สามารถเข้าถึงได้จาก: <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf> (31/5/2556).
- [64] L.J. V. D. P., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Reports* 13 (1958) 1-9.
- [65] L.J. V. D. P., A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape, *Philips Technical Review* 20 (1958) 220-224.
- [66] Kittel C., *Introduction to solid state physics*, 8th ed., John Wiley & Sonc. USA (2005).
- [67] Yusufu A., Kurosaki K., Miyazaki Y., Ishimaru M., Kosuga A., Ohishi Y., Muta H. and Yamanaka S., Role of Nanoscale Precipitates for Enhancement of Thermoelectric Properties of Heavily P-Doped Si-Ge Alloys, *Mater. Trans.* 57 (2016) 1070-1075.

- [68] Newbury D. E. and Ritchie N. W. M., Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative?, *Scanning* 35 (2013) 141-168.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก รูปแบบ XRD ของเฟสต่างๆ จากฐานข้อมูล JCPDS-ICDD

Name and formula

Reference code: 00-047-1452
PDF index name: Indium Silicon Tellurium
Empirical formula: InSiTe_3
Chemical formula: InSiTe_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
Space group: P-3
Space group number: 147
a (Å): 7.0411
b (Å): 7.0411
c (Å): 7.1001
Alpha (deg): 90.0000
Beta (deg): 90.0000
Gamma (deg): 120.0000
Volume of cell (10^6 pm^3): 304.84
Z: 2.00
RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic Alloy, metal or intermetallic
Quality: Indexed (I)

Comments

Sample preparation: The elements were heated together in an evacuated quartz ampoule at 650 C.

References

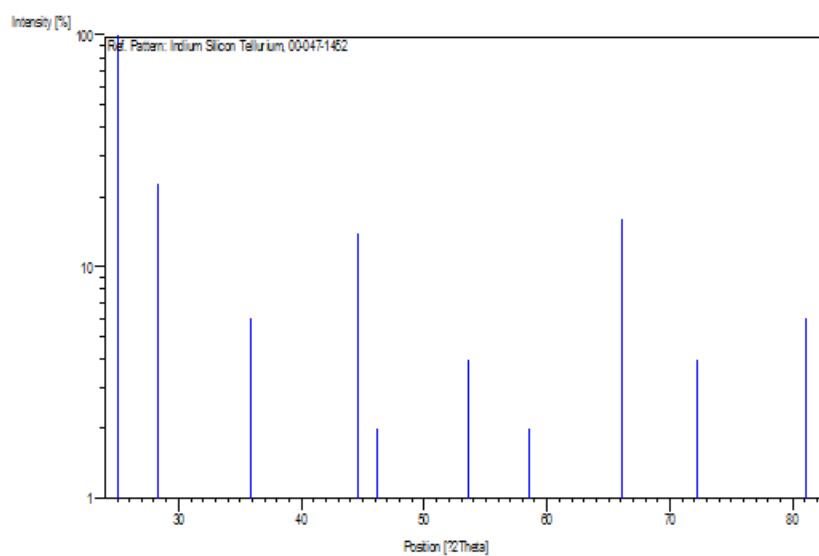
Primary reference: Sandre, E., Carteaux, V., Ouvrard, G., *C. R. Seances Acad. Sci., Ser.* 2, **314**, 1151, (1992)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta (deg)	I (%)
1	0	0	2	3.55700	25.014	100.0
2	1	1	1	3.15500	28.263	23.0
3	1	1	2	2.50100	35.877	6.0
4	3	0	0	2.03100	44.577	14.0
5	1	1	3	1.96540	46.149	2.0
6	2	2	1	1.70890	53.585	4.0
7	2	2	2	1.57640	58.503	2.0
8	2	2	3	1.41300	66.070	16.0

9	4	1	1	1.30730	72.205	4.0
10	0	0	6	1.18500	81.090	6.0
11	3	3	0	1.17300	82.096	1.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 01-079-1365

ICSD name: Indium Silicon Telluride

Empirical formula: InSiTe_3 Chemical formula: InSiTe_3 **Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: $P3$

Space group number: 143

a (Å): 7.0411

b (Å): 7.0411

c (Å): 7.1001

Alpha (deg): 90.0000

Beta (deg): 90.0000

Gamma (deg): 120.0000

Calculated density (g/cm^3): 2.86Volume of cell (10^6 pm^3): 304.84

Z: 1.00

RIR: 10.60

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic Alloy, metal or intermetallic Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

Comments

ICSD collection code: 066356

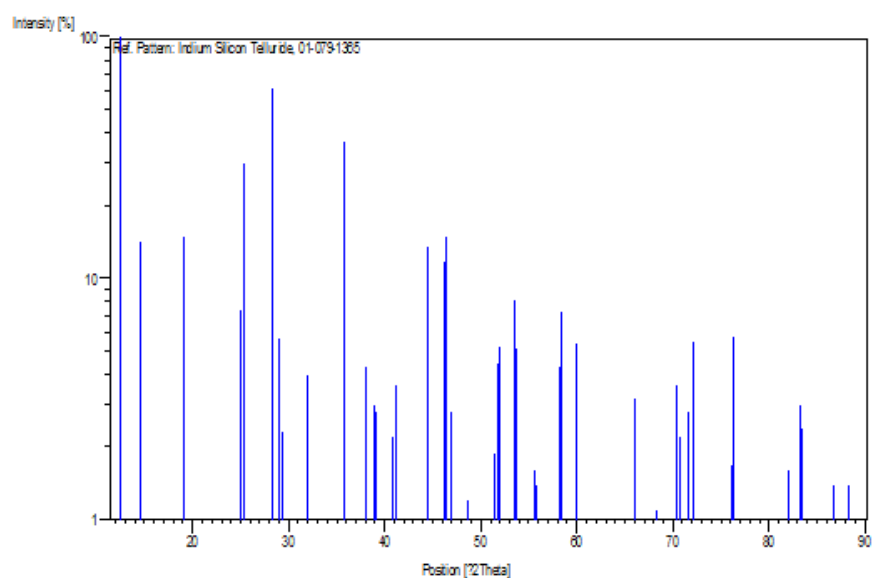
ReferencesPrimary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)*Structure: Sandre, E., Carteaux, V., Ouvrard, G., *C.R. Acad. Sci., Ser. 2*, **314**, 1151, (1992)**Peak list**

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta (deg)	I (%)
1	0	0	1	7.10010	12.457	100.0
2	1	0	0	6.09777	14.515	14.2
3	0	1	1	4.62592	19.171	14.8
4	0	0	2	3.55005	25.064	7.4
5	1	1	0	3.52055	25.277	29.9
6	1	1	-1	3.15410	28.272	61.5
7	0	1	2	3.06799	29.082	5.6
8	2	0	0	3.04889	29.269	2.3
9	2	0	1	2.80151	31.919	4.0

10	1	1	-2	2.49977	35.895	36.6
11	0	0	3	2.36670	37.989	4.3
12	2	0	2	2.31296	38.906	3.0
13	2	1	0	2.30474	39.051	2.8
14	0	1	3	2.20634	40.868	2.2
15	2	1	-1	2.19214	41.145	3.6
16	3	0	0	2.03259	44.540	13.6
17	1	1	-3	1.96413	46.181	11.8
18	0	3	1	1.95409	46.432	14.9
19	2	1	-2	1.93309	46.967	2.8
20	0	2	3	1.86954	48.664	1.2
21	0	0	4	1.77503	51.439	1.9
22	3	0	2	1.76393	51.786	4.5
23	2	2	0	1.76028	51.902	5.2
24	2	2	-1	1.70855	53.596	8.1
25	1	0	4	1.70429	53.741	5.1
26	3	1	0	1.69122	54.190	0.8
27	2	1	-3	1.65117	55.617	1.6
28	3	1	-1	1.64519	55.837	1.4
29	1	1	-4	1.58497	58.156	4.3
30	2	2	-2	1.57705	58.477	7.3
31	3	0	3	1.54197	59.941	5.4
32	0	2	4	1.53399	60.285	0.6
33	1	3	-2	1.52681	60.598	0.9
34	4	0	0	1.52444	60.703	0.6
35	4	0	1	1.49048	62.237	0.4
36	0	0	5	1.42002	65.702	0.4
37	2	2	-3	1.41243	66.100	3.2
38	2	1	-4	1.40629	66.426	0.8
39	0	4	2	1.40076	66.722	0.4
40	2	3	0	1.39892	66.822	0.3
41	1	0	5	1.38301	67.694	0.2
42	1	3	-3	1.37600	68.085	0.8
43	3	2	-1	1.37254	68.281	1.1
44	3	0	4	1.33698	70.360	3.6
45	1	4	0	1.33064	70.746	2.2
46	1	1	-5	1.31693	71.595	2.8
47	1	4	-1	1.30787	72.168	5.5

48	3	2	-2	1.30152	72.576	0.9
49	0	2	5	1.28725	73.512	0.2
50	0	4	3	1.28159	73.890	0.3
51	2	2	-4	1.24988	76.093	1.7
52	4	1	-2	1.24599	76.373	5.7
53	3	1	-4	1.22443	77.969	0.5
54	5	0	0	1.21955	78.340	0.1
55	1	2	-5	1.20897	79.160	0.2
56	2	3	-3	1.20428	79.529	0.5
57	5	0	1	1.20195	79.714	0.3
58	0	0	6	1.18335	81.226	0.1
59	3	3	0	1.17352	82.052	1.6
60	3	0	5	1.16408	82.863	0.9
61	4	1	-3	1.15989	83.229	3.0
62	3	3	1	1.15781	83.412	2.4
63	5	0	2	1.15339	83.804	0.5
64	2	4	-1	1.13749	85.249	0.3
65	1	1	-6	1.12168	86.745	1.4
66	3	3	-2	1.11422	87.472	0.7
67	2	2	-5	1.10523	88.367	1.4
68	0	2	6	1.10317	88.575	0.7
69	2	3	-4	1.09872	89.029	0.2
70	4	2	2	1.09607	89.302	0.4

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-022-1323
 PDF index name: Silicon Telluride
 Empirical formula: Si_2Te_3
 Chemical formula: Si_2Te_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P-31c
 Space group number: 163
 a (Å): 7.4290
 b (Å): 7.4290
 c (Å): 13.4710
 Alpha (deg): 90.0000
 Beta (deg): 90.0000
 Gamma (deg): 120.0000
 Calculated density (g/cm^3): 4.53
 Measured density (g/cm^3): 4.50
 Volume of cell (10^6 pm^3): 643.86
 Z: 4.00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Violet-red
 General comments: Measured density and color given by: Bailey, *J. Phys. Chem. Solids*, **27** 1593 (1966).

Intensities will show large variations due to preferred orientation effects. Those given refer to the case of moderate preferred orientation.

Unit cell: Sub cell: $a=4.292$, $c=6.735$, $C=1.570$.

References

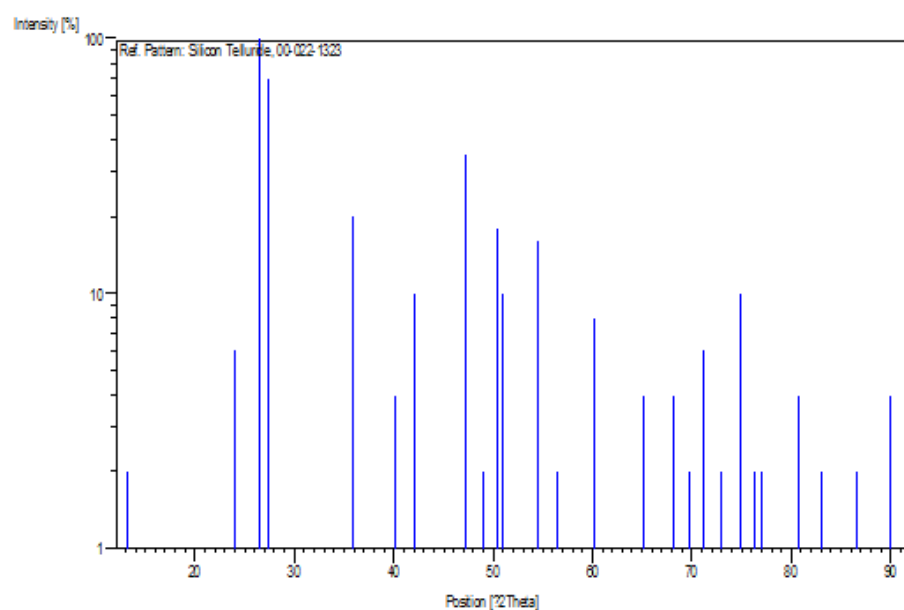
Primary reference: Haneveld et al., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **87**, 255, (1968)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta (deg)	I (%)
1	0	0	2	6.74000	13.125	2.0
2	1	1	0	3.71000	23.967	6.0
3	0	0	4	3.37000	26.426	100.0
4	1	1	2	3.25000	27.421	70.0

5	1	1	4	2.49500	35.966	20.0
6	0	0	6	2.24500	40.134	4.0
7	3	0	0	2.14500	42.092	10.0
8	1	1	6	1.92100	47.280	35.0
9	2	2	0	1.85700	49.015	2.0
10	3	0	4	1.80900	50.405	18.0
11	2	2	2	1.79000	50.978	10.0
12	0	0	8	1.68400	54.442	16.0
13	2	2	4	1.62600	56.555	2.0
14	1	1	8	1.53400	60.285	8.0
15	2	2	6	1.43100	65.135	4.0
16	4	1	2	1.37400	68.198	4.0
17	0	0	10	1.34700	69.761	2.0
18	3	0	8	1.32400	71.154	6.0
19	4	1	4	1.29600	72.935	2.0
20	1	1	10	1.26600	74.955	10.0
21	2	2	8	1.24700	76.300	2.0
22	3	3	0	1.23800	76.956	2.0
23	4	1	6	1.19000	80.678	4.0
24	3	3	4	1.16200	83.044	2.0
25	0	0	12	1.12300	86.618	2.0
26	2	2	10	1.09000	89.934	4.0
27	3	1	10	1.07500	91.542	4.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-027-0610
 PDF index name: Silicon Telluride
 Empirical formula: SiTe_2
 Chemical formula: SiTe_2

Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal
 Space group: P-3m1
 Space group number: 164
 a (Å): 4.2800
 b (Å): 4.2800
 c (Å): 6.7000
 Alpha (deg): 90.0000
 Beta (deg): 90.0000
 Gamma (deg): 120.0000
 Calculated density (g/cm^3): 4.39
 Measured density (g/cm^3): 4.39
 Volume of cell (10^6 pm^3): 106.29
 Z: 1.00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Blank (B)

Comments

Color: Violet-red
 General comments: Measured density and color from Weiss, Weiss, *Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.*, **8** 104 (1953).
 Sample preparation: Prepared by heating a mixture of Si and Te at 1050 to 1070 C for 2 weeks.

References

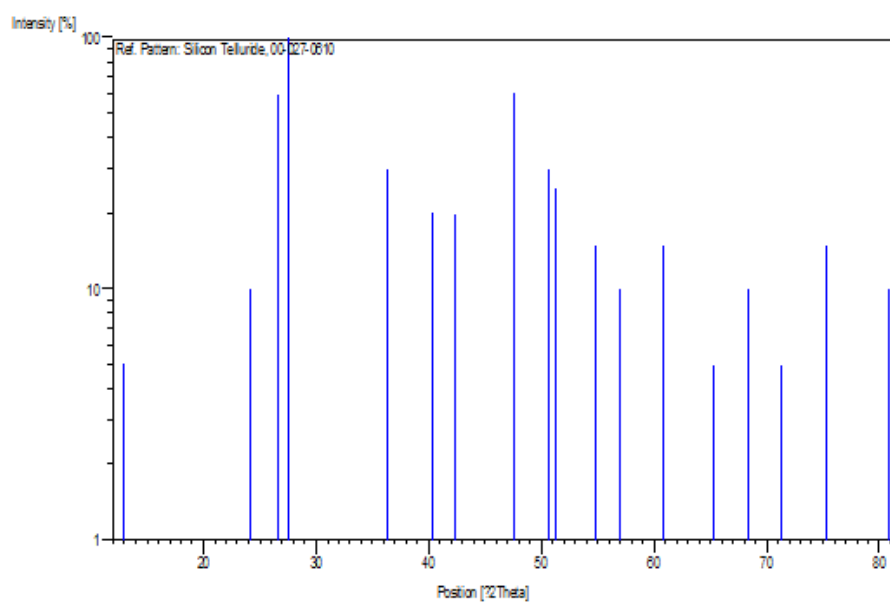
Primary reference: Bousquet et al., *J. Chim. Phys.*, **71**, 854, (1974)
 Unit cell: Weiss, Weiss., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **273**, 124, (1953)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta [deg]	I [%]
1	0	0	1	6.81000	12.990	5.0
2	1	0	0	3.69000	24.099	10.0
3	0	0	2	3.35000	26.587	60.0
4	1	0	1	3.23000	27.594	100.0

5	1	0	2	2.47500	36.267	30.0
6	0	0	3	2.23200	40.378	20.0
7	1	1	0	2.13400	42.319	20.0
8	1	0	3	1.91200	47.516	60.0
9	1	1	2	1.80200	50.614	30.0
10	2	0	1	1.78100	51.254	25.0
11	0	0	4	1.67500	54.759	15.0
12	2	0	2	1.61600	56.936	10.0
13	1	0	4	1.52100	60.854	15.0
14	2	0	3	1.42900	65.238	5.0
15	2	1	1	1.37200	68.311	10.0
16	1	1	4	1.32200	71.278	5.0
17	1	0	5	1.26200	75.234	15.0
18	2	1	3	1.18800	80.842	10.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-007-0112
 PDF index name: Indium Tellurium
 Empirical formula: InTe
 Chemical formula: InTe

Crystallographic parameters

Crystal system: Tetragonal
 Space group: I4/mcm
 Space group number: 140
 a (Å): 8.4370
 b (Å): 8.4370
 c (Å): 7.1390
 Alpha (deg): 90.0000
 Beta (deg): 90.0000
 Gamma (deg): 90.0000
 Calculated density (g/cm³): 6.34
 Volume of cell (10⁶ pm³): 508.18
 Z: 8.00
 RIR: -

Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Blank (B)

Comments

Color: Blue-gray
 General comments: Single-crystal data taken.
 Sample preparation: Sample prepared by melting elements at 750 C in vacuum;
 recrystallized at 580°C for 15 hours and quenched in water.

References

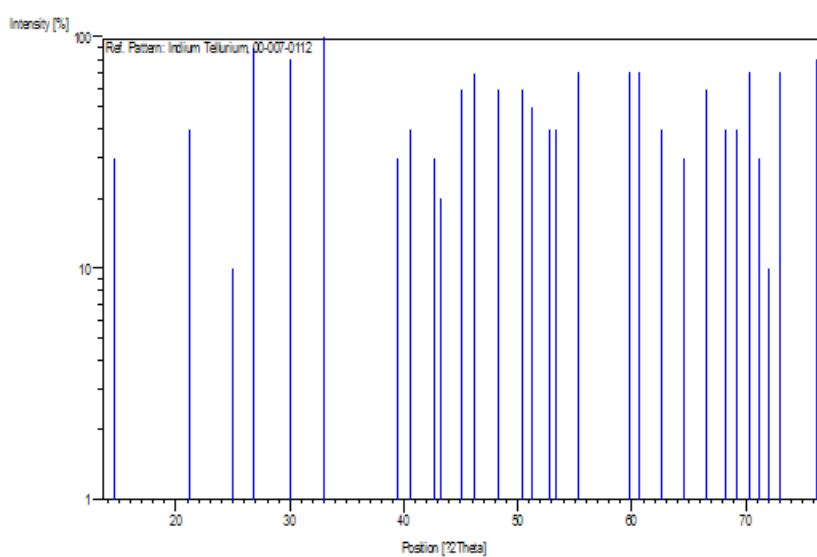
Primary reference: Schubert et al., *Z. Metallkd.*, **46**, 216, (1955)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta (deg)	I (%)
1	1	1	0	6.06000	14.605	30.0
2	2	0	0	4.19000	21.187	40.0
3	0	0	2	3.56000	24.993	10.0
4	2	1	1	3.32000	26.832	90.0
5	2	2	0	2.97600	30.002	80.0
6	2	0	2	2.71200	33.002	100.0
7	2	2	2	2.28000	39.492	30.0

8	3	2	1	2.22200	40.568	40.0
9	3	1	2	2.12000	42.612	30.0
10	4	0	0	2.09400	43.167	20.0
11	2	1	3	2.01000	45.068	60.0
12	4	1	1	1.96300	46.209	70.0
13	4	2	0	1.88300	48.294	60.0
14	4	0	2	1.81000	50.375	60.0
15	0	0	4	1.78100	51.254	50.0
16	3	3	2	1.73100	52.847	40.0
17	1	1	4	1.71400	53.413	40.0
18	5	1	0	1.66100	55.260	70.0
19	4	1	3	1.54700	59.726	70.0
20	5	2	1	1.52700	60.590	70.0
21	3	1	4	1.48200	62.634	40.0
22	5	3	0	1.44300	64.528	30.0
23	6	0	0	1.40400	66.548	60.0
24	4	4	2	1.37300	68.255	40.0
25	6	1	1	1.35600	69.231	40.0
26	2	1	5	1.33800	70.299	70.0
27	3	3	4	1.32300	71.216	30.0
28	5	2	3	1.30900	72.096	10.0
29	5	4	1	1.29400	73.066	70.0
30	6	2	2	1.24700	76.300	80.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-005-0698
 PDF index name: Indium Telluride
 Empirical formula: In_2Te_3
 Chemical formula: In_2Te_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: F-43m
 Space group number: 216
 a (Å): 6.1580
 b (Å): 6.1580
 c (Å): 6.1580
 Alpha (deg): 90.0000
 Beta (deg): 90.0000
 Gamma (deg): 90.0000
 Volume of cell (10^6 pm^3): 233.52
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic
 Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Weissmann December 31, 1963.
 Melting point: 667

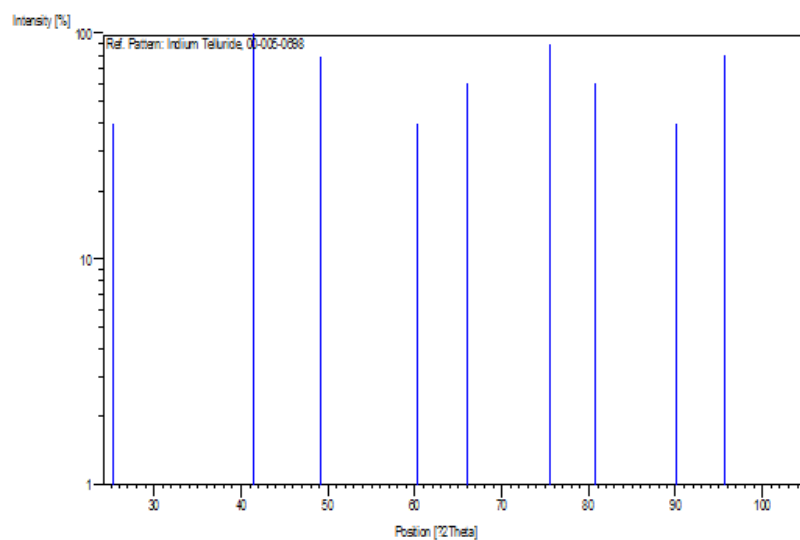
References

Primary reference: Hahn, Klingler., *Z. Anorg. Chem.*, **260**, 108, (1949)

Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta (deg)	I (%)
1	1	1	1	3.53000	25.208	40.0
2	2	2	0	2.17700	41.444	100.0
3	3	1	1	1.85100	49.184	80.0
4	4	0	0	1.53500	60.242	40.0
5	3	3	1	1.41300	66.070	60.0
6	4	2	2	1.25700	75.586	90.0
7	5	1	1	1.18800	80.842	60.0
8	4	4	0	1.08800	90.144	40.0
9	5	3	1	1.04000	95.578	80.0
10	6	2	0	0.97350	104.608	80.0

Stick Pattern



Name and formula

Reference code: 00-016-0445
 PDF index name: Indium Telluride
 Empirical formula: In_2Te_3
 Chemical formula: In_2Te_3

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
 Space group: F-43m E
 Space group number: 216
 a (Å): 18.4560
 b (Å): 18.4560
 c (Å): 18.4560
 Alpha (deg): 90.0000
 Beta (deg): 90.0000
 Gamma (deg): 90.0000
 Volume of cell (10^6 pm^3): 6286.55
 Z: 36.00
 RIR: -

Status, subfiles and quality

Status: Marked as deleted by ICDD
 Subfiles: Inorganic Alloy, metal or intermetallic
 Quality: Blank (B)

Comments

Deleted by: Deleted by 33-1488.

General comments: 1 Reflections common to both ordered and disordered material.
 2 Two reflections corresponding to $\text{K-}\alpha_1$ and $\text{K-}\alpha_2$ are referred to index.

References

Primary reference: Wolley, Pamplin., *J. Less-Common Met.*, **1**, 362, (1959)

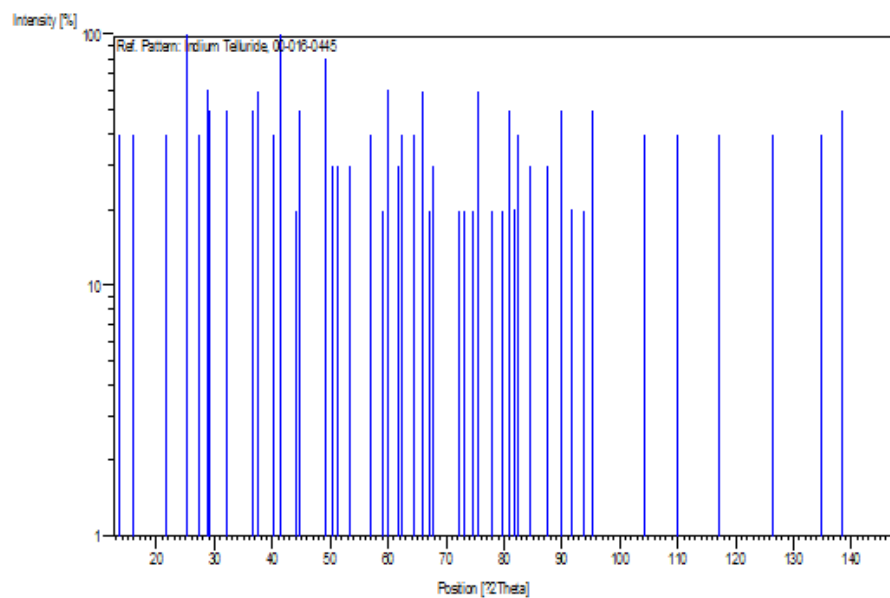
Peak list

No.	h	k	l	d (Å)	2 Theta (deg)	I (%)
1	2	2	0	6.48000	13.654	40.0
2	3	1	1	5.52000	16.043	40.0
3	4	2	0	4.10000	21.658	40.0
4	5	1	1	3.54000	25.136	100.0
5	4	4	0	3.25000	27.421	40.0
6	5	3	1	3.11000	28.681	60.0
7	6	0	0	3.06000	29.160	50.0
8	6	2	2	2.78000	32.173	50.0

9	6	4	2	2.46000	36.496	50.0
10	7	3	1	2.40000	37.442	60.0
11	8	2	0	2.24000	40.227	40.0
12	6	6	0	2.18000	41.385	100.0
13	8	4	0	2.05800	43.962	20.0
14	9	1	1	2.02500	44.716	50.0
15	7	7	1	1.85500	49.071	80.0
16	10	2	0	1.81000	50.375	30.0
17	10	2	2	1.78000	51.285	30.0
18	10	4	0	1.71500	53.379	30.0
19	9	7	1	1.61200	57.091	40.0
20	10	6	2	1.56100	59.137	20.0
21	12	0	0	1.53900	60.069	60.0
22	12	2	2	1.49800	61.891	30.0
23	11	5	3	1.48500	62.493	40.0
24	10	8	0	1.44100	64.628	40.0
25	11	7	1	1.41400	66.017	60.0
26	12	4	4	1.39200	67.198	20.0
27	13	3	1	1.38000	67.861	30.0
28	10	10	0	1.30700	72.224	20.0
29	10	10	2	1.29200	73.198	20.0
30	11	9	3	1.27000	74.679	20.0
31	14	4	2	1.25800	75.515	60.0
32	15	1	1	1.22500	77.926	20.0
33	14	6	2	1.20200	79.710	20.0
34	11	11	1	1.18800	80.842	50.0
35	12	10	2	1.17500	81.926	20.0
36	13	9	1	1.16800	82.524	40.0
37	13	9	3	1.14600	84.469	30.0
38	15	7	1	1.11500	87.395	30.0
39	12	12	0	1.09000	89.934	50.0
40	14	10	0	1.07500	91.542	20.0
41	15	9	1	1.05500	93.797	20.0
42	17	5	1	1.04200	95.335	50.0
43	18	6	0	0.97500	104.381	40.0
44	16	8	8	0.94000	110.063	40.0
45	17	11	3	0.90300	117.089	40.0
46	16	14	2	0.86300	126.400	40.0

47	21	7	1	0.83400	134.923	40.0
48				0.82400	138.401	50.0
49	16	16	4	0.80250	147.429	40.0

Stick Pattern



ภาคผนวก ข Crystallographic Information File

a) Crystallographic Information File ของ InSiTe_3

```
1) #-----
2) # $Date: 2016-02-13 21:28:24 +0200 (Sat, 13 Feb 2016) $
3) # $Revision: 176429 $
4) # $URL: svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/54/08/1540884.cif $
5) #-----
6) # This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
7) # http://www.crystallography.net/
8) #
9) # All data on this site have been placed in the public domain by the
10) # contributors.
11) #
12) data_1540884
13) loop_
14) _publ_author_name
15) 'Sandre, E.'
16) 'Carteaux, V.'
17) 'Ouvrard, G.'
18) _publ_section_title
19) ;
20) A new lamellar tellurosilicate In Si Te3
21) ;
22) _journal_name_full
23) ;
24) Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie 2
25) (1984-1993)
26) ;
27) _journal_page_first      1151
28) _journal_page_last      1156
29) _journal_volume         314
30) _journal_year           1992
31) _chemical_formula_sum    'In Si Te3'
32) _chemical_name_systematic 'In Si Te3'
33) _space_group_IT_number   143
34) _symmetry_space_group_name_Hall 'P 3'
35) _symmetry_space_group_name_H-M 'P 3'
36) _cell_angle_alpha        90
37) _cell_angle_beta         90
38) _cell_angle_gamma        120
39) _cell_formula_units_Z    1
40) _cell_length_a           7.0411
41) _cell_length_b           7.0411
```

42) _cell_length_c 7.1001
 43) _cell_volume 304.843
 44) _citation_journal_id_ASTM CRAMED
 45) _cod_data_source_file Sandre_CRAMED_1992_1516.cif
 46) _cod_data_source_block In1Si1Te3
 47) _cod_original_cell_volume 304.8429
 48) _cod_original_formula_sum 'In1 Si1 Te3'
 49) _cod_database_code 1540884
 50) loop_
 51) _symmetry_equiv_pos_as_xyz
 52) x,y,z
 53) -y,x-y,z
 54) -x+y,-x,z
 55) loop_
 56) _atom_site_label
 57) _atom_site_type_symbol
 58) _atom_site_fract_x
 59) _atom_site_fract_y
 60) _atom_site_fract_z
 61) _atom_site_occupancy
 62) _atom_site_U_iso_or_equiv
 63) In1 In+2 0.3333 0.6667 0.4999 1 0.0
 64) Si1 Si+4 0 0 0.3382 1 0.0
 65) Te1 Te-2 0 0.6601 0.23403 1 0.0

b) Crystallographic Information File ของ Si_2Te_3

substance: Si_2Te_3

property: crystal structure, chemical bond of Si_2Te_3 and SiTe_2

For many years it was thought that silicon telluride crystallizes with 1:2 stoichiometry. [53W] used this assumption for the interpretation of his X-ray data and suggested a CdI_2 structure.

Later the hcp arrangement of tellurium was confirmed by [68H] but tentatively concluded that 3/4 of the silicon atoms occupy tetrahedral interstices.

The present model for Si_2Te_3 is that 3/4 of the Si atoms occupy tetrahedral interstices between alternate Te layers while the remaining 1/4 occupy octahedral interstices between the remaining Te layers. In this case the Si-Te distance for octahedral Te is 2.84 Å [73P, 76L] (Fig. 1a). The unit cell contains 4 molecules.

Space group: $C_{3v}^4 - P31c$.

Positions of the atoms in the unit cell and lattice parameters (at 300 K)

$\text{Si}_2, \text{Te}_1, \text{Te}_2$	6(c)	$(x, y, z); (y, x-y, z); (y-x, -x, z);$ $(y, x, 1/2+z); (-x, y-x, 1/2+z); (x-y, -y, 1/2+z)$	70H
Si_1	2(b)	$(1/3, 2/3, z); (2/3, 1/3, 1/2+z)$	
Si_2Te_3		$a = 7.429 \text{ Å}, c = 13.471 \text{ Å}$	70H

atomic parameters

	x	y	z	Ref.
Si_1	—	—	0	
Si_2	2/3	0	≈ 0.05	70H
Te_1	1/3	0	≈ 0.14	
Te_2	2/3	0	≈ 0.38	

It is also possible to interpret the X-ray data with all Si-atoms located in tetrahedral interstices (Fig. 1b). The positions of the atoms in the unit cell in this case are given by

Si_2, Te_4	6(c)	as above
$\text{Si}_1, \text{Te}_2, \text{Te}_3$	2(b)	as above
Te_1	2(a)	$(0, 0, z); (0, 0, 1/2+z)$

atomic parameters

	x	y	z	Ref.
Si_1	—	—	0.5	70H
Si_2	2/3	0	≈ 0.1	
Te_1	—	—	≈ 0.18	
Te_2	—	—	≈ 0.18	
Te_3	—	—	≈ 0.7	
Te_4	2/3	0	≈ 0.42	

The structure of Ge_2Te_3 is related to that of Si_2Te_3 [65C]

$a(\text{Ge}_2\text{Te}_3) \approx 1/3 a(\text{Si}_2\text{Te}_3)$

$c(\text{Ge}_2\text{Te}_3) \approx 15/4 c(\text{Si}_2\text{Te}_3)$



Springer

c) Crystallographic Information File ของ Si_2Te_3

```

1) #-----
2) #Date: 2016-01-01 12:20:27 +0200 (Fri, 01 Jan 2016) $
3) #Revision: 171880 $
4) #URL: svn://www.crystallography.net/cod/cif/1/54/07/1540755.cif $
5) #-----
6) #
7) # This file is available in the Crystallography Open Database (COD),
8) # http://www.crystallography.net/
9) #
10) # All data on this site have been placed in the public domain by the
11) # contributors.
12) #
13) data_1540755
14) loop_
15) _publ_author_name
16) 'Zaslavskii, A.I.'
17) 'Sergeeva, V.M.'
18) 'Smirnov, A.I.'
19) _publ_section_title
20) ;
21) The polymorphism of  $\text{In}_2\text{Te}_3$ 
22) ;
23) _journal_name_full      'Soviet Physics - Solid State (New York)'
24) _journal_page_first    2556
25) _journal_page_last     2561
26) _journal_volume        2
27) _journal_year          1960
28) _chemical_formula_sum   ' $\text{In}_2\text{Te}_3$ '
29) _chemical_name_systematic ' $\text{In}_2\text{Te}_3$ '
30) _space_group_IT_number  216
31) _symmetry_space_group_name_Hall 'F -4 2 3'
32) _symmetry_space_group_name_H-M 'F -4 3 m'
33) _cell_angle_alpha      90
34) _cell_angle_beta       90
35) _cell_angle_gamma      90
36) _cell_formula_units_Z  36
37) _cell_length_a          18.5
38) _cell_length_b          18.5
39) _cell_length_c          18.5
40) _cell_volume            6331.625
41) _citation_journal_id_ASTM SPSSA7
42) _cod_data_source_file    Zaslavskii_SPSSA7_1960_483.cif
43) _cod_data_source_block    $\text{In}_2\text{Te}_3$ 

```

- 44) `_cod_database_code` 1540755
 45) `loop_`
 46) `_symmetry_equiv_pos_as_xyz`
 47) `x,y,z`
 48) `y,-x,-z`
 49) `-x,-y,z`
 50) `-y,x,-z`
 51) `x,-y,-z`
 52) `-y,-x,z`
 53) `-x,y,-z`
 54) `y,x,z`
 55) `z,x,y`
 56) `x,-z,-y`
 57) `-z,-x,y`
 58) `-x,z,-y`
 59) `z,-x,-y`
 60) `-x,-z,y`
 61) `-z,x,-y`
 62) `x,z,y`
 63) `y,z,x`
 64) `y,-z,-x`
 65) `-z,-y,x`
 66) `-y,z,-x`
 67) `z,y,x`
 68) `-y,-z,x`
 69) `-z,y,-x`
 70) `z,-y,-x`
 71) `x,y+1/2,z+1/2`
 72) `y,-x+1/2,-z+1/2`
 73) `-x,-y+1/2,z+1/2`
 74) `-y,x+1/2,-z+1/2`
 75) `x,-y+1/2,-z+1/2`
 76) `-y,-x+1/2,z+1/2`
 77) `-x,y+1/2,-z+1/2`
 78) `y,x+1/2,z+1/2`
 79) `z,x+1/2,y+1/2`
 80) `x,-z+1/2,-y+1/2`
 81) `-z,-x+1/2,y+1/2`
 82) `-x,z+1/2,-y+1/2`
 83) `z,-x+1/2,-y+1/2`
 84) `-x,-z+1/2,y+1/2`
 85) `-z,x+1/2,-y+1/2`
 86) `x,z+1/2,y+1/2`
 87) `y,z+1/2,x+1/2`

- 88) $y, -z+1/2, -x+1/2$
- 89) $-z, -y+1/2, x+1/2$
- 90) $-y, z+1/2, -x+1/2$
- 91) $z, y+1/2, x+1/2$
- 92) $-y, -z+1/2, x+1/2$
- 93) $-z, y+1/2, -x+1/2$
- 94) $z, -y+1/2, -x+1/2$
- 95) $x+1/2, y, z+1/2$
- 96) $y+1/2, -x, -z+1/2$
- 97) $-x+1/2, -y, z+1/2$
- 98) $-y+1/2, x, -z+1/2$
- 99) $x+1/2, -y, -z+1/2$
- 100) $-y+1/2, -x, z+1/2$
- 101) $-x+1/2, y, -z+1/2$
- 102) $y+1/2, x, z+1/2$
- 103) $z+1/2, x, y+1/2$
- 104) $x+1/2, -z, -y+1/2$
- 105) $-z+1/2, -x, y+1/2$
- 106) $-x+1/2, z, -y+1/2$
- 107) $z+1/2, -x, -y+1/2$
- 108) $-x+1/2, -z, y+1/2$
- 109) $-z+1/2, x, -y+1/2$
- 110) $x+1/2, z, y+1/2$
- 111) $y+1/2, z, x+1/2$
- 112) $y+1/2, -z, -x+1/2$
- 113) $-z+1/2, -y, x+1/2$
- 114) $-y+1/2, z, -x+1/2$
- 115) $z+1/2, y, x+1/2$
- 116) $-y+1/2, -z, x+1/2$
- 117) $-z+1/2, y, -x+1/2$
- 118) $z+1/2, -y, -x+1/2$
- 119) $x+1/2, y+1/2, z$
- 120) $y+1/2, -x+1/2, -z$
- 121) $-x+1/2, -y+1/2, z$
- 122) $-y+1/2, x+1/2, -z$
- 123) $x+1/2, -y+1/2, -z$
- 124) $-y+1/2, -x+1/2, z$
- 125) $-x+1/2, y+1/2, -z$
- 126) $y+1/2, x+1/2, z$
- 127) $z+1/2, x+1/2, y$
- 128) $x+1/2, -z+1/2, -y$
- 129) $-z+1/2, -x+1/2, y$
- 130) $-x+1/2, z+1/2, -y$
- 131) $z+1/2, -x+1/2, -y$

132)-x+1/2,-z+1/2,y
133)-z+1/2,x+1/2,-y
134)x+1/2,z+1/2,y
135)y+1/2,z+1/2,x
136)y+1/2,-z+1/2,-x
137)-z+1/2,-y+1/2,x
138)-y+1/2,z+1/2,-x
139)z+1/2,y+1/2,x
140)-y+1/2,-z+1/2,x
141)-z+1/2,y+1/2,-x
142)z+1/2,-y+1/2,-x
143)loop_
144)_atom_site_label
145)_atom_site_type_symbol
146)_atom_site_fract_x
147)_atom_site_fract_y
148)_atom_site_fract_z
149)_atom_site_occupancy
150)_atom_site_U_iso_or_equiv
151)Te4 Te 0.917 0.25 0.25 1 0.0
152)In1 In 0.333 0 0 1 0.0
153)Te3 Te 0.583 0.583 0.583 1 0.0
154)Te1 Te 0.25 0.25 0.25 1 0.0
155)Te2 Te 0.917 0.917 0.917 1 0.0
156)Te5 Te 0.083 0.083 0.25 1 0.0
157)In2 In 0.167 0.167 0 1 0.0

ภาคผนวก ค ตัวอย่างผลการวิเคราะห์รูปแบบ XRD ด้วยเทคนิค Rietveld refinement

```

*****
** PROGRAM FullProf.2k (Version 6.00 - Mar2017-ILL JRC) **
*****

      M U L T I -- P A T T E R N

      Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
      Refinement of X-ray and/or Neutron Data
      Date: 05/07/2017 Time: 14:49:42.177
=> PCR file code: InSiTe3-3-3-4
=> DAT file code: InSiTe3_2.xrdml -> Relative contribution: 1.0000
=> Title: InSiTe3-2
==> CONDITIONS OF THIS RUN FOR PATTERN No.: 1
=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
      Bragg-Brentano(X-rays) or Debye-Scherrer geometry(Neutrons)
=> The 5th default profile function was selected
=> Invalid instr parameter for pattern: 1
=> Wavelengths: 1.54056 1.54439
=> Cos(Monochromator angle)= 0.9100
=> Absorption correction (AC), muR-eff = 0.0000 0.0000
=> Base of peaks: 2.0*HW* 8.00
==> Angular range, step and number of points:
      2Thmin: 10.000000 2Thmax: 120.000000 Step: 0.020000 No. of points: 5501
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 1
=> The density (volumic mass) of phase 1 is: 7.272 g/cm3
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 2
=> The density (volumic mass) of phase 2 is: 3.458 g/cm3
=>-----> Pattern# 1
=> Crystal Structure Refinement for phase: 3
=> The density (volumic mass) of phase 3 is: 8.774 g/cm3
=> Scor: 3.5208
==> RESULTS OF REFINEMENT:
=> No. of fitted parameters: 29

-----
=> Phase No. 1 InSiTe3-147-P3 147
-----

=> No. of reflections for pattern#: 1: 632/2
==> ATOM PARAMETERS:
      Name x sx y sy z sz B sB occ. socc. Mult
In 0.33330( 0) 0.66670( 0) 0.49999( 0) 0.463( 0) 0.168( 0) 2
Si 0.00000( 0) 0.00000( 0) 0.48575( 0) 0.065( 0) 0.114( 0) 2
Te 0.00000( 0) 0.66036( 0) 0.23214( 0) 1.333( 0) 0.701( 0) 6

```

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

7.04053 0.00030
 7.04053 0.00030
 7.09786 0.00022
 90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000
 120.00000 0.00000

=> overall scale factor : 0.001723700 0.000012510

=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.57984 0.03162

=> Overall tem. factor : 0.35504 0.05127

=> Halfwidth parameters : 0.08771 0.01247

-0.01747 0.00875
 0.02108 0.00148

=> Preferred orientation: -7.47376 0.08981

0.04411 0.00054

=> Asymmetry parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000

=> X and y parameters : 0.00049 0.00087

0.00000 0.00000

=> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000
 0.00000 0.00000

=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

 => Phase No. 2 Si₂Te₃ 163

=> No. of reflections for pattern#: 1: 701/2

==> ATOM PARAMETERS:

Name	x	sx	y	sy	z	sz	B	sB	occ.	socc.	Mult
Si1	0.00000(0)		0.00000(0)		0.16590(0)		1.000(0)		0.470(0)		4
Si2	0.19160(0)		0.68310(0)		0.22300(0)		1.000(0)		0.330(0)		12
Si3	0.01140(0)		0.15320(0)		0.27940(0)		1.000(0)		0.180(0)		12
Te1	0.32630(0)		0.00670(0)		0.11800(0)		1.000(0)		1.000(0)		12

==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1

=> Cell parameters :

7.36885 0.00283
 7.36885 0.00283
 13.48271 0.00361
 90.00000 0.00000
 90.00000 0.00000

```

120.00000 0.00000
=> overall scale factor : 0.000005124 0.000000594
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : -3.75003 0.55092
=> Overall tem. factor : 6.93410 1.76983
=> Halfwidth parameters : 1.31720 0.11548
-0.46219 0.00000
0.09215 0.00000
=> Preferred orientation: -1.17052 0.06924
0.00000 0.00000
=> Asymmetry parameters : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> X and y parameters : 0.14575 0.01610
0.00000 0.00000
=> Strain parameters : 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
0.00000 0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.00000 0.00000
0.00000 0.00000

-----
=> Phase No. 3 In2Te3 216
-----

=> No. of reflections for pattern#: 1: 584/2
==> ATOM PARAMETERS:
Name x sx y sy z sz B sB occ. socc. Mult
Te4 0.00000( 0) 0.25000( 0) 0.25000( 0) 0.405( 0) 0.806( 0) 24
In1 0.33333( 0) 0.00000( 0) 0.00000( 0) 3.653( 0) 1.778( 0) 24
Te3 0.58300( 0) 0.58300( 0) 0.58300( 0) 0.522( 0) 0.872( 0) 16
Te1 0.25000( 0) 0.25000( 0) 0.25000( 0) 0.760( 0) 0.372( 0) 4
Te2 0.91700( 0) 0.91700( 0) 0.91700( 0) 1.618( 0) 1.115( 0) 16
Te5 0.08300( 0) 0.08300( 0) 0.25000( 0) 3.781( 0) 3.105( 0) 48
In2 0.16700( 0) 0.16700( 0) 0.00000( 0) 1.009( 0) 1.013( 0) 48
==> PROFILE PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Cell parameters :
18.48390 0.00152
18.48390 0.00152
18.48390 0.00152
90.00000 0.00000
90.00000 0.00000
90.00000 0.00000
=> overall scale factor : 0.000000000 0.000000000
=> Eta(p-v) or m(p-vii) : 3.41264 0.26926
=> Overall tem. factor : 1.75655 0.49224

```

```

=> Halfwidth parameters :  0.06732  0.01169
                        -0.08165  0.00000
                        0.04752  0.00619
=> Preferred orientation:  1.67255  0.13926
                        0.00000  0.00000
=> Asymmetry parameters :  0.00000  0.00000
                        0.00000  0.00000
                        0.00000  0.00000
                        0.00000  0.00000
=> X and y parameters   : -0.04957  0.00739
                        0.00000  0.00000
=> Strain parameters    :  0.00000  0.00000
                        0.00000  0.00000
                        0.00000  0.00000
=> Size parameters (G,L): 0.00000  0.00000
                        0.00000  0.00000
==> GLOBAL PARAMETERS FOR PATTERN# 1
=> Zero-point:  -0.0674  0.0000
=> Cos( theta)-shift parameter :  0.0000  0.0010
=> Sin(2theta)-shift parameter :  0.0000  0.0000
==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS FOR PATTERN: 1
=> Cycle: 12 => MaxCycle: 20
=> N-P+C: 5472
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 15.8   Rwp: 20.5   Rexp: 9.78 Chi2: 4.39   L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 28.5   Rwp: 30.6   Rexp: 14.60 Chi2: 4.39
=> Deviance: 0.267E+05   Dev* : 4.859
=> DW-Stat.: 0.4968   DW-exp: 1.9269
=> N-sigma of the GoF: 177.501
==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS FOR PATTERN: 1
=> N-P+C: 5409
=> R-factors (not corrected for background) for Pattern: 1
=> Rp: 15.9   Rwp: 20.5   Rexp: 9.77 Chi2: 4.42   L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 28.3   Rwp: 30.5   Rexp: 14.52 Chi2: 4.42
=> Deviance: 0.265E+05   Dev* : 4.889
=> DW-Stat.: 0.4994   DW-exp: 1.9266
=> N-sigma of the GoF: 177.919
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 4.44

```

```

-----
BRAGG R-Factors and weight fractions for Pattern # 1
-----

```


=> Phase: 1 InSiTe3-147-P3

=> Bragg R-factor: 11.7 Vol: 304.697(0.021) Fract(%): 95.39(1.08)

=> Rf-factor= 15.3 ATZ: 338.325 Brindley: 1.0000

=> Phase: 2 Si2Te3

=> Bragg R-factor: 29.9 Vol: 634.027(0.384) Fract(%): 4.58(0.53)

=> Rf-factor= 49.8 ATZ: 2624.703 Brindley: 1.0000

=> Phase: 3 In2Te3

=> Bragg R-factor: 41.3 Vol: 6315.111(0.899) Fract(%): 0.03(0.01)

=> Rf-factor= 35.2 ATZ: 346793.000 Brindley: 1.0000

CPU Time: 41.242 seconds

0.687 minutes

=> Run finished at: Date: 05/07/2017 Time: 14:50:23.883

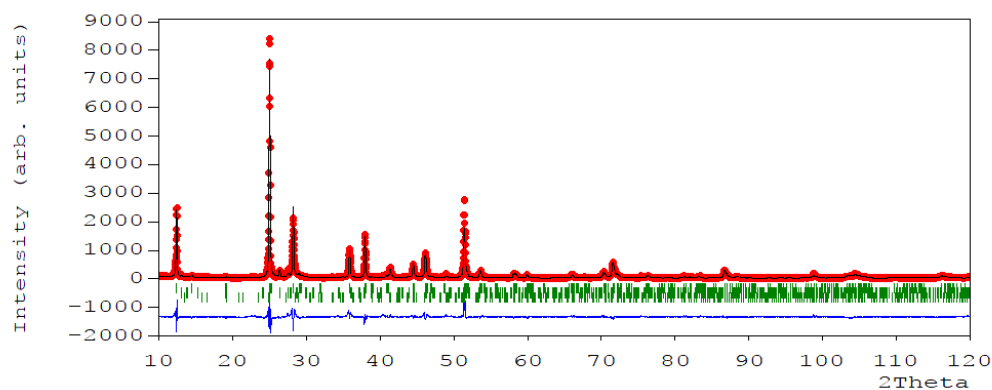
```

FullProf Program
Load Edit PCR Mode Run Exit
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 4.50253
=> -----> Pattern# 1
=> Phase: 1
=> Bragg R-factor: 11.8940
=> RF-factor : 17.0801
=> Phase: 2
=> Bragg R-factor: 41.1338
=> RF-factor : 46.3459
=> Phase: 3
=> Bragg R-factor: 40.5334
=> RF-factor : 35.7024

=> Convergence reached at this CYCLE !!!!: CYCLE No. 7
=> R-Factors: 16.0 20.6 Chi2: 4.45 DW-Stat.: 0.4883 Patt#: 1
=> Expected : 9.78 1.9251
=> Conventional Rietveld R-factors for Pattern: 1
=> Rp: 28.8 Rwp: 30.8 Rexp: 14.61 Chi2: 4.45
=> Global user-weighted Chi2 (Bragg contrib.): 4.50253
=> -----> Pattern# 1
=> Phase: 1
=> Bragg R-factor: 11.8940
=> RF-factor : 17.0801
=> Phase: 2
=> Bragg R-factor: 41.1338
=> RF-factor : 46.3459
=> Phase: 3
=> Bragg R-factor: 40.5334
=> RF-factor : 35.7024
=> Normal end, final calculations and writing...

```

Cycle: 7 Chi2: 4.45 InSiTe3_2.xrdml



ภาคผนวก ง การเสนอผลงานวิจัยในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ/ชาติ

- 1) Tawat Suriwong, Ken Kurosaki and Somchai Thongtem, "Improvement of thermoelectric properties of InSiTe_3 with heavily phosphorus doping" TRF-OHEC Annual Congress 2018 (TOAC 2018), The Regent Cha-Am Beach Resort, Cha-am, Phetchaburi, Thailand, 10-12 January 2018.

การประชุม นักวิจัยรุ่นใหม่...พบ...เมธีวิจัยอาวุโส สกว.

PJ-PHY-B1-13

Improvement of thermoelectric properties of InSiTe_3 with heavily phosphorus doping

Suriwong, T.^{1*}, Kurosaki, K.², Thongtem, S.^{3,4}

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

²Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

³Department of Physics and Materials Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

⁴Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand



Abstract

It is well known that an intrinsically layered structure is to present low partially localized frequency phonon modes, low sound velocities, and large phonon anharmonicities, which lead to a very low thermal conductivity (κ) due to its strong intralayer chemical bonds and very weak interlayer bonds (van der Waals type). Indium telluride (InTe) compound is one of lamellar transition metal chalcogenides with metal telluride family (MTe). This compound has an intrinsically layered structure with hexagonal symmetry (space group: $P-3$). This is the first report of a study of thermoelectric (TE) properties of InSiTe_3 and heavily phosphorus (P)-doped InSiTe_3 . A few compositions of P-doped InSiTe_3 , $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x=0.0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) were successfully synthesized by direct reaction in sealed silica tube. The Seebeck coefficient (S), electrical resistivity (ρ), and thermal conductivity (κ) of the samples were investigated over the temperature ranging from 323 to 723 K. All the samples indicated negative values of the S . Both the ρ and κ decreased with increasing the temperature. Optimization of the carrier concentration through heavily P dopant further enhances the TE performance of the lamellar InSiTe_3 . The results suggest that P-doped InSiTe_3 can be determined as promising n-type TE materials.

PHY : Physical Science

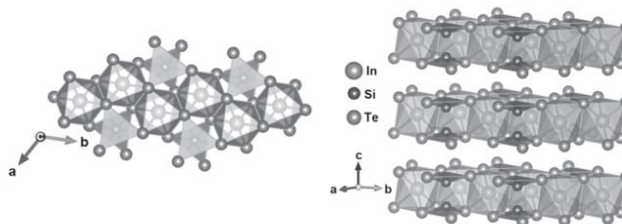


Fig 1. Crystal structure of lamellar indium telluride (InSiTe_3) based n-type TE materials

Keywords: InSiTe_3 , Thermoelectric, Phosphorus, dopants, figure of merit, layered structure

*Corresponding author.

Tel.: 0-5526-3192; Fax: 0-5526-3180

E-mail: tawats@nu.ac.th

P-PHY-B1-03	<i>Structure, Dielectric and Magnetic Properties of Ba-doped BFO-BKT Multiferroic Ceramics</i>	Anurak Prasatkhetragam	191
P-PHY-B1-04	<i>Thermal Expansion of 0-3 Barium Zirconate Titanate-Portland Cement Composites</i>	Amon Chaipanich	192
P-PHY-B1-05	<i>Reversible thermochromic polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites with controllable color transition temperatures: Effects of alkyl chain length</i>	Nisanart Traiphol	193
P-PHY-B1-06	<i>Catalytic wet oxidation of methyl orange by hydroxy double salts</i>	Siwapom Meejoo Smith	194
P-PHY-B1-07	<i>Synergistic Effects of Y/Mo Codoping on Enhancing the Photocatalytic Activity of BiVO₄</i>	Natda Wetchakun	195
P-PHY-B1-08	<i>Compaction of 2LiBH₄-MgH₂ modified with MWCNT-TiO₂ for reversible hydrogen storage</i>	Rapee Utke	196
P-PHY-B1-09	<i>Electrical and Thermal Transport Properties of YBCO/NCO and YBCO/CCO Bilayer Ceramics</i>	Anucha Watcharapasom	197
PJ-PHY-B1-10	<i>Influence of Carbon Nanotubes on the Performance of Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate Ceramic/Cement Composites</i>	Ruamporn Potong	198
PJ-PHY-B1-11	<i>Ultrasonically sprayed-aerosol CH₃NH₃PbI₃ perovskite crystals: Formation and Characterization</i>	Thidarat Supasai	199
PJ-PHY-B1-12	<i>Biophysical Characterization of Riboflavin-Functionalized Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles (Rf-SPIONs) for Riboflavin Carrier Protein Detection</i>	Kanlaya Prapainop	200
PJ-PHY-B1-13	Improvement of thermoelectric properties of InSbTe₃ with heavily phosphorus doping	Tawat Suriwong	201
PJ-PHY-B1-14	<i>Influence of Acacia mangium Bark Extracts on Termite Resistance of Rubberwood.</i>	Wissanee Yingprasert	202
PJ-PHY-B1-15	<i>Understanding the Use of Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) for Gas Adsorption and Separation by Advanced Computational Calculations</i>	Tatiya Chokbunpiam	203
PJ-PHY-B1-16	<i>Effects of Cetyltrimethylammonium Bromide and Heptane on the Surface Properties and CO₂ Adsorption of Zeolite NaX</i>	Kingkaew Chayakul Chanapattarapol	204
PJ-PHY-B1-17	<i>Investigation of a new Lead-free (1-x-y)BNT-xBKT-yBZT Piezoelectric Ceramics</i>	Rattiphorn Sumang	205
PJ-PHY-B1-18	<i>Ni-Mg-Al hydrotalcites supported on activated carbon for enhancement of fermentative hydrogen production</i>	Pomthip Wimonson	206
PJ-PHY-B1-19	<i>Temperature Treatment on Controlling Photophysical Properties of Regioregular Poly(3-Octylthiophene) nanoparticles</i>	Ruttayapon Potai	207
PJ-PHY-B1-20	<i>Reduced-dimensional Perovskite with Enhanced Stability</i>	Pongsakorn Kanjanaboos	208
PJ-PHY-B1-21	<i>An electrochemical investigation of zincate formation during oxidation and reduction of zinc in alkaline and neutral electrolytes</i>	Kaewta Jetsrisuparb	209
PJ-PHY-B1-22	<i>Development of High Thermally Stable Bulk Ultrafine-grained Al-Sc-Zr Alloys by Equal Channel Angular Pressing</i>	Chaiyasit Banjongprasert	210
PJ-PHY-B1-23	<i>Enhanced Power Output of a Triboelectric Nanogenerator using Polydimethylsiloxane Modified with Graphene Oxide and Sodium Dodecyl sulfate</i>	Viyada Hamchana	211
PJ-PHY-B1-24	<i>Novel Synthesis of Nearly Monodisperse MnBi-Based Nanoparticles</i>	Komkrich Chokprasombat	212

ภาคผนวก จ การตีพิมพ์ผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ

- 1) Tawat Suriwong, Ken Kurosaki and Somchai Thongtem, "Thermoelectric properties of phosphorus-doped indium tellurosilicate: InSiTe_3 ". *Journal of Alloys and Compounds*, 735 (2018), 75-80.

Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 75–80



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



Thermoelectric properties of phosphorus-doped indium tellurosilicate: InSiTe_3



Tawat Suriwong^{a,*}, Ken Kurosaki^{b,c}, Somchai Thongtem^{d,e}

^a School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

^b Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871, Japan

^c JST, PRESTO, Kawaguchi, Saitama 332-0012, Japan

^d Department of Physics and Materials Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

^e Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 September 2017

Received in revised form

4 November 2017

Accepted 7 November 2017

Available online 8 November 2017

Keywords:

InSiTe_3

Tellurosilicate

Thermoelectric

Seebeck coefficient

Electrical resistivity

Thermal conductivity

ABSTRACT

Polycrystalline samples of undoped and doped indium tellurosilicate: InSiTe_3 were synthesized and their thermoelectric (TE) properties were investigated in the temperature range from 323 to 723 K. Phosphorus (P) was selected as an electron dopant, i.e., the starting compositions were set as $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1). The P doping increases the carrier concentration, which leads to decrease in both the electrical resistivity (ρ) and the Seebeck coefficient (S), while has little effect on the thermal conductivity (κ). As the results, the figure of merit $ZT = S^2\rho^{-1}\kappa^{-1}T$ increases with increasing the P content. The maximum ZT value is 0.14 at 723 K, obtained for $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$. The present results suggest that InSiTe_3 can be a good TE material.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Since more than 60% of primary energy is in the form of waste heat [1], thermoelectric (TE) technology, which involves the direct conversion between heat and electricity, is expected to play an important role for utilization of the waste heat as electricity [2,3]. The efficiency of TE devices is related to the performance of TE materials and the temperature gradient across the devices. Both *n*- and *p*-type TE materials are used to fabricate a TE device. The performance of TE materials is determined by the dimensionless figure of merit $ZT = S^2\rho^{-1}\kappa^{-1}T$, where S , ρ , κ , and T are the Seebeck coefficient, electrical resistivity, thermal conductivity, and absolute temperature. Generally, κ is composed of the lattice (κ_{lat}) and electronic (κ_{el}) contributions, respectively. S , ρ , and κ_{el} are interrelated with the carrier concentration, while κ_{lat} is independent of the carrier concentration.

In recent years, new TE materials have been designed and synthesized with two approaches for enhancing the ZT : i) improving the power factor ($S^2\rho^{-1}$) by optimizing the carrier concentration and ii) reducing the κ_{lat} [1,2]. It is well known that an intrinsically layered structure leads to low κ_{lat} due to its very weak interlayer bonds (van der Waals type) [4–6]. Indeed, Bi_2Te_3 which is known as a good TE material with very low κ_{lat} has an intrinsically layered structure. Furthermore, recently, layered oxychalcogenides ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OCuSe}$, BiOCuTe , $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$) [7–10] and layered tellurides ($\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Mn-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, Fe-doped $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$) [6,11,12] have been considered as promising TE materials due to their relatively low κ_{lat} .

Indium tellurosilicate (InSiTe_3) and its family (AlSiTe_3 , ScSiTe_3 and CrSiTe_3) have an intrinsically layered structure, exhibiting a laminar character symmetry (space group: $P-3$) [13]. The crystal structure is shown in Fig. 1. This picture was drawn in according with the JCPDS database of InSiTe_3 which is specified as the hexagonal crystal system ($a = b = 7.0411 \text{ \AA}$, $c = 7.1001 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) [14]. The interlayer of InSiTe_3 is dominated by the van der Waals force [6]. Due to the layered structure, InSiTe_3 is

* Corresponding author. School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand.

E-mail address: tawats@nu.ac.th (T. Suriwong).

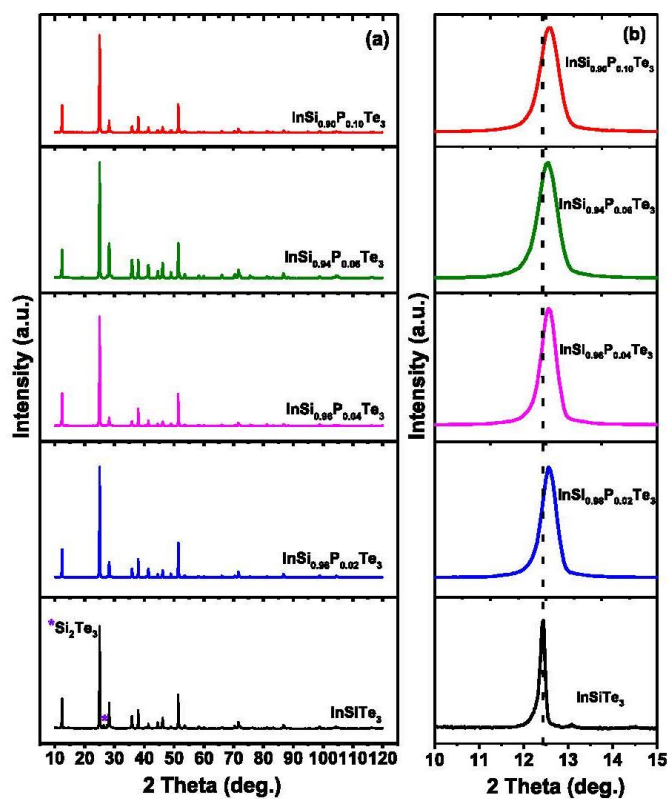


Fig. 2. XRD patterns of the polycrystalline samples of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1).

composition of the undoped InSiTe_3 bulk sample is $\text{In}_{1.1}\text{Si}_{0.9}\text{Te}_{3.0}$. Although the actual Si/P composition was determined by the EDX analysis, it was not in good agreement with the nominal

composition, especially in the sample with x less than 0.06 . This is due to the accuracy of the EDX spectrum within $\pm 5\%$ relative of the correct value [18].

Fig. 5 shows the temperature dependences of the electrical properties of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1). As shown in Fig. 5a, the negative values of S are observed in the whole measured temperature range, indicating n -type behavior. The absolute S values of undoped InSiTe_3 decrease with increasing temperature, while those of P-doped InSiTe_3 slightly increase up to 453 K and then subsequently decrease. Furthermore, with increasing the P content, the absolute S of the doped samples decrease. Similarly, as shown in Fig. 5b, the ρ values decrease with increasing the P content. The results observed in the S and ρ can be explained by the carrier concentration (n). Room temperature values of the R_H , n_H and μ_H determined by the Hall measurements are summarized in Table 2. With increasing the content of P dopant, the n_H increases but μ_H slightly decreases, meaning that the electron doping by P substitution with Si are successfully done. The relationship among n_H , S , and ρ are reasonable, i.e., the increase in the carrier concentration leads to decrease in both absolute S and ρ .

The power factor ($S^2\rho^{-1}$) is plotted as a function of temperature, as shown in Fig. 5c. The $S^2\rho^{-1}$ of all samples sharply increase and reach maximum values at 723 K. The doped samples obviously

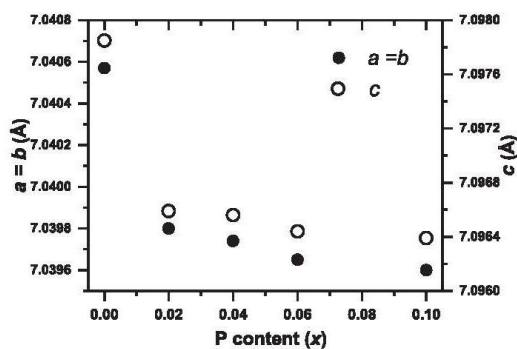


Fig. 3. Variation of the lattice parameters (a , b , and c) of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) as a function of P content (x).

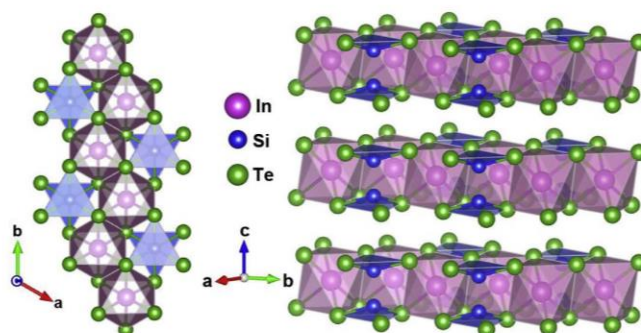


Fig. 1. The crystal structure of InSiTe_3 .

expected to have low κ_{lat} . However, not only κ_{lat} but also S and ρ of InSiTe_3 have not been reported. The purpose of the present study is to study the TE properties of InSiTe_3 , where phosphorus (P) is selected as an electron dopant. Polycrystalline samples of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) were synthesized and their TE properties were examined in the temperature range of 300–723 K. The effect of P doping on the TE properties were investigated.

2. Experiment

Si chunks (semiconductor grade), In_2Te_3 chunks (5 N), Te chunks (5 N), and P chunks (4 N) were used as the starting materials for preparing $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1). Firstly, the mixture of Si and P in the atomic ratio of 9:1 was prepared by an arc melting in an Ar atmosphere. Then, the Si chunks, In_2Te_3 chunks, Te chunks, and $\text{Si}_{0.9}\text{P}_{0.1}$ were weighted and mixed with the desired compositions then put into sealed evacuated silica tubes. The mixtures were heated to 1173 K at a rate of 5 K/min, held at this temperature for 3 days, and quenched in an ice water bath. The products were ground into fine powders using an agate mortar. The powders were put into a 10 mm graphite die, then hot-pressed at 823 K under 45 MPa for 2 h in an Ar-flow atmosphere. The obtained bulk samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) technique using Cu-K α radiation at room temperature. The lattice parameters were calculated from the XRD patterns using the FullProf software [15]. The density (d) of each bulk sample was calculated based on the measured weight and dimensions. The microstructure and chemical composition of the bulk samples were investigated using a scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) analyzer. S and ρ were measured simultaneously using commercially available equipment (ULVAC, ZEM-1) in a He atmosphere. Hall coefficient (R_H) was measured at room temperature by the van der Pauw method in vacuum with an applied magnetic field of 0.5 T. The electronic state and band structure of InSiTe_3 have not been completely understood. Therefore, Hall carrier concentration (n_H) and Hall mobility (μ_H) were estimated from the obtained R_H with a single-band picture. The n_H and μ_H were calculated from R_H , i.e., $n_H = 1/(eR_H)$ and $\mu_H = R_H/\rho$, where e is the elementary electric charge. κ was evaluated from the thermal diffusivity (α), heat capacity (C_p), and d from the formula: $\kappa = \alpha C_p d$. The α was directly

measured by the laser flash method in vacuum. The C_p was estimated based on the Dulong-Petit model, $C_p = 3ZR$, where Z is the number of atoms per formula unit and R is the gas constant. All the TE properties were measured in the temperature range from 323 to 723 K.

3. Results and discussion

The powder XRD patterns of the bulk samples are shown in Fig. 2. All the samples are identified as an InSiTe_3 -type structure [14]. The P-doping up to 10% does not significantly affects the crystal structure of InSiTe_3 . Although, undoped InSiTe_3 contains a small amount of Si_2Te_3 as an impurity phase, P-doped InSiTe_3 have no such impurities. This result means that the addition of P obstructs the formation of Si_2Te_3 and stabilizes InSiTe_3 . Fig. 2b shows the magnified XRD patterns of all the samples at the 2θ range between 10° and 15° including the reflection of the (001) plane. It can be seen that the position of the (001) peak slightly shifts toward larger 2θ angle with increasing the amount of P dopant. The variation of the lattice parameters (a , b , and c) of the samples as a function of the P content (x) is shown in Fig. 3. The lattice parameters are summarized in Table 1, together with the literature data for pure InSiTe_3 [14]. The lattice parameters of the undoped sample are in good agreement with the literature data [14]. The lattice parameters of the doped samples decrease with increasing the P content. This is due to the substitution of the larger atomic radius of Si (1.17 Å) by the smaller atomic radius of P (1.04 Å) [16,17]. The similar trend has been observed in heavily P-doped Si-Ge alloys [17]. In the present case, with increasing P content, the lattice parameters largely decrease by the 0.02 doping, and then they begin to decrease slightly with further doping. Besides, the c/a ratio of all the samples is almost independent of the P content. The bulk densities of the $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ samples synthesized by hot-pressing are summarized in Table 1. The measured bulk densities are very high, corresponding to above 96% of the theoretical density.

The SEM image and EDX mapping images of the undoped InSiTe_3 bulk sample are shown in Fig. 4. The SEM image indicates that the surface of the bulk sample is homogeneous with no remarkable pores and cracks. The EDX mapping images shows that In, Si, and Te are uniformly distributed on the sample surface. The quantitative EDX analysis confirms that the chemical

Table 1Lattice parameters (a , b , and c) and density (d) of bulk samples with nominal compositions of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1).

Compounds	Lattice parameter (Å)			Theoretical density d_{th} (gcm^{-3})	Measured density d_{exp} (gcm^{-3})	Relative density $d_{\text{exp}}/d_{\text{th}} \times 100$ (%)
	$a = b$	c	c/a			
JCPDS#	7.0411	7.1001	1.0084	5.73	—	—
47–1452						
InSiTe_3	7.0406	7.0976	1.0081	5.73	5.54	96.7
$\text{InSi}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{Te}_3$	7.0398	7.0966	1.0081	5.73	5.61	97.9
$\text{InSi}_{0.96}\text{P}_{0.04}\text{Te}_3$	7.0397	7.0966	1.0081	5.73	5.58	97.3
$\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$	7.0397	7.0964	1.0081	5.73	5.55	96.8
$\text{InSi}_{0.90}\text{P}_{0.10}\text{Te}_3$	7.0396	7.0964	1.0081	5.74	5.54	96.6

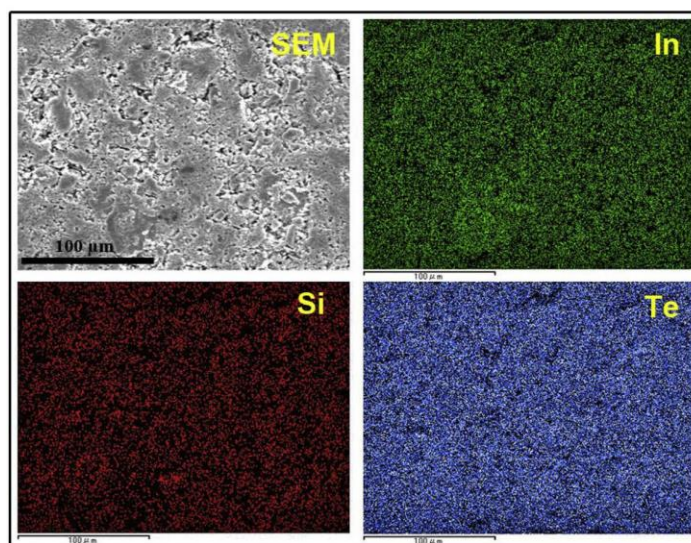
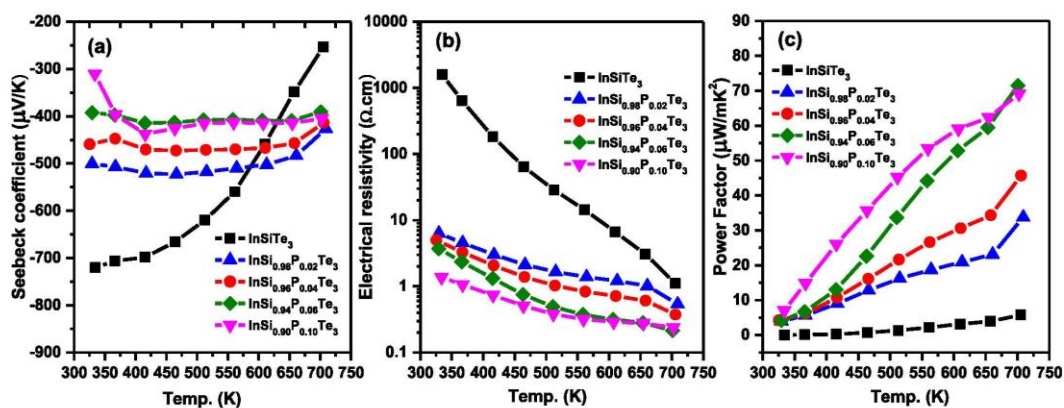
Fig. 4. SEM and EDX mapping images of the InSiTe_3 bulk sample.Fig. 5. Temperature dependences of the electrical properties of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1): (a) Seebeck coefficient (S), (b) electrical resistivity (ρ), and (c) power factor ($S^2\rho^{-1}$).

Table 2Hall coefficient (R_H), Hall carrier concentration (n_H), and Hall mobility (μ_H) of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1) at room temperature.

Compounds	R_H ($\text{cm}^3 \text{C}^{-1}$)	n_H (cm^{-3})	μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
InSiTe_3	1.45×10^6	4.3×10^{12}	345
$\text{InSi}_{0.98}\text{P}_{0.02}\text{Te}_3$	193.24	3.2×10^{16}	41
$\text{InSi}_{0.96}\text{P}_{0.04}\text{Te}_3$	69.03	9.0×10^{16}	38
$\text{InSi}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{Te}_3$	73.59	8.5×10^{16}	33
$\text{InSi}_{0.90}\text{P}_{0.10}\text{Te}_3$	15.85	3.9×10^{17}	28

temperature range from room temperature to 723 K. All samples exhibit negative S values, indicating n -type characteristics. P-doping increased the carrier concentration and thereby enhanced the $S^2\rho^{-1}$ but has little influence on the κ . Owing to its specific layered crystal structure, the κ values of all samples are very low. $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$ exhibits the maximum ZT value of 0.14 at 723 K. Since the partial substitution of Si by P in the InSiTe_3 system results in the significant improvement in the $S^2\rho^{-1}$ as well as its intrinsically low κ , it can be concluded that P-doped InSiTe_3 can be a candidate of good TE materials.

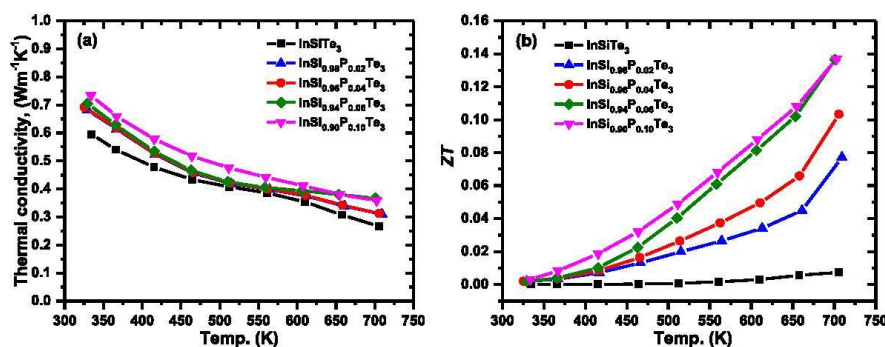
Fig. 6. Temperature dependences of (a) thermal conductivity (κ), and (b) dimensionless figure of merit (ZT) of the $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06$, and 0.1).

exhibit larger $S^2\rho^{-1}$ than that of undoped sample. By the P-doping, the $S^2\rho^{-1}$ of the samples are significantly enhanced. In P-doped InSiTe_3 , relatively large S and low ρ are achieved simultaneously. The sample with $x = 0.06$ exhibits the highest $S^2\rho^{-1}$ value of $71.5 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ at 723 K, which is lower than those of other n -type layered materials such as $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$ ($450 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ at 743 K) [8], Sn-doped $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ($215 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ at 773 K) [9], and $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$ ($260 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ at 655 K) [10].

Fig. 6a and b shows the temperature dependences of κ and ZT of the $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ bulk samples. The κ of all the samples slightly decrease with increasing temperature, roughly according to a T^{-1} relationship (Fig. 6a). It is well known that generally κ is composed of two components: lattice contribution (κ_{lat}) and electronic contribution (κ_{el}), thus, $\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}$. Further, κ_{el} can be expressed using the Wiedemann-Franz relationship, i.e., $\kappa_{\text{el}} = LT/\rho$, where L is the Lorenz number. In case of $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$, the κ_{el} is very small in the entire measured temperature range, thus κ_{lat} is predominant in the present case (approximately more than 98% of the measured κ). In addition, all samples exhibit similar κ values, indicating that P-doping has little influence on the κ (and κ_{lat}). All samples show very low κ values, probably due to the layered structure of InSiTe_3 , having very weak interlayer bonds forced by van der Waals type [6,8–10]. Owing to this very low κ , the P-doped InSiTe_3 samples show relatively high ZT values; the maximum value is 0.14 at 723 K obtained for $\text{InSi}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{Te}_3$.

4. Conclusion

Thermoelectric properties of polycrystalline samples of P-doped indium tellurosilicate: $\text{InSi}_{1-x}\text{P}_x\text{Te}_3$ were examined in the

Acknowledgements

We are grateful to the Thailand Research Fund (TRF) and Thailand's Office of the Higher Education Commission for providing financial support through the young scholar research grant project (MRG5980044). Additional support was kindly provided by the School of Renewable Energy Technology, Naresuan University, Thailand.

References

- [1] D.K. Aswal, R. Basu, A. Singh, Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects, *Energy Convers. Manag.* 114 (2016) 50–67.
- [2] G. Snyder, E. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114.
- [3] C. Gaynor, K.K. Kar, Recent advances in thermoelectric materials, *Prog. Mater. Sci.* 83 (2016) 330–382.
- [4] L. Wu, J. Yang, S. Wang, P. Wei, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Two-dimensional thermoelectrics with Rashba spin-split bands in bulk BiTeI , *Phys. Rev. B* 90 (2014) 195210.
- [5] L. Wu, J. Yang, M. Chi, S. Wang, P. Wei, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Enhanced thermoelectric performance in Cu-Intercalated BiTeI by compensation weakening induced mobility improvement, *Sci. Rep.* 5 (2015) 14319.
- [6] D. Yang, W. Yao, Q. Chen, K. Peng, P. Jiang, X. Lu, C. Uher, T. Yang, G. Wang, X. Zhou, $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$: high thermoelectric performance from layered structure with high symmetry, *Chem. Mater.* 28 (2016) 1611–1615.
- [7] S.D.N. Luu, P. Vaqueiro, Layered oxychalcogenides: structural chemistry and thermoelectric properties, *J. Mater. Sci.* 2 (2016) 131–140.
- [8] Y. Mizuguchi, A. Omachi, Y. Goto, Y. Kamihara, M. Matoba, T. Hiroi, J. Kajitani, O. Miura, Enhancement of thermoelectric properties by Se substitution in layered bismuth-chalcogenide $\text{LaOBiS}_{2-x}\text{Se}_x$, *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 163915.
- [9] B. Zhan, S. Butt, Y. Liu, J.-L. Lan, C.-W. Nan, Y.-H. Lin, High-temperature thermoelectric behaviors of Sn-doped n -type $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ceramics, *J. Electroceram.* 34 (2015) 175–179.

- [10] S.D.N. Luu, P. Vaqueiro, Synthesis, characterisation and thermoelectric properties of the oxytelluride $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Te}$, *J. Solid State Chem.* 226 (2015) 219–223.
- [11] X. Tang, D. Fan, K. Peng, D. Yang, L. Guo, X. Lu, J. Dai, G. Wang, H. Liu, X. Zhou, Dopant induced impurity bands and carrier concentration control for thermoelectric enhancement in p-type $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7401–7407.
- [12] R. Lefevre, D. Berthebaud, O. Lebedev, O. Perez, C. Castro, S. Gascoin, D. Chateigner, F. Gascoin, Layered tellurides: stacking faults induce low thermal conductivity in the new $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ and thermoelectric properties of related compounds, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 19406–19415.
- [13] E. Sandre, V. Carteaux, A.M. Marie, G. Ouvrard, Structural determination of a new lamellar tellurosilicate, AlSiTe_3 , *J. Alloy. Comp.* 204 (1994) 145–149.
- [14] Powder-diffraction-file, JCPDS-ICDD, 12 Campus Boulevard, Newton Square, USA, 2001. PA 19073–3272.
- [15] J. Rodríguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, Commission on powder diffraction (IUCr), Newsletter 26 (2001) 12–19.
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, eighth ed., John Wiley & Sons, USA, 2005.
- [17] A. Yusufu, K. Kurosaki, Y. Miyazaki, M. Ishimaru, A. Kosuga, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, Role of nanoscale precipitates for enhancement of thermoelectric properties of heavily P-Doped Si-Ge alloys, *Mater. Trans.* 57 (2016) 1070–1075.
- [18] D.E. Newbury, N.W.M. Ritchie, Is scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray spectrometry (SEM/EDS) quantitative? *Scanning* 35 (2013) 141–168.

ภาคผนวก ฉ ผลสำเร็จและความคุ้มค่าของการวิจัยที่ได้รับ

ประเภท	ผลงาน	ตัวชี้วัด	ผลสำเร็จ
การตีพิมพ์และเผยแพร่	ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact Factor	1 เรื่อง	1 เรื่อง
	ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (ไม่มีค่า Impact Factor)	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	ตีพิมพ์ในวารสารระดับประเทศ	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับนานาชาติ	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	นำเสนอในการประชุมวิชาการในระดับชาติ	0 เรื่อง	1 เรื่อง
	บทความวิชาการ ตำรา หนังสือที่มีการรับรองคุณภาพ	0 เรื่อง	0 เรื่อง
การใช้ประโยชน์	ถ่ายทอดผลงานวิจัย / เทคโนโลยีสู่กลุ่มเป้าหมาย และได้รับการรับรองการใช้ประโยชน์จากหน่วยงานที่เกี่ยวข้อง	0 เรื่อง	0 เรื่อง
	ได้สิ่งประดิษฐ์ อุปกรณ์ เครื่องมือ หรืออื่นๆ เช่น ฐานข้อมูล Software ที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ต่อไป	0 ผลงาน	0 ผลงาน
การจดทะเบียนทรัพย์สินทางปัญญา	อนุสิทธิบัตร	0 ผลงาน	0 ผลงาน
	สิทธิบัตร	0 ผลงาน	0 ผลงาน
อื่นๆ		-	-