

การพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟแบบไฮบริดจ์สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
ทริก SnTe แบบรวดเร็ว

THE DEVELOPMENT OF HYBRID MICROWAVE FURNACE FOR RAPID
SYNTHESIS OF SnTe THERMOELECTRIC MATERIALS



จักรกฤษ กอบพันธ์

JAKRIT GOBPANT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2564

KMITL-2021-SC-M-030-048

THE DEVELOPMENT OF HYBRID MICROWAVE FURNACE FOR RAPID
SYNTHESIS OF SnTe THERMOELECTRIC MATERIALS



JAKRIT GOBPANT

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS SCHOOL OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2021

KMITL-2021-SC-M-030-048



COPYRIGHT 2021

SCHOOL OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LAKDRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟแบบไฮบริดจ์สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe แบบรวดเร็ว
นักศึกษา	จักรกฤษ กอบพันธ์
รหัสประจำตัว	60605066
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2564
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร. อาภาภรณ์ สุกุลการเวก

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้ได้พัฒนาเตาไมโครเวฟแบบไฮบริดจ์เพื่อการสังเคราะห์อย่างรวดเร็ว โดยใช้เตาไมโครเวฟในประเทศ ที่มีแผ่นซิลิกอนคาร์ไบด์เป็นตัวดูดซับคลื่นไมโครเวฟ วิธีไมโครเวฟแบบไฮบริดจ์สามารถกระตุ้นสนามไฟฟ้าที่สั้นอย่างรวดเร็วผ่านตัวอย่างและทำให้เกิดความร้อนจากภายในสู่ภายนอก SiC susceptor ดูดซับพลังงานไมโครเวฟและสร้างรังสีความร้อนในทิศทางตรงกันข้าม จากภายนอกสู่ภายในของตัวอย่าง เราสังเคราะห์ผงที่มี SnTe-based ได้สำเร็จโดยวิธีโซลิดสเตตไมโครเวฟแบบไฮบริดจ์ ซึ่งเป็นวิธีง่ายๆ พลังงานต่ำ ไม่ใช้สารละลาย และเป็นวิธีการที่รวดเร็ว นอกจากนี้ ในขั้นแรก เราลดค่าการนำความร้อนของ SnTe ผ่านการเติมกราฟีน การเติมกราฟีน 5 % โดยน้ำหนักลงใน SnTe ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อตัวประกอบกำลัง ค่าการนำความร้อนทั้งหมดที่ 325 K ลดลงจาก $\sim 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ สำหรับ SnTe เป็น $\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ สำหรับ SnTe-5wt.% กราฟีน แบบจำลอง Debye ใช้เพื่ออธิบายที่มาของผลกระทบของกราฟีนต่อค่าการนำความร้อนของตาข่าย มีการสังเกตการรวมกันของค่าการนำความร้อนและตัวประกอบกำลังปานกลาง ZT เพิ่มขึ้นห้าเท่า จาก 0.07 สำหรับ SnTe เป็น 0.35 สำหรับ SnTe-5wt.% graphene ผลลัพธ์ของเราระบุว่าวิธีโซลิดสเตตไมโครเวฟแบบไฮบริดจ์แบบเร็วและการเติมกราฟีน 5 % โดยน้ำหนักเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์และเพิ่มคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ SnTe

คำสำคัญ: SnTe, กราฟีน, ไมโครเวฟไฮบริด, เทอร์โมอิเล็กทริก

Thesis Title	THE DEVELOPMENT OF HYBRID MICROWAVE FURNACE FOR RAPID SYNTHESIS OF SnTe THERMOELECTRIC MATERIALS
Student	Jakrit Gobpant
Student ID	60605066
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Program	Physics
Year	2021
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Aparporn Sakulkalavek

ABSTRACT

This thesis, the hybrid microwave furnace for rapid synthesis was developed. The domestic microwave oven with silicon carbide plates used as susceptors was modified. The hybrid microwave method can induce a rapidly oscillating electric field through the sample and lead to heating from the inside to the outside. The SiC susceptor absorbs microwave energy and generates thermal radiation in the opposite direction - from outside to inside of the samples. We successfully synthesized SnTe-based powders by a hybrid microwave solid-state method, which was a simple, low energy, free solution, and rapid method. In addition, we first reduced the thermal conductivity of SnTe, through graphene addition. The addition of 5 wt.% graphene to SnTe did not have a significant effect on the power factor. The total thermal conductivity at 325 K was reduced from $\sim 10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for SnTe to $\sim 2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for SnTe-5wt.% graphene. The Debye model was used to explain the origin of the effects of graphene on lattice thermal conductivity. A combination of reduced lattice thermal conductivity and moderate power factor was observed. The figure of merit was increased by five times, from 0.07 for SnTe to 0.35 for SnTe-5wt.% graphene. Our results indicated that the rapid hybrid microwave solid-state method and 5 wt.% graphene addition was an effective way to synthesize and enhance the thermoelectric properties of SnTe materials.

Keywords: SnTe, Graphene, Hybrid microwave, Thermoelectric

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี เนื่องจากผู้จัดทำได้รับความร่วมมือและช่วยเหลือจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ผู้จัดทำขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้

รศ. ดร. อาภาภรณ์ สุกุลการเวก ภาควิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ที่ให้คำแนะนำและชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหา รวมทั้งการตรวจแก้บทความทางวิชาการและวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์ ทั้งยังคงคอยช่วยเหลือ ดูแล ชี้แนะแนวทางการดำเนินชีวิต และการทำงาน เป็นอย่างดีเสมอมา

ผศ.ดร.จิตรรา เกตุแก้ว ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ประธานกรรมการสอบ ที่ได้สละเวลาอันมีค่ามาคุมสอบที่เร่งด่วน และกระตือรือร้น

ศ.ดร.พิเชษฐ ลิ้มสุวรรณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรรมการสอบ ที่ได้คอยให้คำแนะนำ และสละเวลาอันมีค่ามาเป็นกรรมการสอบที่กระตือรือร้น

สุดท้ายนี้ผู้จัดทำขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ผู้จัดทำขอมอบให้บิดา มารดา ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างดียิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

จักรกรฤช กอบพันธ์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย	7
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	8
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	8
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	9
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	10
2.1 ปรัชญาการณพื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก	10
2.1.1 ปรัชญาการณซีเบค	10
2.1.2 ปรัชญาการณเพลเทียร์	13
2.1.3 ปรัชญาการณเทอร์โมอิเล็กทริก	14
2.2 พื้นฐานการทำงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก	16
2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	24
2.3.1 สภาพการนำไฟฟ้า	24
2.3.2 สัมประสิทธิ์ซีเบค	31
2.3.3 สภาพการนำความร้อน	33
2.4 หลักการไมโครเวฟ	41
2.5 ทบทวนงานทางเทอร์โมอิเล็กทริกและคลื่นไมโครเวฟ	47
บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย	60
3.1 วิธีการสังเคราะห์	63

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง	66
3.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	69
3.2.2 รามานสเปกโตรสโคปี	70
3.2.3 X-ray absorption spectroscopy (XAS)	
3.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า	71
3.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำไฟฟ้า	73
3.4 สมบัติเชิงความร้อน	74
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	75
4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง	78
4.1.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	78
4.1.2 รามานสเปกโตรสโคปี	79
4.1.3 X-ray absorption spectroscopy (XAS)	80
4.2 สมบัติเชิงไฟฟ้า	80
4.2.1 สภาพการนำไฟฟ้า	80
4.2.2 สัมประสิทธิ์ซีเบค	81
4.2.3 แพลกเตอร์กำลังไฟฟ้า	82
4.3 สมบัติเชิงความร้อน	82
4.4 Dimensionless figure of merit: ZT	84
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	85
เอกสารอ้างอิง	87
ภาคผนวก	90
ประวัติผู้เขียน	91

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	8
2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุโลหะ สารกึ่งตัวนำ และ ฉนวนที่ อุณหภูมิห้อง	40
2.2 วัสดุที่สามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้	43



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 อุตสาหกรรรมที่เกิดขึ้นได้จากอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก	2
1.2 แหล่งความร้อนเหลือทิ้งต่างๆ กับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	2
1.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe	3
1.4 แสดงปัจจัยที่มีผลต่อการเพิ่มค่า ZT	4
1.5 การเพิ่มค่า ZT ของวัสดุ SnTe	4
1.6 ตู้อบไมโครเวฟและส่วนประกอบ	5
1.7 เตาเผาไมโครเวฟอุณหภูมิสูง (25-1200 °C)	5
1.8 Single-Zone 1200 °C 50 mm OD Split Tube Furnace with Quartz Tube	6
1.9 แบบจำลองระบบเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	6
2.1 แผนภาพการทดลองของซีเบคโดยใช้โลหะ Bi และ Cu	11
2.2 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบคที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน	11
2.3 ปรากฏการณ์ซีเบคสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด (ก) n-type และ (ข) p-type	12
2.4 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน	13
2.5 ปรากฏการณ์เพลเทียร์สำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด (ก) n-type และ (ข) p-type	14
2.6 แสดงปรากฏการณ์ทอมสันในตัวนำที่มีเนื้อเดียวกัน	15
2.7 เทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูลที่มีตัวแปรและเงื่อนไขขอบเขต	21
2.8 แสดงประสิทธิภาพการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า โดยเปรียบเทียบ จากค่าการผันพลังงานของอุปกรณ์หรือ ZT	24
2.9 แสดงความเร็วของอิเล็กตรอนในสภาวะคงตัวในสนามไฟฟ้าในทิศ -X	25
2.10 ลักษณะไดอะแกรม (ก) แถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ (ค) การกระจายตัวของฟังก์ชันเฟอร์มี-ดิแรก และ (ง) ความหนาแน่นของพาหะของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิก	31
2.11 เกรเดียนต์อุณหภูมิของโลหะที่มีความยาว L	31
2.12 แสดงโหมดการกระจายของโฟนอนในของแข็ง	36
2.13 แสดงลักษณะการสั่นของโฟนอน (ก) แบบอะคูสติกรานซ์ และ (ข) แบบออปติคอลลูบรานซ์	36

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.14	41
2.15	42
2.16	42
2.17	43



บทที่ 1

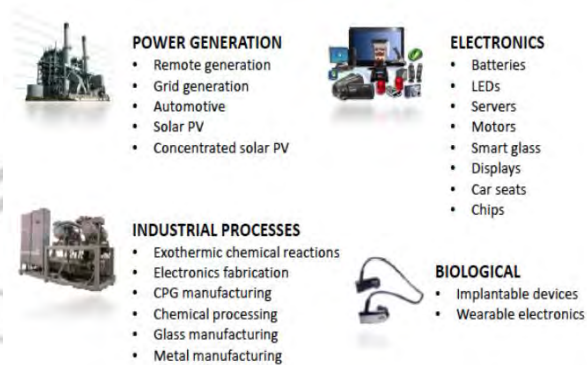
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยได้มีการพัฒนาทางเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมอย่างต่อเนื่อง โดยจากโมเดลประเทศไทย 3.0 ที่เน้นการพัฒนาอุตสาหกรรมหนัก เน้นการผลิต ส่งออก และนำเข้าเทคโนโลยี โดยนโยบายแบบนี้ยังไม่สามารถทำให้ประเทศไทยหลุดพ้นจากกับดักรายได้ปานกลาง (Middle Income Trap) ความเหลื่อมล้ำการกระจายรายได้ และ ความไม่สมดุลของการพัฒนา ดังนั้นในปัจจุบันนโยบายประเทศไทย 4.0 จึงเป็นเครื่องมือสำคัญในการนำประเทศให้พัฒนาจากประเทศรายได้ปานกลางเป็นประเทศที่มีรายได้สูง โดยจะต้องมีการปรับเปลี่ยนโครงสร้างเศรษฐกิจจากเดิมที่ขับเคลื่อนด้วยการพัฒนาประสิทธิภาพในการผลิต ไปสู่เศรษฐกิจที่ขับเคลื่อนด้วยเทคโนโลยีและนวัตกรรม (Innovation Drive Economy) ลดการนำเข้าเทคโนโลยีจากต่างประเทศ โดยจากยุทธศาสตร์การวิจัยและนวัตกรรมแห่งชาติ 20 ปี (พ.ศ. 2560-2579) ได้ให้ความสำคัญกับเรื่องการเปลี่ยนผ่านเทคโนโลยี (Disruptive change) และผลกระทบของงานวิจัยต่อการพัฒนาประเทศ จึงได้กำหนดยุทธศาสตร์ต่างๆ เพื่อเป้าหมายคือ การพัฒนาที่ยั่งยืน (Sustainable development goals: SDGs) ซึ่งหนึ่งในโจทย์วิจัยที่มีความสำคัญของประเทศ คือ พลังงานหมุนเวียน (Renewable energy), Platform technology และ Frontier research ซึ่งเป็นสิ่งที่สะท้อนให้เห็นว่าทั้งเรื่องเทคโนโลยีด้านพลังงานหมุนเวียน และการพัฒนาเทคโนโลยีฐานที่จะนำไปสู่การยกระดับขีดความสามารถทางการแข่งขันในอุตสาหกรรมที่ประเทศไทยจะมีความได้เปรียบหรือมีศักยภาพสามารถแข่งขันเชิงนวัตกรรมได้ในอนาคตนั้นมีความสำคัญ และสิ่งที่ขาดไม่ได้นอกจากการทำวิจัยเพื่อตอบโจทย์หรือแก้ปัญหา คืองานวิจัยนั้นต้องมีความเป็นเลิศทางวิชาการและได้รับการยอมรับในวงการวิชาการในระดับนานาชาติ สามารถประยุกต์ใช้งานได้

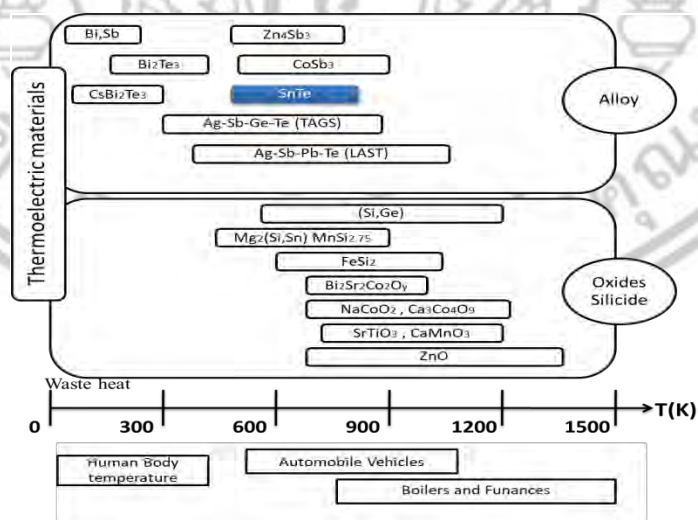
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials) เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อน (ความแตกต่างของอุณหภูมิในวัสดุ) เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเอง และยังสามารถผันกลับจากพลังงานไฟฟ้าให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิขึ้นในวัสดุได้ทันทีโดยตรง ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึง สามารถแบ่งการประยุกต์ใช้งาน เป็น 2 โหมด โหมดการผลิตพลังงานไฟฟ้า (Thermoelectric power generator: TEG) และโหมดการทำความเย็น (Thermoelectric cooling: TEC) มีรายงานวิเคราะห์การตลาดของ Lawrence Berkeley National Laboratory ในปี

2013 [1] ได้แบ่งตลาดที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกเป็น 4 แบบ คือ Power generation, Electronics, Industrial processes, และ Biological ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 อุตสาหกรรมที่เกิดขึ้นได้จากอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [1]

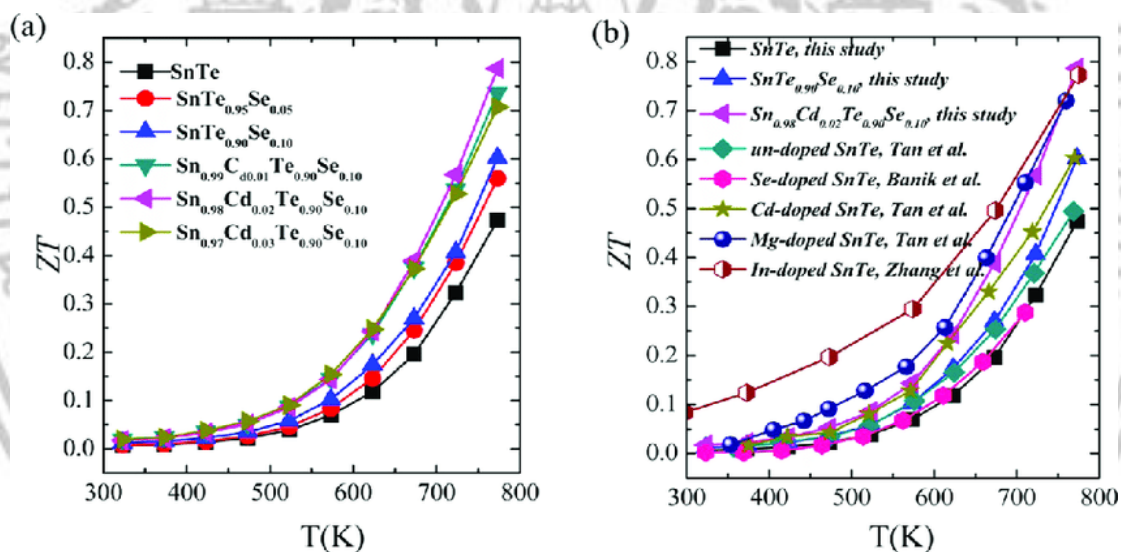
ซึ่งเรามองว่าตลาดด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกยังมีช่องว่าง ให้เราสามารถที่จะวิจัยและพัฒนาวัสดุให้มีประสิทธิภาพเพื่อการใช้เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยจะเห็นว่าในประเทศไทยมีแหล่งความร้อนเหลือทิ้ง (Waste heat) จำนวนมาก เช่น ท่อไอเสียรถยนต์ ระบบความร้อนในอุตสาหกรรม และกิจกรรมต่างๆของมนุษย์ [2] (ดังรูปที่ 1.2) ความร้อนเหลือทิ้งนั้นมีศักยภาพสูงพอที่จะนำมาพัฒนาเป็นพลังงานหมุนเวียน เปลี่ยนความร้อนเหลือทิ้งเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ และยังช่วยให้เราสามารถใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น ลดการสูญเสียพลังงาน และเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้พลังงานอย่างคุ้มค่า



รูปที่ 1.2 แหล่งความร้อนเหลือทิ้งต่างๆ กับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

แหล่งความร้อนเหลือทิ้ง (waste heat) จะอยู่ในช่วง 100 ถึง 1000 °C แต่เมื่อพิจารณาในปัจจุบัน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพในการผันพลังงานไฟฟ้าสูง หรือ ค่า ZT สูง และมีการขายเชิงพาณิชย์นั้น เป็นที่รู้จักกันดี ก็คือสารประกอบ Bi_2Te_3 [2] ซึ่งมีค่า $ZT \approx 1$ ที่ 97 °C แต่ก็ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์เพื่อผันพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิเกิน 200 °C ได้ แต่ในความเป็นจริงนั้น ความร้อนเหลือทิ้งจากกิจกรรมมนุษย์ที่จะนำมาผันพลังงานไฟฟ้า มักจะมีอุณหภูมิเกิน 200 °C ดังนั้น สารประกอบ Bi_2Te_3 ที่มีขายเชิงพาณิชย์ จึงอาจจะยังไม่เหมาะสมที่จะสามารถใช้ได้ทุกช่วงอุณหภูมิ จึงมีความจำเป็นที่จะต้องศึกษา วิจัย และพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกใหม่ๆ ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น และเหมาะแก่การนำไปใช้ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

เมื่อพิจารณาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe (Tin Telluride) ซึ่งมีค่า $ZT \approx 0.45$ ที่ 500 °C (แสดงในรูปที่ 1.3) ซึ่งมีความสามารถในการผันพลังงานไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า Bi_2Te_3 โดยมีช่วงอุณหภูมิใช้งาน ประมาณ 200 ถึง 500 °C ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิความร้อนเหลือทิ้ง ดังนั้น SnTe จึงเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่น่าสนใจ



รูปที่ 1.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe [3]

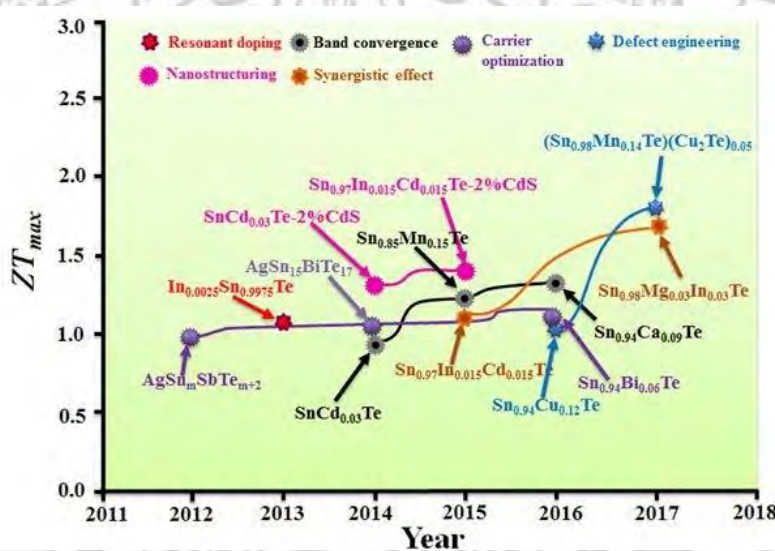
ในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น เพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงสามารถทำได้โดยการพัฒนาวัสดุให้มีค่า Dimensionless figure of merit (ZT) สูงขึ้น โดยปัจจัยที่จะทำให้ค่า ZT สูงขึ้นได้ เป็นไปตามพฤติกรรมดังแสดงในรูปที่ 1.4

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} \quad K = K_e + K_{ph}$$

- High Seebeck coefficient
- High electrical conductivity
- Low thermal conductivity

รูปที่ 1.4 แสดงปัจจัยที่ผลต่อการเพิ่มของค่า ZT

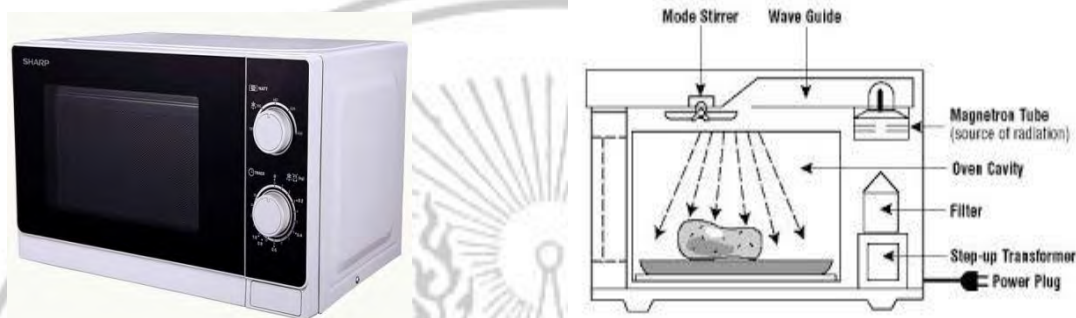
จากรูปที่ 1.4 จะเห็นได้ว่า ค่า ZT ของวัสดุจะมีค่าสูงขึ้นได้ เมื่อค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ นั้น มีค่า S (Seebeck coefficient) และ σ (Electrical conductivity) มีค่าสูง แต่ค่า K (Thermal conductivity) ต้องมีค่าต่ำ ซึ่งในการปรับปรุงสมบัติดังกล่าวให้ดีขึ้นสามารถทำได้หลายวิธี เช่น resonant doping, band convergence, nano structuring, synergistic effect, carrier optimization, defect engineering เป็นต้น ดังรูปที่ 1.5



รูปที่ 1.5 การเพิ่มของค่า ZT ของวัสดุ SnTe [4]

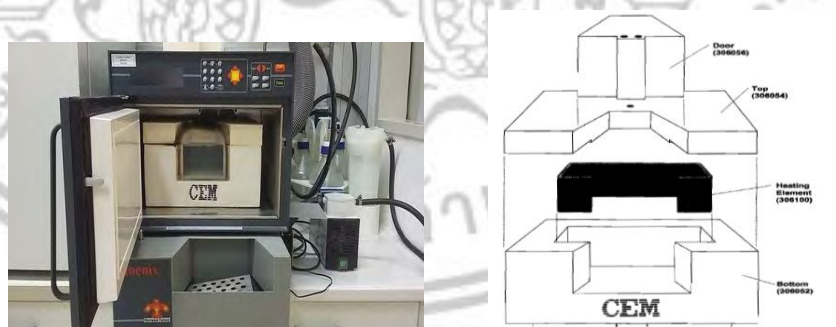
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe สามารถพัฒนาให้มีประสิทธิภาพ หรือ ZT สูงขึ้น ได้ด้วยเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้น ผ่านพารามิเตอร์ S σ และ K (พารามิเตอร์และปัจจัย อื่นๆจะอธิบาย ไว้ในส่วนของ ทฤษฎี) โดยในงานวิจัยนี้ได้ให้ความสนใจที่การปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ SnTe โดยการใช้เทคนิค carrier optimization และศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้คลื่นไมโครเวฟ ในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe

โดยกระบวนการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟเป็นเทคโนโลยีที่มีการใช้กันมานานในรูปแบบของอุปกรณ์ที่เรียกว่า ตู้อบไมโครเวฟ (Microwave oven) ซึ่งสามารถพบเห็นได้ทั่วไปตามบ้านเรือนตามรูปที่ 1.6



รูปที่ 1.6 ตู้อบไมโครเวฟและส่วนประกอบ [5]

โดยการใช้งานส่วนมากของตู้อบไมโครเวฟตามครัวเรือนจะเป็น การอุ่นอาหาร ประกอบอาหาร ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะไม่สูงมาก ($50-150^{\circ}\text{C}$) แล้วแต่ชนิดของอาหาร และใช้งานได้เฉพาะวัสดุที่สามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้ดี เช่น อาหาร (ที่มีโมเลกุลน้ำเป็นส่วนประกอบ) น้ำ เป็นต้น แต่สำหรับงานที่ต้องการอุณหภูมิสูง ($25-1200^{\circ}\text{C}$) [6] อย่างการให้ความร้อนกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟต่ำ จำเป็นต้องมีการออกแบบเตาที่มีลักษณะเฉพาะสามารถที่จะให้อุณหภูมิสูง ซึ่งในต่างประเทศนั้น ก็มีเตาเผาไมโครเวฟสำเร็จรูปอุณหภูมิสูง ตามรูปที่ 1.7



รูปที่ 1.7 เตาเผาไมโครเวฟอุณหภูมิสูง ($25-1200^{\circ}\text{C}$) [7]

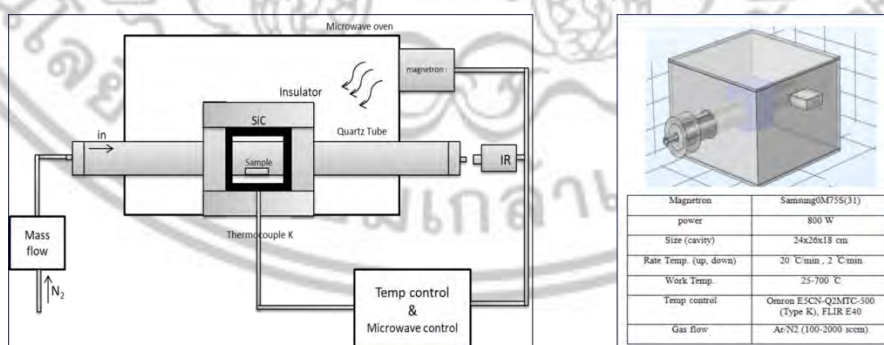
ซึ่งเตาเผาไมโครเวฟอุณหภูมิสูง ($25-1200^{\circ}\text{C}$) นี้รุ่น CEM MAS 7000 Microwave furnace ใช้แมกนีตรอนขนาด 2.3 kW 1ตัว เตาเผาไมโครเวฟรุ่นนี้ ราคาประมาณ 1,700,000 บาท [8] โดย

หลักการให้ความร้อนกับวัสดุจะเป็นการใช้ Susceptor [9]เป็นตัวดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟและเปลี่ยนเป็นความร้อนให้แก่วัสดุ โดยข้อจำกัดของเตาเผาไมโครเวฟรุ่นนี้คือ มีราคาแพง และไม่เหมาะแก่การใช้งานในการสังเคราะห์วัสดุที่ต้องการระบบสุญญากาศ (Vacuum) ซึ่งโดยทั่วไปการสังเคราะห์วัสดุที่ต้องการระบบ vacuum จะใช้เตาเผาแบบรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 Single-Zone 1200°C 50mm OD Split Tube Furnace with Quartz Tube [10]

Tube Furnace ซึ่งเป็นการให้ความร้อนแบบ Conventional ใช้ระยะเวลานานในการสังเคราะห์และระบบมีราคาแพง และมีการนำเอาเทคโนโลยีจากต่างประเทศ แต่มีข้อดี คือ สามารถการสังเคราะห์วัสดุ ประเภท เซรามิก โลหะ โลหะผสม ได้ดี ดังนั้นจากข้อจำกัดที่กล่าวมาข้างต้น จึงเป็นที่มาของแนวความคิดที่จะ การพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยใช้หลักการออกแบบ ดังรูปที่ 1.9



รูปที่ 1.9 แบบจำลองระบบเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

โดยในการสร้างและการพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe แบบรวดเร็ว จะเป็นการใช้หัวแมกนีตรอน ขนาด 800 วัตต์ 1 ตัว ในการ เป็นแหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งวัสดุจะถูกซื้อภายในประเทศ ทำให้มีราคาถูก ซึ่งสามารถที่จะ สังเคราะห์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกตามที่ต้องการได้ ในปัจจุบันเตาเผาไมโครเวฟมีการพัฒนาทั้งขนาด และรูปร่างแตกต่างกันออกไปซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือเตาเผาแบบโหมดเดียว และ เตาเผาแบบมัลติโหมด โดยเตาเผาทั้งสองแบบต่างก็มีความสามารถให้ความร้อนกับวัสดุที่อุณหภูมิสูง เช่นเดียวกัน แตกต่างกันเพียงแค่การออกแบบและการเลือกใช้แหล่งกำเนิดคลื่นหรือแมกนีตรอน (magnetron) ที่มีกำลังสูงซึ่งแมกนีตรอนเหล่านี้จะมีราคาสูง ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เตาเผา ไมโครเวฟมีราคาแพง อีกทั้งปัจจุบันยังต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และเตาเผาไมโครเวฟที่ต้องนำเข้า ราคาแพงนั้นก็ไม่สามารถตอบโจทย์การใช้งานได้ทุกวัสดุ จากปัญหาดังกล่าว ในงานวิจัยนี้จึงได้ ทำการศึกษาและออกแบบเตาเผาให้มีอุณหภูมิสูงด้วยคลื่นไมโครเวฟ และทำระบบเป็นแบบ สุญญากาศ เพื่อตอบโจทย์ในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภท alloy หรือวัสดุที่ต้องการ ความบริสุทธิ์สูง โดยเลือกออกแบบเตาเผาแบบมัลติโหมด ตามรูปที่ 1.9 ทั้งนี้เนื่องจากเตาเผา ประเภทนี้สามารถที่จะสามารถเพิ่มกำลังของคลื่นไมโครเวฟได้โดยติดตั้งแมกนีตรอนกำลังต่ำหลายๆ ตัว ซึ่งแมกนีตรอนประเภทนี้มีราคาถูก และสามารถหาซื้อได้ง่ายเพราะเป็นแบบเตาไมโครเวฟตาม คริวเรือนทั่วไป ซึ่งจะช่วยลดต้นทุนในการสร้าง แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มหัวแมกนีตรอนจะยิ่งเพิ่ม ความซับซ้อนของคลื่นภายในห้องคลื่น อีกทั้ง การออกแบบเตาเผาจะต้องมีระบบป้องกันการรั่วของ คลื่นซึ่งมีความซับซ้อน ทำให้การออกแบบเตาเผานอกจากต้องอาศัยความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับคลื่น แม่เหล็กไฟฟ้าแล้ว ยังต้องอาศัยโปรแกรมช่วย ในการออกแบบให้มีประสิทธิภาพสูงอีกด้วย

งานวิจัยนี้คือ การพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริก SnTe แบบรวดเร็ว เพื่อทดแทนการใช้เตาเผาแบบดั้งเดิมที่มีราคาสูง ลดการนำเข้า เทคโนโลยี ลดเวลาในการสังเคราะห์วัสดุ ประหยัดพลังงานมากขึ้น และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ห้องปฏิบัติการสามารถที่จะสังเคราะห์วัสดุที่มีประสิทธิภาพสูงได้ โดยใช้งบประมาณอย่างคุ้มค่า และ ที่สำคัญคือ การศึกษาและวิจัยเชิงลึกด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ชั้น ตอน	ระยะปีที่ 2											
	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.
4												
5												
6												

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้ความเข้าใจเกี่ยวกับการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในเตาเผาไมโครเวฟ และเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสร้างเตาเผาไมโครเวฟ
- 2) ได้เตาเผาไมโครเวฟตลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe แบบรวดเร็ว
- 3) นำเอาความรู้และเทคนิคที่ได้ไปประยุกต์ใช้กับงานวิจัยและงานด้านอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจศึกษาต่อในอนาคต

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทที่ 2 จะกล่าวถึงข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของคลื่นไมโครเวฟ ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก กระบวนการสังเคราะห์สาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ โดยแสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

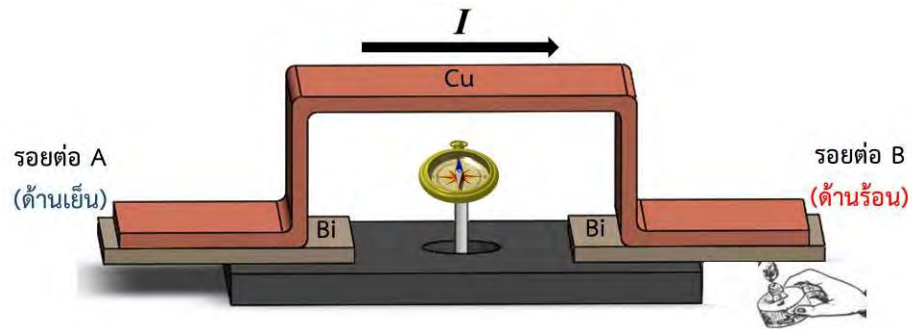
- 2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.2 พื้นฐานการทำงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.4 กลุ่มของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.5 หลักการไมโครเวฟ

2.1 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก

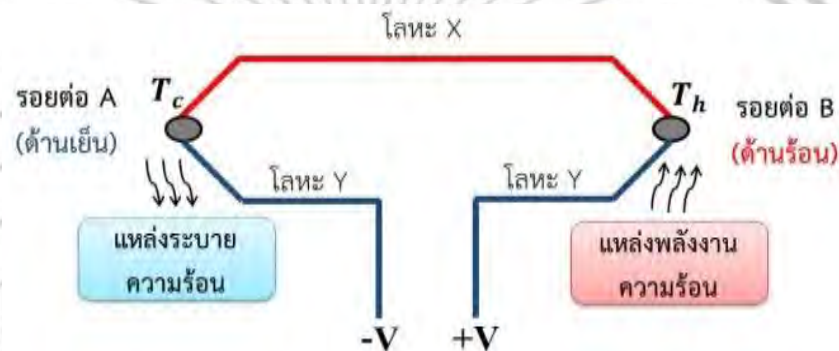
คำว่า “เทอร์โมอิเล็กทริก” จะสื่อให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องระหว่างความร้อนและไฟฟ้า การที่จะอธิบายศาสตร์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้อย่างสมบูรณ์นั้น ก็ต่อเมื่อมีความเข้าใจในปรากฏการณ์หลักทั้งสามซึ่งเป็นรากฐานของปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งแสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) [11]

ในปีค.ศ.1821 โธมัส จอห์น ซีเบค ได้ทำการทดลองแล้วพบว่า ในวงจรปิดที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิดที่แตกต่างกันคือทองแดง (Copper) กับบิสมัท (Bismuth) เมื่อให้ความร้อนที่ด้านหนึ่งระหว่างรอยต่อของโลหะทั้งสอง ส่งผลทำให้เข็มทิศ (Magnetic needle) เบี่ยงเบนไปจากตำแหน่งเดิม ทำให้ซีเบคเข้าใจและรายงานว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนแม่เหล็ก (Thermomagnetism) ตามรูปที่ 2.1 หลังจากนั้นไม่นาน ฮานส์ คริสเตียน เออร์สเตด ได้อธิบายผลการทดลองซีเบคที่ถูกต้องคือ การที่เข็มทิศเบนนั้นเกิดจากสนามแม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นในโลหะทั้งสองชนิดที่มีกระแสไฟฟ้าไหลตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) โดยกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรนี้เกิดขึ้นเนื่องจากศักย์ทางไฟฟ้าที่รอยต่อทั้งสองไม่เท่ากัน อันเป็นผลมาจากความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิด้านร้อนกับด้านเย็น ทำให้เออร์สเตด รายงานใหม่ว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนไฟฟ้าหรือเรียกว่า “เทอร์โมอิเล็กทริก” แทนการรายงานเดิมของซีเบค แต่อย่างไรก็ตามซีเบคได้ทำการทดลอง ค้นพบและรายงานผลเป็นคนแรกจึงเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค”



รูปที่ 2.1 แผนภาพการทดลองของซีเบคโดยใช้โลหะ Bi และ Cu [12]



รูปที่ 2.2 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบคที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน

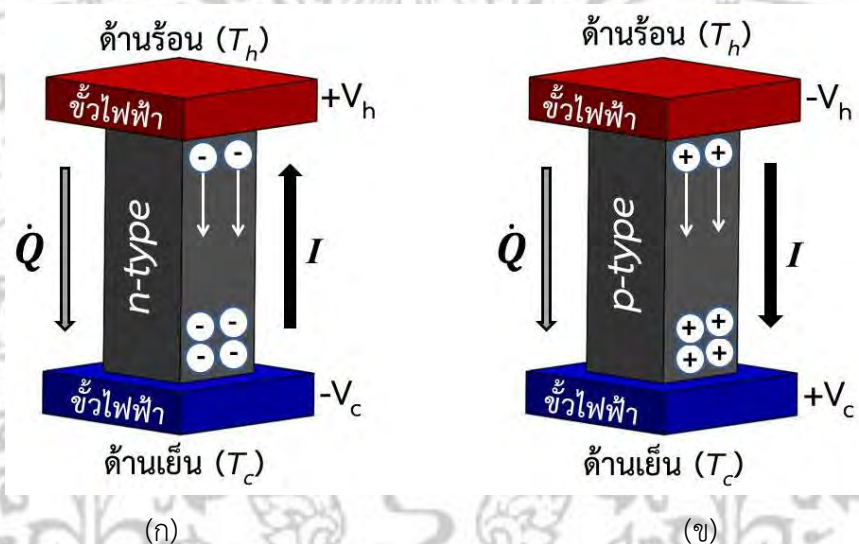
จากรูปที่ 2.2 เส้นลวดโลหะ X และโลหะ Y ถูกเชื่อมต่อเป็นวงจรคู่ควบกำหนดให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็น S_X และ S_Y ตามลำดับ ที่จุด A ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำ (T_c) และจุด B ซึ่งมีอุณหภูมิสูง (T_h) ในตอนเริ่มแรกตัวนำจะมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอของพาหะประจุไฟฟ้า แต่ภายใต้เกรเดียนต์ (Gradient) ของอุณหภูมิพาหะอิสระต่างๆที่ปลายด้านร้อนจะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปยังปลายด้านเย็นกว่าเพื่อลดพลังงานลงทำให้พาหะไฟฟ้าอยู่ในสภาวะสมดุล การเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force) ซึ่งตรงกันข้ามกับการไหลของประจุ ความต่างศักย์ของวงจรเปิด (Open circuit) เมื่อไม่เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า จะเกิดความต่างศักย์ขึ้นซึ่งเรียกว่า “ความต่างศักย์ของซีเบค (Seebeck voltage : ΔV)” โดยความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นมีความสัมพันธ์กับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient : S) และผลต่างอุณหภูมิ (ΔT) เป็นดังสมการ

$$S = S_X - S_Y = \frac{V_A - V_B}{T_h - T_c} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

ในสมการที่ 2.1 ถ้าเขียนค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคให้อยู่ในรูปสนามไฟฟ้า (\mathbf{E}) ต่ออุณหภูมิที่เปลี่ยนไปตามระยะทาง ($\vec{\nabla}T$) ทั้งนี้สนามไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมาจากค่าลบของเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าแสดงได้เป็น

$$S = \frac{E}{\vec{\nabla}T} = \frac{-\vec{\nabla}V}{\vec{\nabla}T} \quad (2.2)$$

การพิจารณาค่าแรงดันทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นเมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิในสารกึ่งตัวนำชนิด n และ p ดังรูปที่ 2.3(ก) และ 2.3(ข) ตามลำดับ จะพบว่าที่ปลายของวัสดุทั้งสอง จะมีค่าความต่างศักย์ที่ตรงข้ามกันอันเนื่องมาจากพาหะประจุคนละชนิดกัน



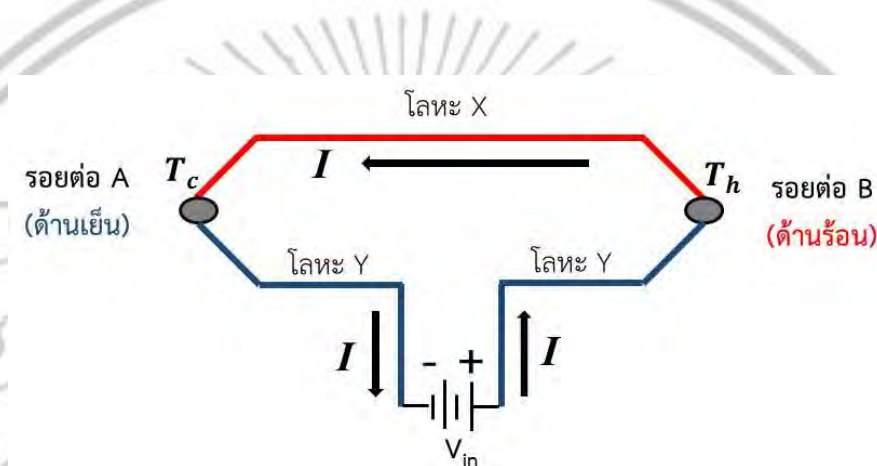
รูปที่ 2.3 ปรากฏการณ์ซีเบคสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด (ก) n-type และ (ข) p-type

จากรูปที่ 2.3(ก) และ 2.3(ข) ถ้ากำหนดให้จุดอ้างอิงการวัดความต่างศักย์ทางไฟฟ้าเมื่อด้านเย็น (T_c) วัดค่าศักย์ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าด้านร้อน (T_h) จะส่งผลให้การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในสารกึ่งตัวนำชนิด p-type มีค่าเป็นบวกและชนิด n-type มีค่าเป็นลบเสมอ ทำให้ทราบถึงชนิดของวัสดุสารกึ่งตัวนำได้ตามสมการ

$$S = -\frac{+V_c - V_h}{T_c - T_h} = -\frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.3)$$

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect) [13][14]

ในปี ค.ศ.1834 ฌอง ชาร์ล เอทานส์ เพลเทียร์ ได้ทำการทดลองและพบว่า เมื่อมีการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในวงจรปิดให้กับตัวนำทั้งสองที่เชื่อมต่อกันทางไฟฟ้า พาหะในตัวนำจะเคลื่อนตามผลของสนามไฟฟ้า ทำให้เกิดความร้อนและเย็นที่รอยต่อโลหะต่างชนิดกัน ต่อมาการทดลองของเพลเทียร์ได้ถูกยืนยันตามการทดลองของ เฮนริช เฟรดริก อีเมล เลนซ์ (Heinrich Friedrich Emil Lenz) ซึ่งปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ที่ย้อนกลับกับปรากฏการณ์ซีเบค



รูปที่ 2.4 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน

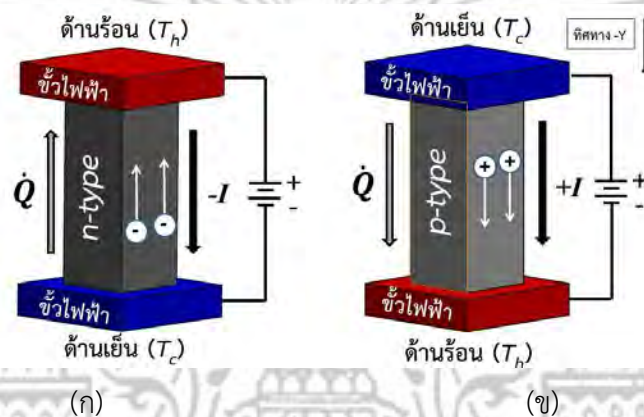
จากรูปที่ 2.4 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (V_{in}) ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุอันเป็นผลจากสนามไฟฟ้าจากรอยต่อ A ไปยังรอยต่อ B ทำให้อุณหภูมิที่รอยต่อ B มีค่าเพิ่มขึ้น (T_h) และทำให้อุณหภูมิที่รอยต่อ A มีค่าลดลง (T_c) ทั้งนี้ในวัสดุแต่ละชนิดจะมีอัตราแลกเปลี่ยนกำลังความร้อนที่แตกต่างกันขึ้นกับค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ จากวงจรคู่ควบที่ประกอบด้วยโลหะ X และ Y จะกำหนดให้มีค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็น Π_X และ Π_Y ตามลำดับ เมื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงกำลังความร้อนที่รอยต่อ (\dot{Q}_A และ \dot{Q}_B) สามารถแสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\dot{Q}_{\Pi} = (\Pi_X - \Pi_Y)I = \Pi_{XY}I = \dot{Q}_A - \dot{Q}_B \quad (2.4)$$

การพิจารณาเมื่อจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปจะทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิในสารกึ่งตัวนำชนิด n และ p ดังรูปที่ 2.5(ก) และ 2.5(ข) ตามลำดับ จะพบว่าที่ปลายของวัสดุทั้งสองจะมีค่าผลต่างอุณหภูมิที่ตรงข้ามกันอันเนื่องมาจากพาหะประจุคนละชนิดกัน เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงในทิศทางเดียวกัน ถ้ากำหนดให้การอ้างอิงของการจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงมีทิศทางตามแนวพิกัดแกน -Y

มีผลทำให้ด้านบนจะมีอุณหภูมิสูง (T_c) กว่าอุณหภูมิด้านล่าง (T_h) จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าเป็น $-I$ ใน ส่วนของด้านล่างมีอุณหภูมิสูง (T_h) กว่าอุณหภูมิด้านบน (T_c) จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าเป็น $+I$ จะส่งผล ให้ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ในสารกึ่งตัวนำชนิด n-type มีค่าเป็นลบและชนิด p-type มีค่าเป็นบวกเสมอ ทำให้ทราบถึงชนิดของวัสดุสารกึ่งตัวนำได้ตามสมการ

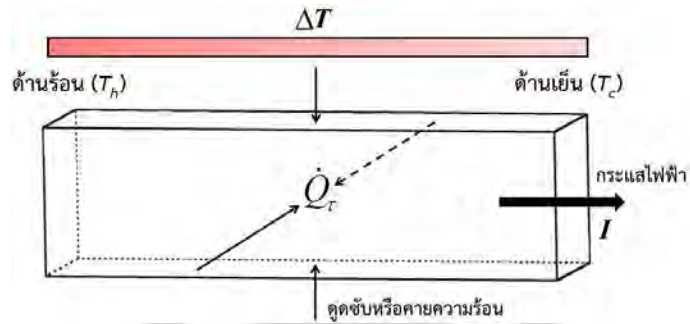
$$\Pi = \frac{\dot{Q}_\Pi}{-I} \quad \text{หรือ} \quad \Pi = \frac{\dot{Q}_\Pi}{+I} \quad (2.5)$$



รูปที่ 2.5 ปรัชการณเพลเทียร์สำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด (ก) n-type และ (ข) p-type

2.1.3 ปรัชการณทอมสัน (Thomson effect) และความสัมพันธ์เคลวิน (Kelvin relation) [14][15]

ในปี ค.ศ.1854 วิลเลียม ทอมสัน ได้เป็นบุคคลแรกอธิบายปรัชการณทางเทอร์โมอิเล็กทริกในด้านทฤษฎี ซึ่งได้บรรยายเชิงพิสูจน์ได้ว่าการดูดซับความร้อนหรือคายกำลังความร้อน (\dot{Q}_r) ของวัสดุตัวนำที่มีเนื้อเดียวกันจะเกิดขึ้นได้เมื่อในขณะนั้นมีกระแสไฟฟ้า (I) ไหลผ่านพร้อมๆ กับมีผลต่างอุณหภูมิ (ΔT) ร่วมด้วย ทั้งนี้การดูดซับความร้อนหรือคายความร้อนจะขึ้นอยู่กับชนิดและทิศทางของกระแสไฟฟ้า ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงปรากฏการณ์ทอมสันในตัวนำที่มีเนื้อเดียวกัน [15]

จากที่กล่าวมาทอมสันได้แสดงการรวมปรากฏการณ์ซีเบคและปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ทอมสันเข้าด้วยกันผ่านค่าสัมประสิทธิ์ทอมสัน (τ) ได้ตามสมการต่อไปนี้

$$\tau = \frac{\dot{Q}_T}{I \Delta T} \quad (2.6)$$

หลังจากนั้นทอมสันได้รับบรรดาศักดิ์เป็นบารอนเคลวิน (Baron Kelvin) และได้สร้างความสัมพันธ์เคลวิน (Kelvin relations) ขึ้นมาเพื่อเชื่อมโยงปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสามผ่านกฎข้อที่ 1 และ 2 ทางอุณหพลศาสตร์ [14] จะแสดงให้เห็นถึงความสัมพันธ์กันระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและสัมประสิทธิ์เพลเทียร์คือ

$$\Pi = TS \quad (2.7)$$

และความสัมพันธ์กันระหว่างสัมประสิทธิ์ทอมสันและสัมประสิทธิ์ซีเบคคือ

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (2.8)$$

จากสมการที่ 2.7 ไปแทนในสมการที่ 2.5 เพื่อให้เห็นถึงกำลังความร้อนที่ถูกสร้างขึ้นได้จากปรากฏการณ์ซีเบคในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด n-type และ p-type แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$\dot{Q}_\Pi = -STI \quad \text{หรือ} \quad \dot{Q}_\Pi = STI \quad (2.9)$$

จากสมการที่ 2.9 จะแสดงให้เห็นถึงกระบวนการที่ผันกลับได้ (Reversible process) ของปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกระหว่างพลังงานความร้อนกับพลังงานไฟฟ้า อีกทั้งสมการนี้ยังถูกนำมาใช้วิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกดังที่จะกล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 2.3.2

2.2 พื้นฐานการทำงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกนำไปใช้ในการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า (TEG) และใช้เป็นตัวทำความเย็น (TEC) โดยอาศัยการทำงานตามปรากฏการณ์ซีเบคและปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นหลัก ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการส่งผ่านเพื่อใช้สำหรับการหาประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริก แสดงได้ดังต่อไปนี้

2.2.1 สมการส่งผ่านทางเทอร์โมอิเล็กทริก [16]

การไหลของประจุไฟฟ้าและปริมาณความร้อนในวัสดุเกิดขึ้นจากสิ่งที่เรียกว่าเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้า ($\vec{\nabla}V$) และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ($\vec{\nabla}T$) ตามลำดับ เมื่อพิจารณาประจุไฟฟ้าในวัสดุที่ไหลต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่จะเรียกว่า “ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้า (Electrical current density : \mathbf{j})” ซึ่งเป็นไปตามกฎการนำไฟฟ้าของโอห์ม (Ohm’s law) คือ

$$\mathbf{j} = -\sigma \vec{\nabla}V \quad (2.10)$$

เมื่อ σ คือสภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) และเมื่อพิจารณาปริมาณความร้อนในวัสดุที่ไหลต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่จะเรียกว่า “ความหนาแน่นฟลักซ์ความร้อนของฟูเรียร์ (Heat flux density of Fourier : \mathbf{q})” ซึ่งเป็นไปตามกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ (Fourier’s law) คือ

$$\mathbf{q} = -\kappa \vec{\nabla}T \quad (2.11)$$

เมื่อ κ คือสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity) นอกจากนี้หากพิจารณาปริมาณกำลังความร้อนในสมการที่ 2.5 ที่ไหลต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่จะเรียกว่า “ความหนาแน่นฟลักซ์ความร้อนของเพลเทียร์ (Heat flux density of Peltier : \mathbf{q}_Π)” ซึ่งจะสัมพันธ์กับค่าความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าคือ

$$\mathbf{q}_\Pi = \mathbb{L}\mathbf{j} \quad (2.12)$$

การบ่งบอกถึงความสัมพันธ์ของปรากฏการณ์คู่ควบ (Coupling) ทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น สามารถแสดงให้เห็นได้ด้วยความสัมพันธ์ซึ่งกันและกันของออนเซเจอร์ (Onsager reciprocal relation) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงและการไหลในทางอุณหพลศาสตร์ [17] คำว่า “แรง” ในที่นี้จะสื่อถึง เกรเดียนต์ ($\vec{\nabla}$) ของศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิที่มีอำนาจส่งผลให้เกิดการไหลของประจุไฟฟ้าและ พลังงานความร้อน ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบการตอบสนองเชิงเส้น (Linear response theory) ได้เป็น

$$\begin{bmatrix} \mathbf{j} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\vec{\nabla}V \\ -\vec{\nabla}T \end{bmatrix} \quad (2.13)$$

เมื่อ \mathbf{q} คือความหนาแน่นฟลักซ์ความร้อนรวม (Total heat flux density) L_{11} , L_{12} , L_{21} และ L_{22} คือสัมประสิทธิ์การตอบสนองเชิงเส้น จากสมการที่ 2.13 ใช้การคูณเชิงเมทริกซ์จะได้เป็น

$$\mathbf{j} = L_{11}(-\vec{\nabla}V) + L_{12}(-\vec{\nabla}T) \quad (2.14)$$

$$\mathbf{q} = L_{21}(-\vec{\nabla}V) + L_{22}(-\vec{\nabla}T) \quad (2.15)$$

ทั้งนี้ต้องการหาค่าสัมประสิทธิ์การตอบสนองเชิงเส้นทั้งหมดจากเงื่อนไขที่เกี่ยวข้อง โดยส่วนแรก จะเริ่มจากสมการที่ 2.14 เมื่อกำหนดเงื่อนไขให้อุณหภูมิในวัสดุคงที่ ($\vec{\nabla}T = 0$) จะได้เป็น

$$\mathbf{j} = L_{11}(-\vec{\nabla}V) \quad (2.16)$$

เมื่อนำสมการที่ 2.16 มาเปรียบเทียบกับกฎการนำไฟฟ้าของโอห์มในสมการที่ 2.10 จะได้ค่าของ L_{11} เป็น

$$L_{11} = \sigma \quad (2.17)$$

ส่วนที่สองยังคงใช้สมการที่ 2.14 โดยกำหนดเงื่อนไขให้ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลในวัสดุ ($\mathbf{j} = 0$) จะได้เป็น

$$L_{12} = L_{11} \left(-\frac{\nabla V}{\nabla T} \right) \quad (2.18)$$

หากพิจารณาสมการที่ 2.18 ในส่วนของ $-\nabla V/\nabla T$ จะสอดคล้องกับปรากฏการณ์ซีเบคในสมการที่ 2.2 และค่า L_{11} ก็ทราบได้จากสมการที่ 2.17 จะได้ค่าของ L_{12} เป็น

$$L_{12} = \sigma S \quad (2.19)$$

ส่วนที่สามใช้สมการที่ 2.15 เมื่อกำหนดเงื่อนไขให้อุณหภูมิในวัสดุคงที่ ($\nabla T = 0$) จะได้เป็น

$$L_{21} = \frac{\mathbf{q}}{-\nabla V} = \frac{\mathbf{q}}{\mathbf{E}} = \sigma \frac{\mathbf{q}}{\mathbf{j}} \quad (2.20)$$

หากพิจารณาสมการที่ 2.20 ในส่วนของ \mathbf{q}/\mathbf{j} จะสอดคล้องกับค่าฟลักซ์ความร้อนของเพลเทียร์ในสมการที่ 2.12 และใช้ความสัมพันธ์ของเคลวินในสมการที่ 2.7 จะได้ค่าของ L_{21} เป็น

$$L_{21} = \sigma \Pi = \sigma ST \quad (2.21)$$

ส่วนสุดท้ายจะกำหนดเงื่อนไขตามสมการที่ 2.18 โดยทำการจัดรูปใหม่เพื่อให้ได้ $-\nabla V$ สำหรับแทนเข้าไปในสมการที่ 2.15 จะได้เป็น

$$\mathbf{q} = \left(L_{21} \frac{L_{12}}{L_{11}} - L_{22} \right) \nabla T \quad (2.22)$$

เมื่อนำสมการที่ 2.22 มาเปรียบเทียบกับกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ในสมการที่ 2.11 และทราบค่าของ L_{11} , L_{12} และ L_{21} แล้วจะได้ค่าของ L_{22} เป็น

$$L_{22} = \sigma S^2 T + \kappa \quad (2.23)$$

สมการที่ 2.23 ที่ได้เป็นค่าสภาพการนำความร้อนในกรณีที่มีกระแสไฟฟ้าไหลในวัสดุ ($\mathbf{j} \neq 0$) ถ้าในกรณีที่ไม่มีการไหลของกระแสไฟฟ้าในวัสดุ ($\mathbf{j} = 0$) จะไม่พิจารณาเทอมของ $\sigma S^2 T$ เหลือเพียงเทอมของ κ เมื่อถึงตรงนี้จะค่าสัมประสิทธิ์การตอบสนองเชิงเส้นทางเทอร์โมอิเล็กทริกครบทุกตัวแล้วให้นำกลับไปแทนในสมการที่ 2.13 จะได้เป็น

$$\begin{bmatrix} \mathbf{j} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & \sigma S \\ \sigma S T & \sigma S^2 T + \kappa \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\nabla V \\ -\nabla T \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

จากสมการที่ 2.24 แสดงให้อยู่ในรูปความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้เป็น

$$\mathbf{j} = \sigma(-\nabla V) + \sigma S(-\nabla T) \quad (2.25)$$

และแสดงให้อยู่ในรูปความหนาแน่นฟลักซ์ความร้อนรวมได้เป็น

$$\mathbf{q} = \sigma S T(-\nabla V) + (\sigma S^2 T + \kappa)(-\nabla T) \quad (2.26)$$

2.2.2 ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [18]

การวิเคราะห์ทางความร้อนในของแข็งนั้นจะใช้สมการการแพร่ของความร้อน (Heat diffusion equation) มาอธิบาย ซึ่งสามารถแสดงในรูปทั่วไปได้คือ

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} + \dot{\mathbf{q}} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.27)$$

เมื่อ \dot{q} คือความร้อนที่เกิดขึ้นจากวัสดุ (Heat generation) ρ คือค่าความหนาแน่นของวัสดุ (Density) และ c_p คือค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat capacity) จากสมการที่ 2.27 หากพิจารณาในสภาวะคงที่ ($\partial T/\partial t = 0$) จะได้เป็น

$$-\nabla \cdot \mathbf{q} + \dot{q} = 0 \quad (2.28)$$

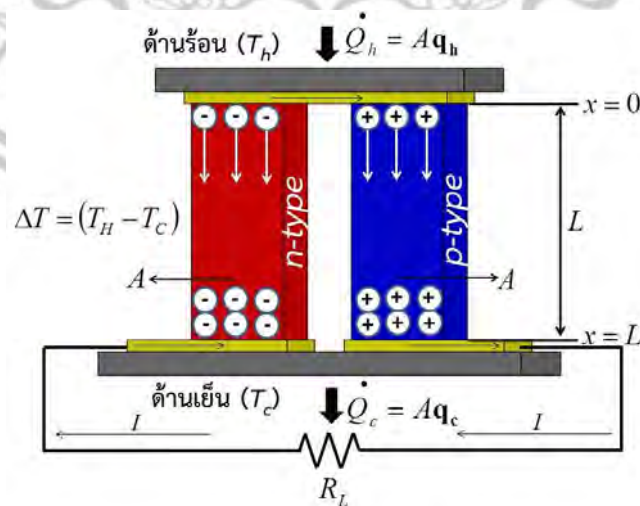
เมื่อค่า \dot{q} แสดงค่าได้จาก [19] คือ

$$\dot{q} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j}^2 \rho + \mathbf{j} \cdot S \nabla T \quad (2.29)$$

เมื่อ ρ คือสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) จากนั้นนำสมการที่ 2.26 และ 2.29 แทนลงไปในสมการที่ 2.28 จะได้สมการการวิเคราะห์ทางความร้อนของอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกในสภาวะคงตัวเป็น

$$-\nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \mathbf{j}^2 \rho - T \frac{dS}{dT} \mathbf{j} \cdot \nabla T = 0 \quad (2.30)$$

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกโดยส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยคู่ของแท่งสารกึ่งตัวนำชนิด n และชนิด p ตั้งแต่หนึ่งคู่ขึ้นไปที่ต่ออนุกรมกันทางไฟฟ้าและต่อขนานกันทางความร้อนดังรูปที่ 1.1 ที่ได้แสดงไว้แล้ว แต่ในส่วนนี้จะพิจารณาอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูลในโหมดการทำงาน TEG โดยมีตัวแปรและเงื่อนไขขอบเขตดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูลที่มีตัวแปรและเงื่อนไขขอบเขต

จากรูปที่ 2.7 เมื่อพิจารณาโมดูลที่มีการทำงานแบบ TEG ในสภาวะคงตัวแบบ 1 มิติ ทั้งนี้สมมติให้ไม่พิจารณาค่าความต้านทานทางไฟฟ้าและความร้อนที่รอยต่อ การแผ่รังสีที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของวัสดุ และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ($dS/dT = 0$) ในสมการที่ 2.30 จะลดรูปได้เป็น

$$\frac{d}{dx} \left(\kappa A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{I^2 \rho}{A} = 0 \quad (2.31)$$

จากสมการที่ 2.31 ทำการแก้สมการการกระจายตัวของอุณหภูมิตลอดช่วงความยาวของแท่งโมดูล ตั้งแต่ $x=0$ ถึง $x=L$ โดยที่ปลายด้านร้อนและด้านเย็นมีค่าคงที่อุณหภูมิเป็น T_h และ T_c ตามลำดับ แสดงการส่งผ่านกำลังความร้อนที่ด้านบนและด้านล่างของสารกึ่งตัวนำชนิด p ได้เป็น

$$\dot{Q}_{h,p} = S_p I T_h + \frac{\kappa_p A_p (T_h - T_c)}{L_p} - \frac{I^2 \rho_p L_p}{2A_p} \quad (2.32)$$

$$\dot{Q}_{c,p} = S_p I T_h + \frac{\kappa_p A_p (T_h - T_c)}{L_p} + \frac{I^2 \rho_p L_p}{2A_p} \quad (2.33)$$

เมื่อ $\rho = 1/\sigma$ คือสภาพความต้านทานไฟฟ้า A คือพื้นที่หน้าตัด (Area) และ L คือความยาวของขา (Length) ทั้งนี้จากสมการที่ 2.32 และ 2.33 ในเทอมแรกเป็นกำลังความร้อนของเพลเทียร์ เทอมที่สองเป็นกำลังความร้อนตามกฎของฟูเรียร์ และเทอมที่สามเป็นกำลังความร้อนตามปรากฏการณ์ของจูล[20] ซึ่งเป็นกระบวนการทางอุณหพลศาสตร์ที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible process) อีกทั้งยังส่งผลให้ประสิทธิภาพการผันพลังงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกลดลงอีกด้วย สำหรับอุปกรณ์ TEG ระหว่างขาของสารกึ่งตัวนำชนิด p และ n ค่าความต้านทานรวมเมื่อต่ออนุกรมทางไฟฟ้าคือ

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} \quad (2.34)$$

และสภาพนำความร้อนรวมของทั้งสองสามารถเขียนได้เป็น

$$K = \frac{\kappa_p A_p}{L_p} + \frac{\kappa_n A_n}{L_n} \quad (2.35)$$

ค่ากำลังไฟฟ้า ($W = I^2 R$) สามารถเขียนได้เป็น

$$W = \left[\frac{(S_p - S_n)(T_h - T_c)}{R + R_L} \right]^2 R_L \quad (2.36)$$

เมื่อ R_L คือตัวต้านทานภายนอกของวงจร หากพิจารณาสมการที่ 2.36 และ 2.32 แล้วจะแสดงค่าประสิทธิภาพการผันพลังงาน (η) เมื่อพิจารณาค่าสภาพนำไฟฟ้ารวมตามสมการที่ 2.34 และสภาพนำความร้อนรวมตามสมการที่ 2.35 เขียนได้เป็น

$$\eta = \frac{W}{\dot{Q}_h} = \frac{\left[\frac{(S_p - S_n)(T_h - T_c)}{R + R_L} \right]^2 R_L}{\frac{(S_p - S_n)^2 (T_h - T_c)}{R + R_L} T_h - \frac{1}{2} \left[\frac{(S_p - S_n)(T_h - T_c)}{R + R_L} \right]^2 R + K (T_h - T_c)} \quad (2.37)$$

ค่าประสิทธิภาพของโมดูลในสมการที่ 2.37 จะเป็นฟังก์ชันกับค่าความต้านทานภายนอก โดยจะให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดเมื่อ $\partial\eta/\partial R_L = 0$ จากการพิสูจน์เขียนได้เป็น

$$\eta_{\max} = \frac{(T_h - T_c)(\sqrt{1 + ZT_M} - 1)}{T_h(\sqrt{1 + ZT_M} + T_c/T_h)} \quad (2.38)$$

เมื่อ $R_L = R\sqrt{1 + ZT_M}$ โดย $Z = (S_p - S_n)^2 T_M / (KR)$ และ $T_M = (T_h + T_c)/2$ จากสมการที่ 2.38 จะเห็นว่าเป็นฟังก์ชันของประสิทธิภาพคาร์โนต์คูณกับแฟกเตอร์ที่ขึ้นอยู่กับ $S^2 T / KR$ ถ้าแฟกเตอร์มีค่ามาก ก็จะทำให้อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกมีประสิทธิภาพที่ดีตามไปด้วย โดยมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องสองส่วนคือ ส่วนแรกที่ทำให้แฟกเตอร์มีค่ามากจะเกี่ยวข้องกับรูปทรงทางเรขาคณิต (Geometry) ซึ่งมีเงื่อนไขที่แสดงได้เป็น

$$\frac{L_n A_p}{L_p A_n} = \left(\frac{\rho_p \kappa_n}{\rho_n \kappa_p} \right)^{1/2} \quad (2.39)$$

และส่วนที่สองที่ทำให้แฟกเตอร์มีค่ามากจะเกี่ยวข้องกับวัสดุที่มีคุณสมบัติทางเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด n และชนิด p แสดงได้เป็น

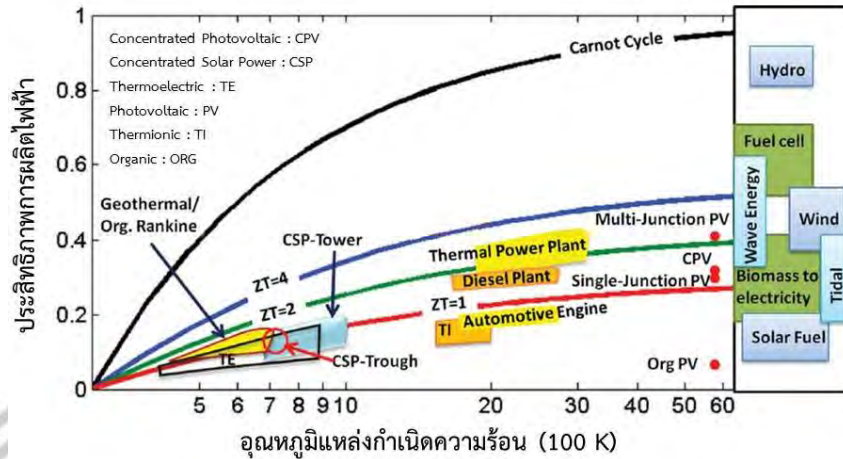
$$(ZT)_{\max} = \frac{(S_p - S_n)^2}{(\sqrt{\kappa_p \rho_p} + \sqrt{\kappa_n \rho_n})^2} T \quad (2.40)$$

จากสมการที่ 2.40 จะเห็นว่าค่าประสิทธิภาพขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุทั้งสองชนิดรวมกัน ในการพิสูจน์ของ H.J. Goldsmid [13] ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุแต่ละตัว จะได้ค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกหรือที่เรียกว่า “ไดแมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริต” (Dimensionless Figure of Merit) เป็นไปตามสมการ

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.41)$$

เมื่อ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือสภาพนำทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) κ คือสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) สมการที่ 2.41 นับได้ว่ามีความสำคัญเป็นอย่างมากในวิจัยและพัฒนาทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดเพิ่มเติมในหัวข้อถัดไป

จากสมการที่ 2.40 นอกจากจะยังบอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้แล้วนั้น ยังสามารถแสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้าได้อีก ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงประสิทธิภาพการผลิตพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า โดยเปรียบเทียบ จากค่าการผันพลังงานของอุปกรณ์หรือ ZT [21]

2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกจะประกอบไปด้วย ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำความร้อน และสภาพนำไฟฟ้า ที่แสดงได้ตามสมการที่ 2.40 และ 2.41 ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกสมบัติความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 2.3.2 ซึ่งจะลงรายละเอียดในแต่ละส่วนดังต่อไปนี้

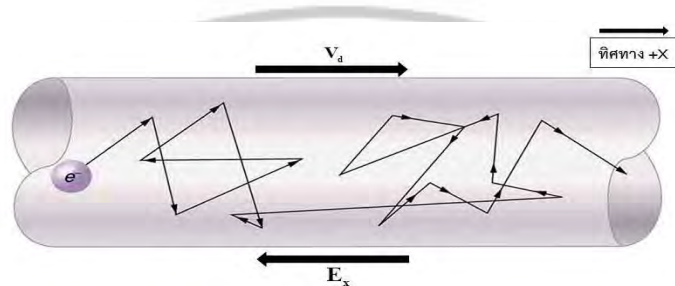
2.3.1 ความสัมพันธ์ของสภาพนำไฟฟ้า [22][23]

เริ่มต้นด้วยการพิจารณาอิเล็กตรอนในของแข็งจะมีการเคลื่อนที่อยู่เสมอเนื่องด้วยผลของพลังงานความร้อน ในสภาวะปกติอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีทิศทางการเคลื่อนที่แบบสุ่มเนื่องจากการชนกับโครงผลึก (Lattice) สารเจือ (Impurities) จุดบกพร่อง (Defect) ในผลึกรวมไปถึงการชนกันเอง ทำให้ระยะกระจัดสุทธิที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เป็นศูนย์ทำให้ไม่เกิดกระแสไฟฟ้าไหล แต่ถ้ามีการป้อนสนามไฟฟ้าในทิศทาง $-x$ คือ E_x เข้าไป อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะได้รับแรงกระทำเนื่องจากสนามไฟฟ้าทำให้ทิศทางสุทธิของการเคลื่อนที่เป็น $+x$ (อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า) และถ้าให้โมเมนตัมรวมของของอิเล็กตรอนในแนวแกน $-x$ มีค่า p_x ที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาสั้นๆจะได้ความสัมพันธ์คือ

$$-nqE_x = \frac{dp_x}{dt} \tag{2.42}$$

เมื่อ n คือความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Electron carrier concentrations) ถ้าลองพิจารณาสมการที่ 2.42 แล้วพบว่าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ที่เพิ่มความเร่งคงที่ตลอดไปซึ่งเป็นสิ่งที่เป็นไปไม่ได้ แต่ใน

ความเป็นจริงนั้นอิเล็กตรอนมีการสูญเสียพลังงานไปจากการชนกับของโฟนอน (Phonon) และสารเจือในผลึก ที่สภาวะหนึ่งที่ทำให้เกิดการคงตัวจะมีความสมดุลระหว่างพลังงานจากสนามไฟฟ้ากับการสูญเสียพลังงานจากการชน ทำให้อิเล็กตรอนมีความเร็วคงที่ \mathbf{V}_d (Drift velocity) ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงความเร็วของอิเล็กตรอนในสภาวะคงตัวในสนามไฟฟ้าในทิศ $-X$ [24]

ถ้า n_0 คืออิเล็กตรอนที่เวลา $t = 0$ และที่เวลา t ใดๆที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปโดยยังไม่เกิดการชนจำนวน $n(t)$ จะได้ว่า

$$-\frac{dn(t)}{dt} \propto n(t) = \frac{1}{\tau} n(t) \quad (2.43)$$

ผลเฉลยของสมการ 2.43 คือ $n(t) = n_0 e^{-t/\tau}$ เมื่อ τ คือเวลาเฉลี่ยที่พาหะเคลื่อนที่ได้ก่อนจะมีการชนหรือกระเจิง (Mean free time or Relaxation time) และหมายถึงความน่าจะเป็นที่อิเล็กตรอนจะเกิดการชนในช่วงเวลา dt คือ τ ดังนั้นอัตราการเปลี่ยนแปลงโมเมนตัมคือ $d\mathbf{p}_x / dt = \mathbf{p}_x / \tau$ นำไปแทนในสมการที่ 2.42 จะได้ว่า

$$\frac{\mathbf{p}_x}{\tau} = -nq\mathbf{E}_x \quad (2.44)$$

จากสมการที่ 2.44 ถ้าให้ \mathbf{p}_x / n เป็นค่าเฉลี่ยของโมเมนตัมต่ออิเล็กตรอน 1 ตัว ($\bar{\mathbf{p}}_x$) จะได้

$$\bar{\mathbf{p}}_x = -q\tau\mathbf{E}_x \quad (2.45)$$

จากสมการ 2.45 ทำให้ได้ความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในสนามไฟฟ้าคือ

$$\mathbf{V}_d = \frac{\bar{\mathbf{p}}_x}{m_e^*} = \frac{-q\tau\mathbf{E}_x}{m_e^*} \quad (2.46)$$

เมื่อ m_e^* คือมวลยังผลของอิเล็กตรอน (Effective mass of electron) เมื่อพิจารณาถึงความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากกระแสไฟฟ้าต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ($\mathbf{j} = I / A$) หรือจำนวนประจุไฟฟ้าทั้งหมดต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ในหนึ่งหน่วยเวลา ($\mathbf{j} = Q / At$) ถ้าให้อิเล็กตรอนมีความหนาแน่น n เป็นจำนวนประจุไฟฟ้าทั้งหมดที่ผ่านจุดๆหนึ่งในหนึ่งหน่วยเวลา $Q = nqAl$ ดังนั้นจะได้ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าคือ

$$\mathbf{j} = -nq\mathbf{V}_d \quad (2.47)$$

นำสมการที่ 2.46 แทนลงใน 2.47 จะได้เป็น

$$\mathbf{j} = \frac{-nq^2\tau}{m_e^*}\mathbf{E}_x = \sigma\mathbf{E}_x \quad (2.48)$$

เมื่อ σ คือสภาพนำไฟฟ้า จะเห็นว่าสมการที่ 2.48 ก็คือกฎการนำไฟฟ้าของโอห์มเช่นเดียวกับสมการ 2.10 เพียงแต่ค่าสนามไฟฟ้าแสดงรูปแบบ 1 มิติตามแนวแกน X และถ้าหากให้ $q\tau/m_e^*$ เป็นค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนสามารถแสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าได้เป็น

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m_e^*} = nq\mu_e \quad (2.49)$$

เมื่อ μ_e คือค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน (Electron mobility) เป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความคล่องตัวในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในวัสดุ ซึ่งเป็นปริมาณที่สำคัญมากในการบอกถึงคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ เมื่อกลับไปพิจารณาสมการที่ 2.47 และ 2.48 แล้วอาจกล่าวได้ว่าค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอนคือความเร็วอิเล็กตรอนต่อสนามไฟฟ้าหนึ่งหน่วยและสามารถเขียนได้ว่า

$$\mathbf{j} = nq\mu_e\mathbf{E}_x \quad (2.50)$$

นอกจากนี้แล้วในสารกึ่งตัวนำพาหะประจุที่เคลื่อนที่ได้ยังมีโฮล (Hole) อีกเช่นกัน ถ้าหากให้ $q\tau / m_h^*$ เป็นค่าสภาพคล่องของโฮลจะได้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเป็น

$$\sigma = \frac{pq^2\tau}{m_h^*} = pq\mu_h \quad (2.51)$$

เมื่อ μ_h คือค่าสภาพคล่องของโฮล (Hole mobility) p คือความหนาแน่นของโฮล (Hole carrier concentrations) และ m_h^* คือมวลยังผลของโฮล (Effective mass of electron) จากสมการที่ 2.49 และ 2.51 จะได้ความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้ารวมในสารกึ่งตัวนำคือ

$$\mathbf{J} = (nq\mu_e + pq\mu_h)\mathbf{E}_x \quad (2.52)$$

จากที่ได้แสดงให้เห็นจะพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับสองปัจจัยหลักคือ 1) ค่าสภาพคล่องของพาหะ และ 2) ความหนาแน่นของพาหะ ในส่วนของค่าสภาพคล่องนั้นจะแปรผันตรงกับค่าเวลาเฉลี่ยที่พาหะเคลื่อนที่ได้ก่อนจะมีการชนหรือกระเจิง ($\mu \propto \tau$) แต่ถ้าหากพิจารณาในส่วนของความหนาแน่นของพาหะก็ยังไม่ทราบถึงปัจจัยที่เกี่ยวข้องที่มีผลต่อค่านี้ ซึ่งจะได้แสดงรายละเอียดในลำดับถัดไป

ความหนาแน่นของพาหะในวัสดุสารกึ่งตัวนำเกิดจากการที่อิเล็กตรอนมีพลังงานพอที่จะอยู่ในแถบนำ (Conduction band :) โฮลมีพลังงานพอที่จะอยู่ในแถบวาเลนซ์ (Valence band : E_v) และขนาดของแถบช่องว่างระหว่างพลังงาน (Energy gap : E_g) ดังรูปที่ 2.10(ก) การที่พาหะเข้าไปครอบครองที่ระดับพลังงานต่างๆในแถบนำและแถบวาเลนซ์ได้สามารถแสดงได้ด้วยฟังก์ชันความหนาแน่นสถานะ (Density of state function) ดังนั้นจะได้ความหนาแน่นของสถานะยินยอมในแถบนำของอิเล็กตรอน (g_c) มีค่าเป็น

$$g_c(E) = \frac{(2m_e^*)^{3/2}}{2\pi\hbar^3} \sqrt{E - E_c} \quad (2.53)$$

และจะได้ความหนาแน่นของสถานะยินยอมในแถบวาเลนซ์ของโฮล (g_v) มีค่าเป็น

$$g_v(E) = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi\hbar^3} \sqrt{E_v - E} \quad (2.54)$$

พิจารณาสมการที่ 2.53 และ 2.54 จะพบว่าความหนาแน่นในสถานะเชิงควอนตัม ($g(E)$) มีค่าไม่ได้เมื่อ $E_c > E > E_v$ ซึ่งก็คือขนาดแถบช่องว่างระหว่างพลังงานดังรูปที่ 2.10(ข)

อุณหภูมิของวัสดุสารกึ่งตัวนำก็มีผลต่อความหนาแน่นของพาหะ หากพิจารณาที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อน โอกาสที่พาหะจะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นไปตามฟังก์ชันการแจกแจงของเฟอร์มี - ดีแรก (Fermi - Dirac distribution function : $f(E)$) คือ

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \quad (2.55)$$

เมื่อ E_f คือระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy level) และ k_B คือค่าคงที่โบลต์ซมันน์ (Boltzmann constant) รูปแบบฟังก์ชันนี้แสดงดังรูปที่ 2.10 (ค) พบว่า ณ อุณหภูมิ 0 K $f(E)$ จะมีค่าเป็น 1 หมายความว่าที่อุณหภูมิ 0 K จะไม่พบอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงกว่า E_f เลย และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจึงมีความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนที่มีค่ามากกว่า E_f ในขณะที่เดียวกันก็แสดงถึงความน่าจะเป็นที่จะพบว่ามีสถานะว่างที่ระดับพลังงานต่ำกว่า E_f อีกด้วย

เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสามารถคำนวณได้จากการอินทิเกรตผลคูณระหว่างฟังก์ชันความหนาแน่นสถานะกับความน่าจะเป็นที่จะพบอิเล็กตรอนตลอดช่วงพลังงานของแถบนำจะแสดงได้เป็น

$$n = \int_{E_c}^{E_{c_1}} g_c(E) f(E) dE \quad (2.56)$$

เมื่อ E_{c_1} คือสถานะพลังงานที่ขอบบนสุดของแถบนำ จากสมการที่ 2.53 และ 2.55 แทนลงในสมการที่ 2.56 จะได้เป็น

$$n = \frac{(2m_n^*)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_{E_c}^{E_{c_1}} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} dE \quad (2.57)$$

โดยพิจารณาว่า ช่องว่างแถบพลังงานมีค่ามากกว่าพลังงานความร้อนอยู่มาก ($E_c - E_f \gg k_B T$) จึงคิดว่าพลังงานในแถบนำของสารกึ่งตัวนำไม่มีการซ้อนสถานะ (Non degenerate semiconductors) จะได้ว่าขอบเขตสูงสุดของการอินทิเกรตจะเปลี่ยนจาก E_c เป็น $+\infty$ ทำให้จะได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็น

$$n = \left(\frac{m_n^* k_B T}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_c - E_f)}{k_B T}} = N_c e^{-\frac{(E_c - E_f)}{k_B T}} \quad (2.58)$$

เมื่อ N_c คือความหนาแน่นยังผลของสถานะในแถบนำ (Conduction band effective density of states) ในทำนองเดียวกันหากพิจารณาความหนาแน่นของโฮลตลอดช่วงพลังงานของแถบวาเลนซ์ จะแสดงได้เป็น

$$p = \int_{E_v}^{E_f} g_v(E) [1 - f(E)] dE \quad (2.59)$$

เมื่อ E_v คือสถานะพลังงานที่ขอบล่างสุดของแถบวาเลนซ์ จากสมการที่ 2.54 และ 2.55 แทนลงในสมการที่ 2.59 จะได้เป็น

$$p = \frac{(2m_p^*)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_v}^{E_f} \frac{e^{-(E - E_f)/k_B T} (E_v - E)^{1/2}}{e^{-(E - E_f)/k_B T} + 1} dE \quad (2.60)$$

จะได้ว่าขอบเขตต่ำสุดของการอินทิเกรตจะเปลี่ยนจาก E_v เป็น $-\infty$ ทำให้จะได้ความหนาแน่นของโฮลเป็น

$$p = \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{(E_f - E_v)}{k_B T}} = N_v e^{-\frac{(E_f - E_v)}{k_B T}} \quad (2.61)$$

เมื่อ N_v คือความหนาแน่นยังผลของสถานะในวาเลนซ์ (Valence band effective density of states) จากสมการที่ 2.58 และ 2.61 สามารถแสดงการกระจายของความหนาแน่นของพาหะทั้งสองในสารกึ่งตัวนำอินทรีนสิก (Intrinsic semiconductors) ได้ดังรูปที่ 2.10(ง) คือผลคูณระหว่าง n และ p จะมีค่าคงที่สำหรับสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิคงที่จะได้เป็น

$$np = n_i p_i = n_i^2 = N_c N_v \exp(-E_g / k_B T) \quad (2.62)$$

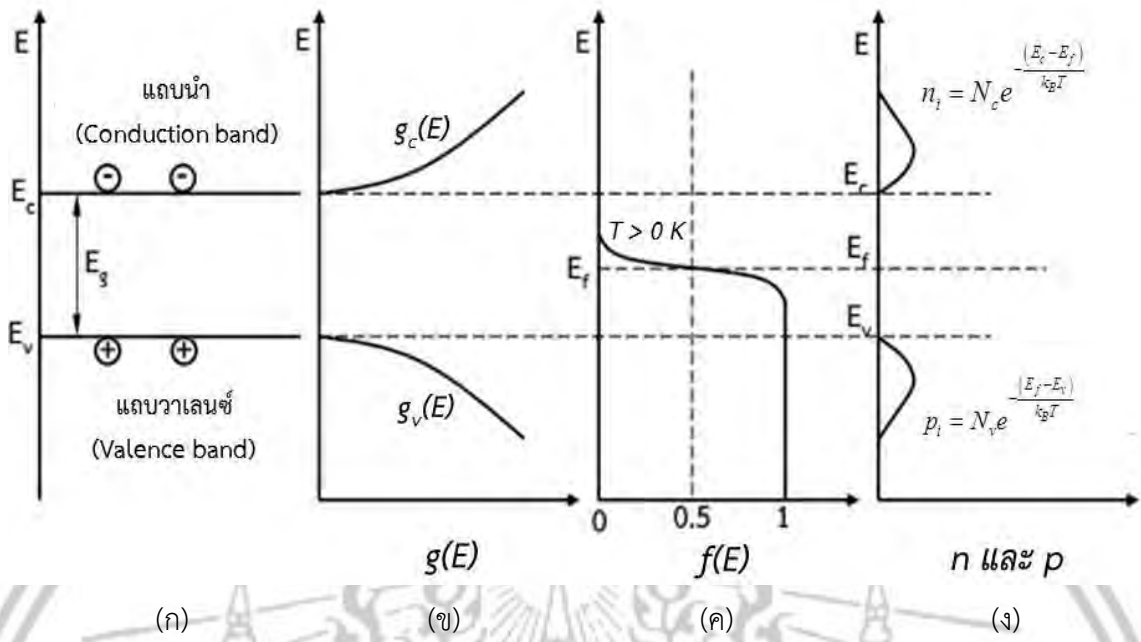
เมื่อ n_i และ p_i คือความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลในสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิก จากสมการที่ 2.52 ค่าสภาพนำไฟฟ้าจะเท่ากับผลรวมในเทอม $nq\mu_e + pq\mu_h$ เมื่อพิจารณาในสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิกค่า $n_i = p_i$ จะได้ค่านำสภาพนำไฟฟ้าเป็นไปตามสมการคือ

$$\sigma = qN_c (\mu_e + \mu_h) e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (2.63)$$

หรือเขียนได้เป็น

$$\ln \sigma = \ln [qN_c (\mu_e + \mu_h)] - \frac{E_g}{2k_B T} \quad (2.64)$$

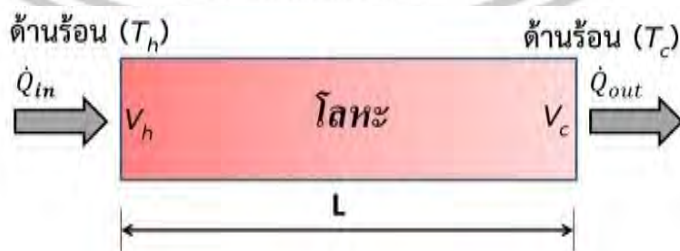
จากสมการที่ 2.64 จะเห็นว่าสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิกจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ถ้าเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชัน $-(E_g/2k_B)$ ซึ่งจะทำให้สามารถหาค่าของช่องว่างระหว่างพลังงานได้โดยง่าย



รูปที่ 2.10 ลักษณะไดอะแกรม (ก) แถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ (ค) การกระจายตัวของฟังก์ชันเฟอร์มิ-ดิแรก และ (ง) ความหนาแน่นของพาหะของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิค[25]

2.3.2 ความสัมพันธ์สัมประสิทธิ์ซีเบคหรือค่ากำลังทางความร้อน [26]

เริ่มด้วยการอภิปรายกำลังทางความร้อนของวัสดุจำพวกโลหะ โดยทั่วไปแล้วโลหะจะเป็นวัสดุที่มีการซ้อนทับทางสถานะพลังงาน (Degenerate) และเริ่มด้วยพิจารณาจากแท่งโลหะที่มีเกรเดียนต์อุณหภูมิแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 โดยสมมติว่าอุณหภูมิที่ด้านหนึ่งคือ T_h และอุณหภูมิมีกด้านหนึ่งคือ T_c ($T_h > T_c$) เนื่องจากว่าค่าเฉลี่ยความเร็วของอิเล็กตรอนมีค่ามากกว่าที่ด้าน T_h ทำให้อิเล็กตรอนเกิดการแพร่จากด้าน T_h ไปยัง T_c จึงส่งผลให้ด้าน T_h มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกและด้าน T_c มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบ เปรียบเสมือนได้ว่าแท่งโลหะมีพฤติกรรมเหมือนกับตัวเก็บประจุ (Capacitor) ความต่างศักย์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่วัดได้ ($V_h - V_c$) หากพิจารณาเปรียบเทียบกับศักย์ทางเคมี (μ)



รูปที่ 2.11 เกรเดียนต์อุณหภูมิของโลหะที่มีความยาว

ที่สภาวะคงที่ (Steady state) พิจารณาความสัมพันธ์ได้ว่า

$$V_h - V_c = \frac{\mu_h - \mu_c}{-e} \quad (2.65)$$

เมื่อ $-e$ คือค่าประจุของอิเล็กตรอนอิสระ จากสมการที่ 2.1 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในรูปความต่างศักย์ แต่ถ้านำมาเทียบกับสมการที่ 2.65 เพื่อให้อยู่ในรูปแบบศักย์ทางเคมีสามารถแสดงได้เป็น

$$S = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial T} \quad (2.66)$$

จากสมการที่ 2.66 เป็นการพิจารณาว่าอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้โดยสะดวกไม่มีสิ่งใดขวางจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งเหมือนอนุภาคในแบบคลาสสิก แต่ทว่าที่ช่วงอุณหภูมิสูงๆค่าพลังงานส่งผ่านจะมีค่าน้อยกว่าพลังงานความร้อน จากการพิสูจน์ของ [26] ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคถูกเขียนได้เป็น

$$S = -\frac{1}{eT} \frac{\int e^2 \varepsilon_k v_k^2 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} d^3k}{\int e^2 v_k^2 \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon(k)} d^3k} - \frac{\mu}{eT} \quad (2.67)$$

ในเทอมแรกทางด้านขวามือของสมการที่ 2.67 เป็นอันดับของ $\langle \varepsilon_k \rangle / eT$ และจะมีค่าไปสู่ศูนย์ขณะ $T \rightarrow \infty$ ในทางตรงข้ามเทอมที่สองทางด้านขวามือถูกเขียนขึ้นใหม่ที่เกี่ยวข้องกับเอนโทรปี s ซึ่งเป็นลักษณะทางอุณหพลศาสตร์จะได้เป็น

$$-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.68)$$

ดังนั้นสัมประสิทธิ์ซีเบคคือสิ่งที่เกี่ยวข้องกับเอนโทรปีต่อพาหะประจุ ซึ่งถูกเรียกว่ารูปแบบ Heikes [22] เขียนได้คือ

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{\partial \log g}{\partial N} \quad (2.69)$$

เมื่อ g คือผลรวมตัวเลขทั้งหมดของการกำหนดค่า (Total number of configuration)

จากการแสดงให้เห็นใน [27] เมื่อพลังงานเฟอร์มิ E_f มีค่ามากกว่าพลังงานความร้อน $k_B T$ โดยส่วนขยายของฟังก์ชันการกระจายแบบเฟอร์มิ - ดิแรก (Fermi - Dirac distribution function) ในอนุกรมของ $k_B T / E_f$ จะได้และกำลังทางความร้อนเกี่ยวข้องกับอนุพันธ์ลอการิทึมของ σ ซึ่งเป็นที่รู้จักในรูปแบบสมการของ Mott [28] คือ

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \log \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (2.70)$$

จากสมการ 2.52 เมื่อพิจารณาสภาพนำไฟฟ้าในส่วนของอิเล็กตรอน $\sigma = nq\mu_e$ ไปแทนในสมการที่ 2.70 แล้วพิจารณาที่อุณหภูมิสูง จะได้สมการที่อธิบายพฤติกรรมพาหะอิเล็กตรอนแบบซ้อนสถานะ (Degenerate) คือ

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\pi D(E_f)}{\sqrt{6n}} + \frac{1}{\mu_e(E_f)} \frac{\partial \mu_e}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (2.71)$$

2.3.3 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อน [28]

ค่าสภาพนำความร้อนมีบทบาทที่สำคัญมากในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพราะว่าค่า ZT จะแปรผกผันกับค่าสภาพนำความร้อน การสังเคราะห์วัสดุในการวิจัยนั้นต้องการลดค่าสภาพการนำความร้อนให้มีค่าน้อยเพื่อที่จะให้วัสดุมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งถ้าพิจารณาในระดับมหภาค (Macroscopic) การนำความร้อนในของแข็งจะเป็นไปตามกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ ทั้งนี้หากพิจารณาแล้วในวัสดุของแข็งการนำความร้อนของวัสดุประกอบด้วย 2 ส่วนหลักๆคือ เกิดจากการสั่นอะตอมหรือโมเลกุลและการถ่ายโอนพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ ซึ่งแสดงผลรวมของสภาพการนำความร้อนจะได้ว่า

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} \quad (2.72)$$

เมื่อ κ_e และ κ_{ph} คือค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนและการสั่นของโครงผลึกตามลำดับ

2.4.3.1 สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน

จากที่กล่าวในหัวข้อที่ 2.4.1 อิเล็กตรอนเป็นพาหะประจุในการนำไฟฟ้า แต่ทั้งนี้ยังสามารถนำความร้อนไปพร้อมกันได้ด้วย ในเทอมแรกของด้านขวาเขียนได้เป็น

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e v_e l_e \quad (2.73)$$

เมื่อ C_e คือความจุความร้อนต่อปริมาตรของอิเล็กตรอน v_e คือความเร็วเฉลี่ยของพาหะอิเล็กตรอน และ l_e คือระยะทางเฉลี่ยอิสระของอิเล็กตรอน จากทำการเทียบสัดส่วนกันระหว่างสภาพนำความร้อนในสมการที่ 2.73 กับสภาพนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน จะได้เป็น

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{1}{3} \left(\frac{C_e v_e l_e}{n q^2 \tau_e / m_e^*} \right) \quad (2.74)$$

จากการพิสูจน์ของ [29] จะได้ค่าความจุความร้อน C_e คือ

$$C_e \approx \frac{n(\pi k_B)^2 T}{2E_f} \quad (2.75)$$

นำสมการที่ 2.75 ไปแทนลงในสมการที่ 2.74 จะได้เป็น

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{1}{3} \left[\frac{(n(\pi k_B)^2 T / 2E_f) v_e l_e}{n q^2 \tau_e / m_e^*} \right] \quad (2.76)$$

จากสมการที่ 2.76 ประมาณให้ $E_f = mv_f^2 / 2$, $v_e \approx v_f$ และ $\tau_e = l_e / v_e$ จะได้ว่าอัตราส่วนของสภาพนำความร้อนต่อสภาพนำไฟฟ้าเป็น

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2 T \quad (2.77)$$

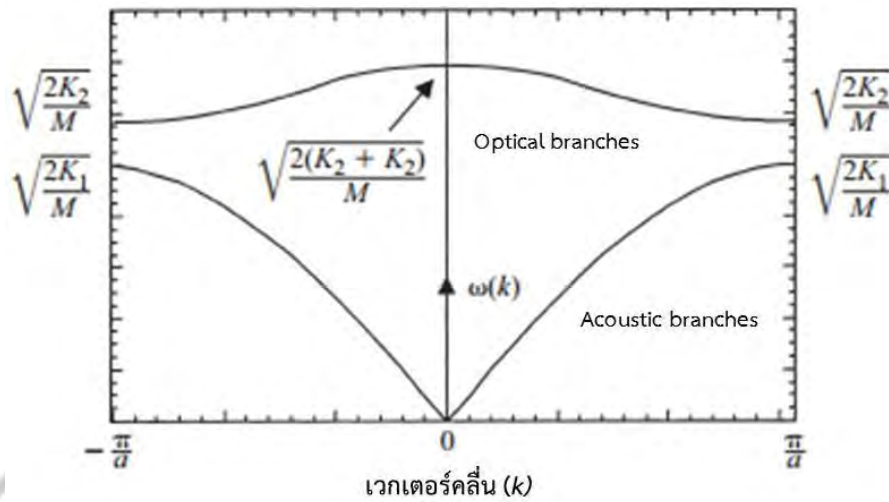
กำหนดให้ $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2$ ในสมการที่ 2.77 มีค่าคือ L_0 ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่แสดงอัตราส่วนระหว่างสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนกับผลคูณระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับอุณหภูมิ นำไปสู่กฎของไวด์แมน-แฟรงค์ (Wiedemann-Franz's Law) คือ

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (2.78)$$

เมื่อ L_0 คือ ค่าคงที่ลอเรนซ์ (Lorenz constant)

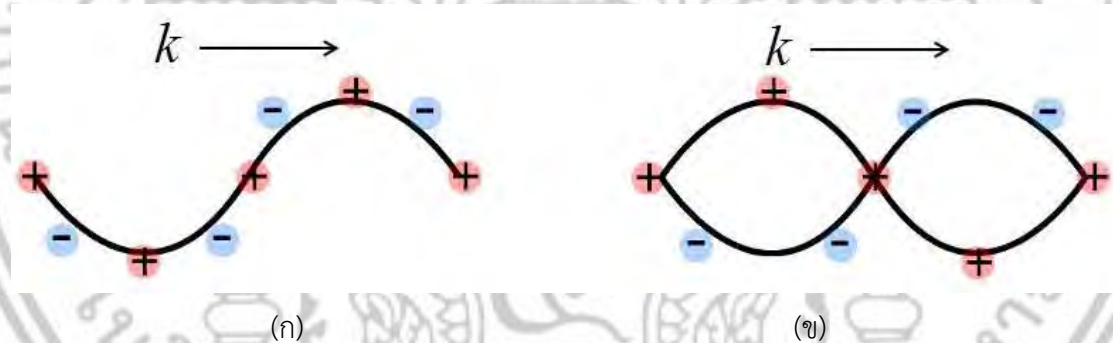
2.4.3.2 สภาพนำความร้อนจากการสั่นของโครงผลึก

ในตอนๆที่ 2.4.3.1 ได้พูดถึงการนำความร้อนโดยพาหะประจุอิเล็กตรอนไปแล้ว ตอนนี้จะกล่าวถึงการนำความร้อนที่เกิดจากการสั่นของแลตทิซในของแข็งใดๆ เมื่ออะตอมแต่ละตัวในของแข็งมีการสั่นไปมารอบตำแหน่งสมดุล การสั่นเหล่านี้จะกระทบกับอะตอมข้างเคียงในลักษณะที่เป็นคลื่น เมื่อเกิดเกรเดียนต์อุณหภูมิ ดังนั้นพลังงานความร้อนจะถูกส่งผ่านด้วยกลุ่มคลื่นที่เกิดจากการสั่นของโครงผลึกเป็นในลักษณะอนุภาคควอนตัมที่เรียกว่าโฟนอน (Phonon) ซึ่งการกระจายของโฟนอน (Dispersion relation) ที่มีค่าความสัมพันธ์ระหว่างความถี่เชิงมุมของโฟนอน ω กับเวกเตอร์คลื่น k ของโฟนอนซึ่งจะมีค่าซ้ำเป็นคาบ ซึ่งระยะแต่ละคาบคือ $-\pi/a$ ถึง π/a โดยที่ a คือค่าคงที่โครงผลึก ทั้งนี้การกระจายโฟนอนหรือช่วงการสั่นในของแข็งทั่วไปจะมี 2 โหมดคือ อะคูสติกบรานช์ (Acoustic branches) และออปติคัลบรานช์ (Optical branches) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงโหมดการกระจายของโฟนอนในของแข็ง [30]

ในช่วงการสั่นที่มีความถี่เชิงมุมต่ำจะเป็นแบบอะคูสติคบริรานซ์ ซึ่งแสดงการสั่นของโครงผลึกที่มีเฟสตรงกันดังรูปที่ 2.13(ก) และในช่วงการสั่นความถี่เชิงมุมสูงจะเป็นแบบออปติคอลบริรานซ์ ซึ่งแสดงถึงการสั่นของโครงผลึกในเฟสตรงกันข้ามกัน พบว่าถ้าหากว่าอะตอมสองตัวมีประจุตรงกันข้ามกันจะสามารถกระตุ้นการสั่นสนามไฟฟ้าในคลื่นแสงได้จึงเป็นที่มาของชื่อออปติคอลบริรานซ์ดังรูปที่ 2.13(ข)



รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะการสั่นของโฟนอน (ก) แบบอะคูสติคบริรานซ์ และ (ข) แบบออปติคอลบริรานซ์ [31]

สภาพนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนจากสมการที่ 2.72 ในทอมที่สองทางด้านขวาสามารถประมาณได้โดยใช้ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส (Classical kinetic theory of gases) แสดงได้คือ

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} l_{ph} v_{ph} \tag{2.79}$$

เมื่อ C_{ph} คือความจุความร้อนต่อปริมาตรของโฟนอน v_{ph} คือความเร็วเฉลี่ยของโฟนอน และ l_e คือระยะทางเฉลี่ยอิสระของโฟนอน จากทฤษฎีเดอบายแสดงให้เห็นว่า C_{ph} ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและถูกกำหนดโดยอุณหภูมิเดอบาย (θ_D) ซึ่งเป็นสมบัติแต่ละวัสดุสามารถประมาณได้จาก

$$\theta_D = \frac{h\omega_{\max}}{k_B} \quad (2.80)$$

เมื่อ $h\omega_{\max}$ คือพลังงานสูงสุดของโหมดการสั่น ทั้งนี้ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเดอบายค่าความร้อนจำเพาะ C_{ph} ในสมการที่ 2.79 จะมีค่าประมาณเป็น $3R$ เมื่อ R เป็นค่าคงที่ของแก๊ส ที่อุณหภูมิต่ำ C_{ph} จะแปรผันตาม T^3 ซึ่งเป็นไปตามกฎเดอบาย จากที่กล่าวมาแล้วว่าสมการที่ 2.79 นั้นอ้างอิงอยู่บนพื้นฐานทฤษฎีจลน์ของแก๊ส เมื่อนำมาอธิบายในของแข็งอาจเกิดความคลาดเคลื่อนขึ้นได้ ซึ่งโดยปกติแล้วการนำความร้อนจะอาศัยโฟนอนในโหมดอะคูสติกมากกว่าโฟนอนในโหมดออปติคัล เนื่องจากความเร็วกลุ่มของโฟนอน (Group velocity of phonon) $\partial\omega(k)/\partial k$ ในโหมดอะคูสติกจะมีค่าสูงกว่า เมื่อพิจารณาพลั๊กความร้อนสุทธิที่ถูกพาด้วยโฟนอน โดยการรวมโฟนอนทุกโหมด k ที่ถูกกระตุ้นออกจากสถานะสมดุลพร้อมที่จะนำความร้อนจะได้ว่า

$$\mathbf{q} = \sum_k (N_k - N_0) \hbar\omega \bar{v}_g \quad (2.81)$$

เมื่อพิจารณาฟังก์ชันการกระจายของโฟนอน N_k (Phonon distribution function) ที่ซึ่งแสดงจำนวนโฟนอนที่มีเวกเตอร์คลื่น k ถ้าเป็นกรณีอยู่ในสมดุลสามารถเขียน N_0 โดยใช้สถิติของโบส-ไอสไตน์ (Bose-Einstein statistics) จะได้

$$N_0 = \frac{1}{e^{(h\omega_k/k_B T)} - 1} \quad (2.82)$$

แต่ถ้าเป็นกรณีที่โฟนอนถูกรบกวนจากสมดุลโดยเกรเดียนต์อุณหภูมิ ∇T และอยู่ภายใต้สภาวะคงที่ จะเขียนสมการของโบลต์ซมันน์เพื่อหาฟังก์ชันการกระจายโฟนอนจะได้

$$\frac{N_k - N_0}{\tau_k} = (\bar{v}_g \cdot \bar{\nabla} T) \frac{\partial N_0}{\partial T} \quad (2.83)$$

นำสมการที่ 2.83 ไปแทนในสมการ 2.81 จะได้

$$\mathbf{q} = - \sum_k \tau_k \hbar \omega |\bar{v}_g|^2 \frac{\partial N_0}{\partial T} \bar{\nabla} T \quad (2.84)$$

จากสมการที่ 2.84 นำไปเปรียบเทียบกับกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ในสมการที่ 2.11 จะได้ทำให้ค่าสภาพนำความร้อนจากโฟนอนคือ

$$\kappa_{ph} = \sum_k \tau_k \hbar \omega |\bar{v}_g|^2 \frac{\partial N_0}{\partial T} \quad (2.85)$$

ผลรวมในสมการที่ 2.85 สามารถแทนที่ได้ด้วยอินทิกรัล $\sum_k \rightarrow \int D_{ph}(k) dk$ โดยที่ $D_{ph}(k)$

คือความหนาแน่นของสถานะโฟนอน ณ สถานะ k จะได้เป็น

$$D_{ph}(k) dk = \frac{k^2}{2\pi^2} dk \quad (2.86)$$

ในอีกทางหนึ่งความหนาแน่นสถานะที่เป็นฟังก์ชันของเวกเตอร์คลื่นสามารถแปลงให้เป็นความหนาแน่นของสถานะในฟังก์ชันความถี่เชิงมุม ω โดยอาศัยแนวคิดของเดอบายว่าโฟนอนที่เกี่ยวข้องกับการนำความร้อนนั้น จะอยู่ในอะคูสติกรานซ์และการกระจายของโฟนอนมีความสัมพันธ์ในลักษณะ $\omega(k) = v_g k$ ได้ว่า

$$D_{ph}(\omega) d\omega = \frac{k^2}{2\pi^2} dk \quad (2.87)$$

ดังนั้นจึงเขียนผลรวมสมการที่ 2.87 ได้เป็น

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega^3 \tau_k(\omega) \frac{\partial N_0}{\partial T} d\omega \quad (2.88)$$

นำ N_0 ในสมการที่ 2.82 แทนในสมการที่ 2.88 จะได้

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_{\max}} \hbar \omega^3 \tau_k(\omega) \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{[e^{\hbar\omega/k_B T} - 1]^2} d\omega \quad (2.89)$$

ถ้ากำหนดให้ $x = \hbar\omega/k_B T$ และอุณหภูมิเดอบายตามสมการที่ 2.80 ซึ่งสัมพันธ์กับความถี่สูงสุดของโฟนอน (Phonon cut off frequency, ω_{\max}) แล้วจัดรูปสมการที่ 2.89 ใหม่จะได้ว่า

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D} \tau_k(x) \frac{x^4 e^x}{[e^x - 1]^2} dx \quad (2.90)$$

เมื่อ τ_k คือระยะเวลาอิสระเฉลี่ยรวม ในสมการที่ 2.90 ได้ถูกนำเสนอโดยเดอบาย-แคลลาเวย์ (Debye- Callaway) ซึ่งสามารถใช้อธิบายสภาพนำความร้อนโดยโฟนอนที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและเวลาอิสระเฉลี่ยได้

2.4 กลุ่มของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [32]

กลุ่มทางวัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้เช่นเดียวกับวัสดุทั่วไปคือ โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนทั้งนี้ในสารประกอบแต่ละชนิดก็ให้ประสิทธิภาพออกมาที่ไม่เหมือนกัน แต่สามารถแสดงภาพรวมได้ดังต่อไปนี้

2.5.1 โลหะ

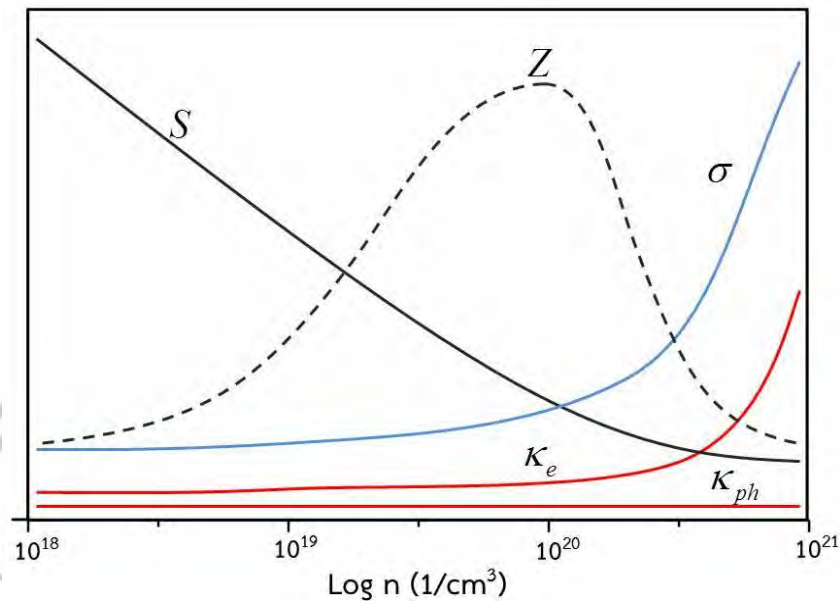
วัสดุในกลุ่มโลหะมีพาหะคืออิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) ที่มีสถานะสูงสุดใกล้กับระดับพลังงานเฟอร์มิ (E_f) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมาจับตัวรวมกันเป็นผลึกต่างก็จะให้อิเล็กตรอนอิสระออกมาที่ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งผลึก เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำกับอิเล็กตรอนก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่ง ได้ง่ายทำให้เกิดอิทธิพลต่อกระแส และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าต่ำที่อุณหภูมิ 300 K จะได้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริต (Z) เท่ากับ $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ซึ่งมีค่าน้อยมาก เช่นนั้นโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้งานด้านเทอร์โมอิเล็กทริก แต่ว่ามีโลหะผสม (Alloy) บางชนิดที่ให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี เช่น Bi_2Te_3 , PbTe , Mg_2Si , SnTe และ Mg_2Sn เป็นต้น

2.5.2 สารกึ่งตัวนำและฉนวน

สารกึ่งตัวนำและฉนวนมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงกว่าโลหะ เนื่องจากแถบวาเลนซ์และแถบนำอยู่ห่างกันทำให้ไม่ซ้อนทับกันจึงเกิดช่องแถบต้องห้ามพลังงาน (Forbidden gap) จึงทำให้ระดับพลังงานเฟอร์มิอยู่ในแถบต้องห้ามพลังงาน ดังนั้นค่าจำกัดของสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกจำกัดโดยค่าของแถบห้ามพลังงาน ในขณะที่ระดับพลังงานเฟอร์มิในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นใกล้กับกึ่งกลางของแถบต้องห้ามมีการกระจายตัวของพลังงานต่างๆต่อสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกิดจากพาหะประจุได้แก่พาหะประจุของอิเล็กตรอนและพาหะประจุของโฮลในแถบวาเลนซ์ ถ้ามีพาหะประจุทั้ง 2 เกิดมากขึ้นยิ่งส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงควรจะพบในวัสดุที่มีแถบต้องห้ามกว้างๆ เช่น วัสดุจำพวกฉนวนที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคประมาณ 1 mV/K หรือสูงกว่านั้น อย่างไรก็ตามสภาพการนำไฟฟ้าสำหรับฉนวนค่อนข้างต่ำ โดยปกติอยู่ในระดับ $10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ หรือต่ำกว่านั้น ทั้งหมดนี้สามารถพิจารณาได้จากตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.14 ซึ่งเป็นตารางเปรียบเทียบค่า Z สำหรับโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวนที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนที่ อุณหภูมิห้อง[32]

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	วัสดุ			หน่วย
	โลหะ	สารกึ่งตัวนำ	ฉนวน	
สัมประสิทธิ์ซีเบค (S)	≈ 5.0	≈ 200.0	$\approx 1.0 \times 10^3$	$\mu\text{V}/\text{K}$
สภาพนำไฟฟ้า (σ)	$\approx 10^6$	$\approx 10^5$	$\approx 10^{-12}$	$1/\Omega \cdot \text{m}$
สภาพนำความร้อน (κ)	$\approx 7.3 \times 10^6$	$\approx 4.4 \times 10$	$\approx 4.4 \times 10^{-6}$	$\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$
ฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริต (Z)	$\approx 2.0 \times 10^{-6}$	$\approx 2.0 \times 10^{-3}$	$\approx 5.0 \times 10^{-17}$	$1/\text{K}$

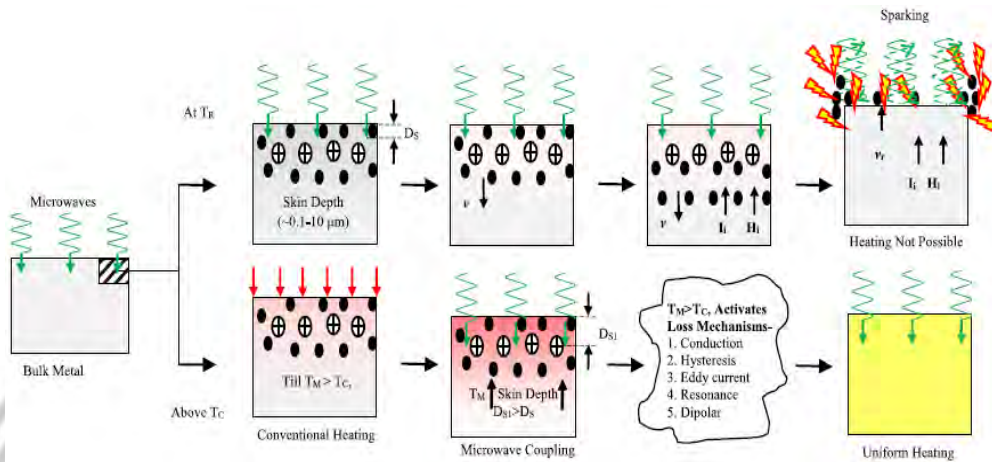


รูปที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของซีเบค (S) สภาพนำไฟฟ้า (σ) สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน (K_e) และโฟนอน (K_{ph}) ที่เป็นฟังก์ชันตามความหนาแน่นของพาหะประจุที่อุณหภูมิห้อง[32]

2.5 ไมโครเวฟ

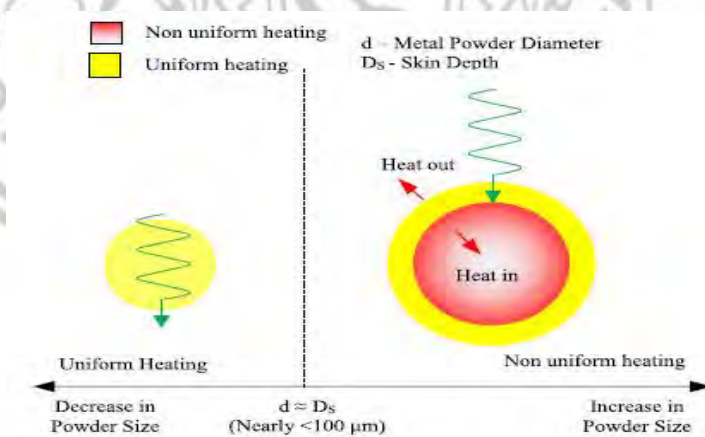
ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ามีความถี่ในช่วง 300 MHz ถึง 300 GHz แต่สำหรับใช้งานทางด้านอุตสาหกรรมหรืองานทางด้านวิทยาศาสตร์ จะนิยมใช้คลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟส่วนมากมักถูกนำไปใช้กับอาหาร เนื่องจากอาหารมีโมเลกุลของน้ำเป็นส่วนประกอบและทำอันตรกิริยากับคลื่นไมโครเวฟได้ดี การเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟและการเกิดความร้อนในวัสดุจะถูกอธิบายด้วยสมการคลื่นของแมกซ์เวลล์ (Maxwell's equation) อันตรกิริยาระหว่างคลื่นไมโครเวฟกับวัสดุแบ่งออกเป็น 3 แบบ คือ 1.การเคลื่อนที่ทะลุผ่าน (transparency) วัสดุเหล่านี้จะมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ต่ำ ทำให้คลื่นเคลื่อนที่ผ่านโดยไม่เกิดอันตรกิริยา 2. การไม่ยอมให้ผ่าน (opaqueness) ส่วนมากจะเป็นวัสดุตัวนำ คลื่นไมโครเวฟจะสะท้อนกลับที่ผิวของวัสดุ และ 3.การดูดกลืนคลื่น (absorption) วัสดุเหล่านี้จะมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูง คลื่นไมโครเวฟจะสูญเสียพลังงานให้กับวัสดุแล้วเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนซึ่งปริมาณพลังงานความร้อนจะขึ้นอยู่กับค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก กลไกการเกิดความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ จะเรียกว่า การให้ความร้อนแบบไดอิเล็กทริก (dielectric heating) โดยโมเลกุลมีขั้วของวัสดุจะถูกแรงกระทำจนเกิดการหมุนกลับไปกลับมาจากคลื่นไมโครเวฟ ผลจากแรงเสียดทานระหว่างโมเลกุลรอบๆ ทำให้เกิดความร้อนขึ้นภายในวัสดุ แต่สำหรับวัสดุที่มีการสูญเสียไดอิเล็กทริกต่ำ เช่น

โลหะ เซรามิก วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นต้น ลักษณะของคลื่นไมโครเวฟที่ทำอันตรกิริยา จะเป็นดังรูปที่ 2.15 พลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นภายในวัสดุจะมีค่าต่ำหรือเกิดการ sparking



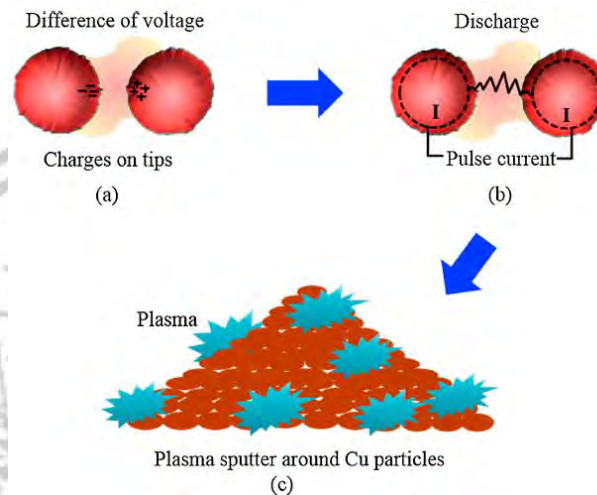
รูปที่ 2.15 แสดงอันตรกิริยาของคลื่นไมโครเวฟกับวัสดุโลหะ (bulk) [33]

ดังนั้นการให้ความร้อนแก่โลหะ เช่น การหลอมโลหะ ในโรงงานอุตสาหกรรม จำเป็นต้องมีวัสดุที่สามารถดูดคลื่นคลื่นไมโครเวฟได้ดีเป็นภาชนะใส่โลหะ การให้ความร้อนแบบนี้ไม่ต่างจากการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม แต่อัตราการให้ความร้อนเร็วสูงกว่า ในอันตรกิริยาที่คลื่นไมโครเวฟกระทำกับวัสดุโลหะนั้น จะมีค่า penetration depth ซึ่งเป็นค่าที่บอกถึงระยะการแทรกของคลื่นในเนื้อโลหะ โดยจะมี wave length ประมาณ 100 μm ทำให้การอธิบายปรากฏการณ์ของคลื่นไมโครเวฟกับวัสดุโลหะที่มีลักษณะเป็นผง (particle) จะอธิบายได้ดังรูปที่ 2.16 ซึ่งเป็นหนึ่งในหลักการว่าถ้า particle size $< 100 \mu\text{m}$ จะทำให้โลหะสามารถดูดคลื่นคลื่นไมโครเวฟได้



รูปที่ 2.16 อันตรกิริยาของคลื่นไมโครเวฟกับผงโลหะ [18]

และอีกปรากฏการณ์ที่สามารถเกิดขึ้นได้ในวัสดุผงโลหะ (powder metal) คือเกิดการ sparking กันระหว่างวัสดุ จึงทำให้เกิดความร้อนในวัสดุ ตามรูปที่ 2.17 โดยวิธีนี้จะเรียกว่า การให้ความร้อนแบบ Microwave direct heating คือการทำให้วัสดุเกิดความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟด้วยตัวเอง



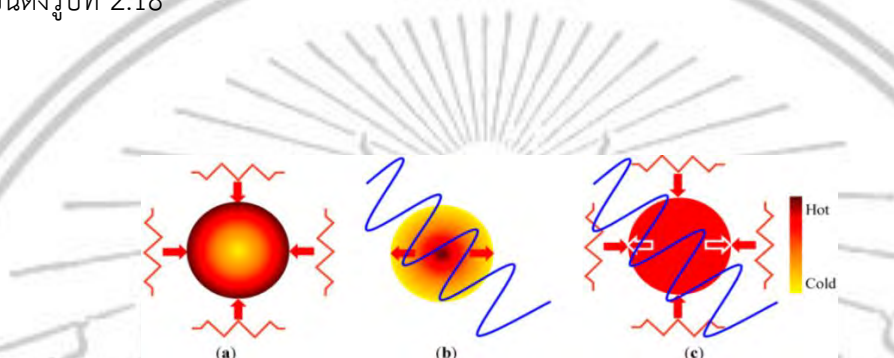
รูปที่ 2.17 ขั้นตอนการเกิด plasma sputter ในวัสดุผงโลหะ [34]

แต่ความร้อนที่เกิดขึ้นด้วยวิธี Microwave direct heating จะขึ้นอยู่กับวัสดุแต่ละชนิด ดังนั้นเพื่อที่จะให้ความร้อนกับวัสดุที่ไม่ดูดกลืนคลื่นหรือดูดกลืนคลื่นได้ไม่ดี วัสดุที่ดูดกลืนคลื่นได้ดีจะถูกใช้เป็น susceptors เพื่อเป็นแหล่งให้ความร้อนแก่วัสดุ ตัวอย่างของวัสดุที่ทำหน้าที่เป็น susceptors เช่น silicon carbide (SiC) เป็นต้น โดยวัสดุเหล่านี้จะมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกสูง ($\tan \delta$) ตามที่แสดงใน ตารางที่ 3

ตารางที่ 2.2 วัสดุที่สามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้ [35]

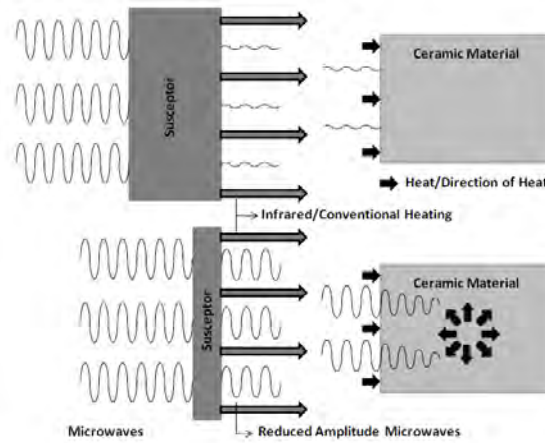
Microwave absorber		
Material	$\tan \delta_e$	d_p (cm)
SiC ^d	0.37	1.93
Water ^d	0.15	3
Carbon Black ^d (20 μm)	0.23	5.75
Graphite Powder ^d (20–80 μm)	0.36–0.67	1.34–2.09
Graphitized Carbon Powder (60–80 mesh) ^e	0.4–1	0.5–0.9
Activated Carbon ^f	0.31–0.9	0.7–3.43
Charcoal ^g	0.14–0.38	6–11
Carbon Fibers ^h	0.45–0.5	0.5–0.7
Carbon Nanotube ⁱ	1.11	0.2

โดยสามารถดูดกลืนคลื่นและเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน พลังงานความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่านไปยังวัสดุ ด้วยวิธี การแผ่รังสีความร้อน โดยผิววัสดุจะได้รับพลังงานความร้อนจากรังสีความร้อนที่เกิดขึ้นที่ susceptors ขณะที่จุดกึ่งกลางของวัสดุจะเกิดความร้อนเนื่องจากคลื่นไมโครเวฟ การเกิดความร้อนลักษณะนี้เรียกว่า การเกิดความร้อนแบบผสม (hybrid heating) โดยสามารถแสดงเป็นขั้นตอนดังรูปที่ 2.18



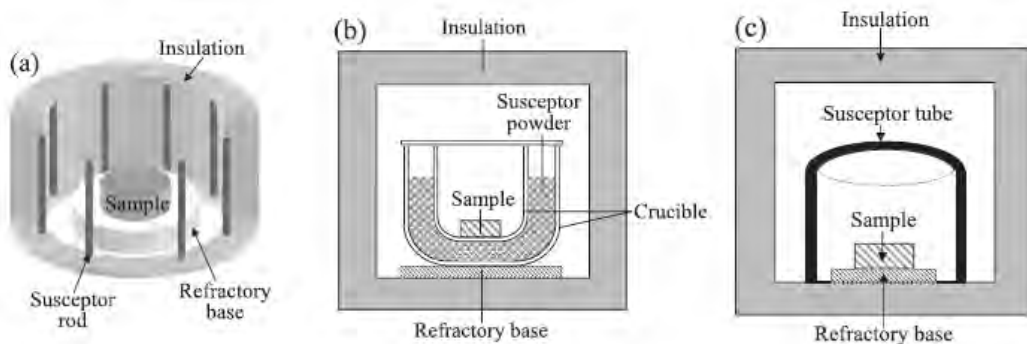
รูปที่ 2.18 การกระจายความร้อนในวัสดุ (a) การให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (b) การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ (c) การให้ความร้อนแบบผสม [35]

เนื่องจากการให้ความร้อนแบบไมโครเวฟเป็นแบบไม่สัมผัส พลังงานความร้อนจะเกิดขึ้นภายในวัสดุโดยไม่ต้องอาศัยการส่งผ่านความร้อนด้วยวิธี การนำความร้อนหรือการพาความร้อนทำให้มีข้อดีกว่าการให้ความร้อนแบบดั้งเดิม (Conventional heating) ที่พลังงานความร้อนจะถ่ายเทจากผิววัสดุเข้าไปด้านในด้วยการนำความร้อน ทำให้ความร้อนที่เกิดขึ้นมีลักษณะร้อนจากด้านนอกสู่ด้านใน อุณหภูมิที่ผิวจึงสูงกว่าด้านใน ดังแสดงในรูปที่ 13a ส่วนการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟโดยตรงความร้อนจะเกิดภายในของวัสดุจากการดูดกลืนพลังงานไมโครเวฟ อุณหภูมิด้านในจึงสูงกว่าบริเวณผิว ดังแสดงในรูปที่ 13b ทำให้พบว่าทั้ง 2 วิธีต่างก็ทำให้เกิดความไม่สมดุลทางความร้อน ในขณะเดียวกัน ถ้าให้ความร้อนแบบผสมจากทั้งสองวิธีพร้อมกันก็จะทำให้สมดุลทางความร้อนเกิดขึ้น ซึ่งอุณหภูมิด้านในและด้านนอกของวัสดุจะมีลักษณะสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 13c โดยเงื่อนไขของการเกิดการให้ความร้อนแบบผสมนั้น ตำแหน่งการวาง ขนาด ความกว้าง ของ susceptors และ วิธีการวางก็มีผลต่อการเกิดอันตรกิริยา ตามรูปที่ 2.19



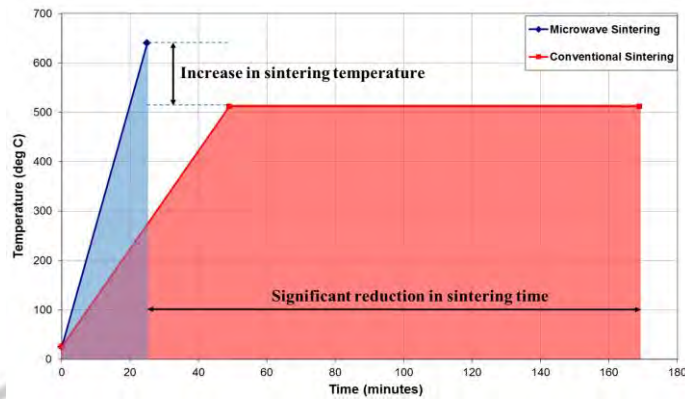
รูปที่ 2.19 ขนาดของ susceptors ส่งผลต่อการเกิดความร้อนแบบผสม [36]

โดยปรากฏการณ์นี้ จะขึ้นอยู่กับค่า penetration depth ของวัสดุ susceptors ว่าสามารถยอมให้คลื่นไมโครเวฟทะลุผ่านไปในระยะ penetration depth เท่าใดที่จะไม่ส่งผลต่อการลดทอนกำลังของคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุ susceptors และวิธีการจัดเรียง susceptors ในระบบเตาไมโครเวฟ จะมีด้วยกันหลายวิธี ยกตัวอย่างเช่น Rod-like , Powder, Tubular ดังแสดงในรูปที่ 2.20



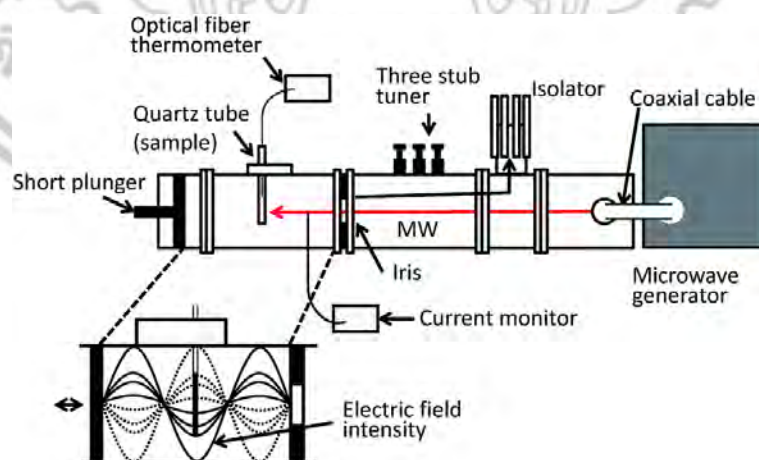
รูปที่ 2.20 แผนภาพแสดงการจัดวาง susceptors ในเตาไมโครเวฟ [36]

และจากรูปที่ 2.21 เป็นการเปรียบเทียบเวลาการให้ความร้อนด้วยวิธีแบบดั้งเดิมและการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟ จะพบว่าการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟจะมีอัตราการให้ความร้อนที่รวดเร็วทำให้เกิดความร้อนสูงกับวัสดุในช่วงเวลาสั้น เป็นผลให้ประหยัดค่าพลังงานไฟฟ้า อีกทั้งยังทำให้สมบัติเชิงกลและสมบัติเชิงกายภาพของวัสดุถูกทำให้ดีขึ้น นอกจากนี้ การให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟจัดเป็นเทคโนโลยีสะอาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม จึงเป็นเทคโนโลยีที่น่าสนใจและควรแก่การศึกษาวิจัย



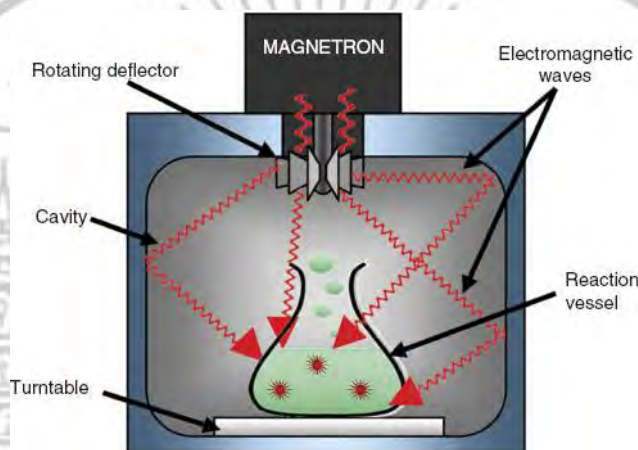
รูปที่ 2.21 การเปรียบเทียบข้อมูลการให้ความร้อนระหว่างการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมกับการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ [35]

โดยทั่วไปแล้วเตาเผาไมโครเวฟสามารถแบ่งตามลักษณะห้องคลื่นได้ 2 รูปแบบคือ ซิงเกิลโหมด (Single mode) และ มัลติโหมด (Multimode) เตาเผาแบบซิงเกิลโหมด ถูกออกแบบให้เกิดการเรโซแนนซ์ (Resonance) ของคลื่นภายในห้องคลื่นเพียงโหมดเดียว ซึ่งจะทำให้เกิดความเข้มของสนามไฟฟ้ามีค่าสูงสุด ลักษณะของเตาเผาแบบซิงเกิลโหมด แสดงในรูปที่ 2.22 วิธีนี้การปรับความเข้มของสนามไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการปรับความยาวของห้องคลื่นด้วย plunger ข้อดีของเตาเผาแบบซิงเกิลโหมด คือ สามารถทำให้เกิดความร้อนสูงมากกับวัสดุ แต่อย่างไรก็ตามก็มีข้อเสียหลายประการ คือการปรับเปลี่ยนที่ทำให้เกิดความเข้มสนามไฟฟ้าสูงสุดทำได้ยากลำบากและอุปกรณ์บางชนิดมีราคาแพง การเพิ่มกำลังของคลื่นไมโครเวฟสามารถทำได้วิธีเดียวคือ เปลี่ยนหัวแมกนีตรอนให้มีกำลังสูงขึ้น และการเผาสารหรือวัสดุในแต่ละครั้งจะได้ปริมาณน้อยเนื่องจากถูกจำกัดด้วยขนาดของห้องคลื่น



รูปที่ 2.22 เตาเผาแบบซิงเกิลโหมด [37]

สำหรับเตาเผาแบบมัลติโหมด จะมีขนาดห้องคลื่นใหญ่กว่าแบบซิงเกิลโหมด จำนวนโหมด จะเพิ่มขึ้นตามขนาดของห้องคลื่น [37] ในปัจจุบันเตาเผาแบบมัลติโหมด ถูกพัฒนาและสร้างให้มีรูปทรงหลายลักษณะและสามารถทำให้เกิดอุณหภูมิสูงมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส เนื่องจากเตาเผาไมโครเวฟซึ่งถูกพัฒนาขึ้นโดยบริษัทต่างประเทศมีราคาสูงมาก การใช้เตาเผาเพื่อสังเคราะห์สารด้วยคลื่นไมโครเวฟจึงมักใช้วิธีดัดแปลงตู้ไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz ที่มีใช้กันทั่วไปในครัวเรือน ดังรูปที่ 2.23



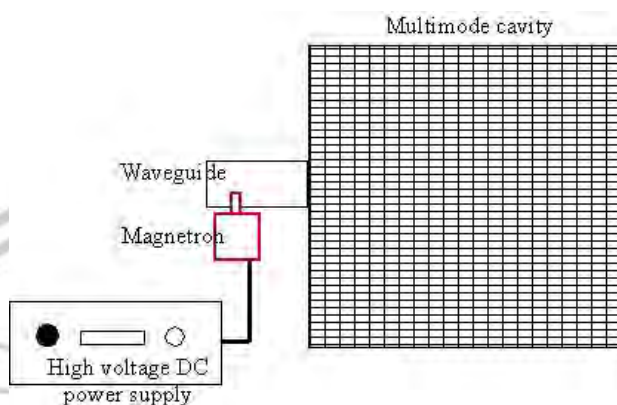
รูปที่ 2.23 เตาเผาแบบมัลติโหมด [37]

จากการค้นพบว่าคลื่นไมโครเวฟสามารถทำให้วัสดุเกิดความร้อนได้ นักวิจัยทางด้าน ฟิสิกส์ เคมี วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์ ก็พยายามคิดค้นเพื่อนำผลจากอันตรกิริยาระหว่างคลื่นไมโครเวฟกับวัสดุ มาใช้ประโยชน์ในงานหลายๆด้าน ซึ่งจะเห็นได้จากปัจจุบันมีการนำเทคโนโลยีไมโครเวฟมาใช้ตามบ้านเรือนมากขึ้น สำหรับในโรงงานอุตสาหกรรมเองก็มีการนำคลื่นไมโครเวฟมาใช้ประโยชน์เพื่อช่วยประหยัดเวลา ค่าใช้จ่าย และช่วยปรับปรุงกระบวนการผลิตให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น ถึงแม้เทคโนโลยีไมโครเวฟจะมีการใช้มานานแล้ว แต่กระบวนการวิจัยเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีด้านไมโครเวฟยังคงมีไม่มาก ซึ่งจะเห็นได้จากปริมาณการตีพิมพ์บทความวิชาการในวารสารวิจัยเพื่อเผยแพร่ความรู้ ทำให้ข้อมูลหรือความรู้ที่สำคัญยังคงถูกเก็บไว้ที่บริษัทผู้จดสิทธิบัตร แต่อย่างไรก็ตามยังมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาเครื่องต้นแบบที่ใช้ความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งสามารถนำเสนอได้ดังนี้

- งานวิจัยไมโครเวฟในประเทศไทย

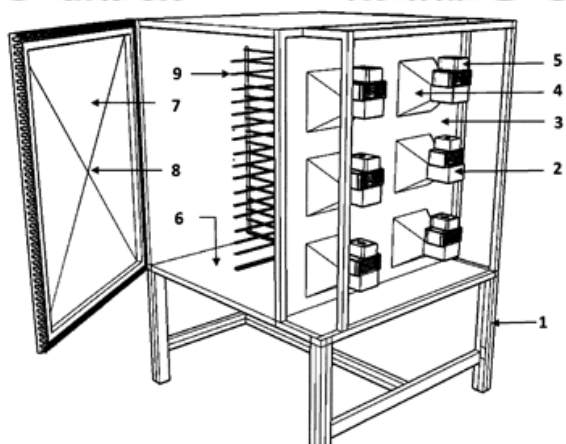
งานวิจัยของ Yuttapong et al.,2006 [38] ได้พัฒนาระบบการให้ความร้อนเพื่อการอบแห้งด้วยคลื่นไมโครเวฟ โดยการออกแบบตู้อบไมโครเวฟสำหรับทำปลาแห้งแทนการใช้แสงแดด โดย

ใช้แมกนีตรอนขนาด 800 วัตต์ 1 ตัว ที่ความถี่ 2.45 GHz ผลการวิจัยพบว่าเมื่อควบคุมกำลังคลื่นไมโครเวฟที่เหมาะสม สามารถผลิตปลาแห้งโดยใช้คลื่นไมโครเวฟได้



รูปที่ 2.24 แผนภาพแสดงเครื่องมือในงานวิจัย [39]

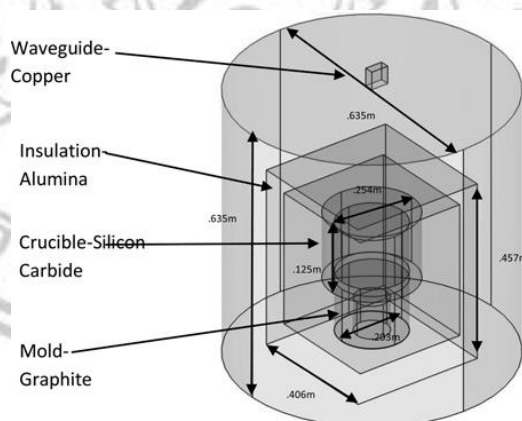
งานวิจัยของ ไพรวลัย เกิดทองมี และ หมุดต่อเล็บนิสอ ,(2555) [35] ได้ออกแบบเครื่องอบไมโครเวฟที่ใช้สำหรับการอบลูกเต๋อยโดยเฉพาะ ก่อนที่จะนำลูกเต๋อยไปแปรรูปทำเป็นขนมชนิดต่างๆ โดยได้ออกแบบตู้อบไมโครเวฟ ขนาด 85x85x100 ซม. ติดตั้งแมกนีตรอน 800 วัตต์ 6 ตัว ที่ความถี่ 24.5 GHz ในด้านเดียวกัน เพื่อเพิ่มกำลังของคลื่นไมโครเวฟและเพื่อให้เกิดการกระจายของคลื่นไมโครเวฟทั่วตู้อบ ผลการทดลองสามารถทำให้ลูกเต๋อยแห้งภายในเวลาไม่กี่ชั่วโมง ซึ่งเร็วกว่าการตากแดดมากซึ่งปกติจะต้องใช้เวลา 1-2 วัน จากงานวิจัยที่ยกตัวอย่างมาส่วนใหญ่งานวิจัยไมโครเวฟในประเทศจะนิยมใช้กับผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรหรือวัสดุที่เป็นอาหาร ซึ่งมีความสามารถในการดูดคลื่นไมโครเวฟได้ดีและไม่ต้องใช้อุณหภูมิสูงมาก แต่สำหรับงานวิจัยประเภทพัฒนาเป็นเตาเผาสำหรับหลอมหรือสังเคราะห์วัสดุที่อุณหภูมิสูงยังไม่ค่อยมีนัก



รูปที่ 2.25 อนุสิทธิบัตรเลขที่ 8004 เครื่องอบแห้งลูกเต๋อยสำหรับแปรรูปด้วยคลื่นไมโครเวฟ [36]

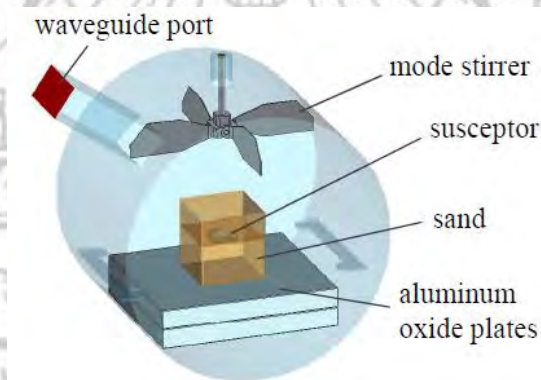
- งานวิจัยไมโครเวฟในต่างประเทศแบบซิงเกิลโหมด (Single mode)

งานวิจัยของ Warren et al.,2012 [38] ได้ศึกษาแบบจำลองของเตาเผาเพื่อให้ความร้อนกับวัสดุพวกโลหะ (metal) ที่อุณหภูมิสูงด้วยคลื่นไมโครเวฟ 2.8 กิโลวัตต์ ความถี่ 2.45 GHz เพื่อพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟที่ใช้หลอมโลหะในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งจะช่วยให้ประหยัดค่าใช้จ่ายที่ใช้ในโรงงานอุตสาหกรรม 3 พันล้านดอลลาร์ต่อปีในประเทศสหรัฐอเมริกา และวิธีการหลอมโลหะด้วยคลื่นไมโครเวฟยังเป็นวิธีที่ทำให้เกิดมลพิษทางอากาศน้อย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยในงานวิจัยนี้จะใช้วิธีจำลองผลด้วยโปรแกรม Comsol Multiphysics และเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง โดยแบบจำลองที่ใช้ในการจำลองจะประกอบไปด้วย 3 องค์ประกอบหลัก คือ ห้องคลื่นรูปทรงกระบอก (Cavity) ครุชิวเบล (Crucible) และฉนวนกันความร้อน (Insulator) เนื่องจากวัสดุโลหะมีค่าการนำไฟฟ้าสูง ไม่ดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟและสะท้อนคลื่น ดังนั้นการให้ความร้อนกับวัสดุโลหะจำเป็นต้องใช้ ครุชิวเบล (Crucible) ที่เป็นวัสดุที่สามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้ดี เพื่อเปลี่ยนพลังงานคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเป็นความร้อนและความร้อนนั้นจะถูกส่งต่อไปให้กับโลหะด้วยวิธีการนำความร้อน การพาความร้อน และการแผ่รังสี จากผลการจำลองพบว่า อุณหภูมิที่วัสดุโลหะได้รับจะสูงถึง 1269°C ภายในเวลา 80 นาที และจากผลการทดลองใช้เตาไมโครเวฟให้ความร้อนกับทองแดง พบว่าทองแดงจะหลอมเหลวเมื่ออุณหภูมิ 1084°C ในเวลาที่ใกล้เคียงกับผลการจำลอง สรุป การให้ความร้อนวัสดุโลหะไม่ใช่การให้ความร้อนโดยตรงด้วยคลื่นไมโครเวฟแต่เป็นการทำให้วัสดุที่เป็นสถานะสโโลหะร้อนแทนและการวิธีการส่งผ่านความร้อน ดังนั้นสิ่งสำคัญคือ Crucible ต้องมีการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ



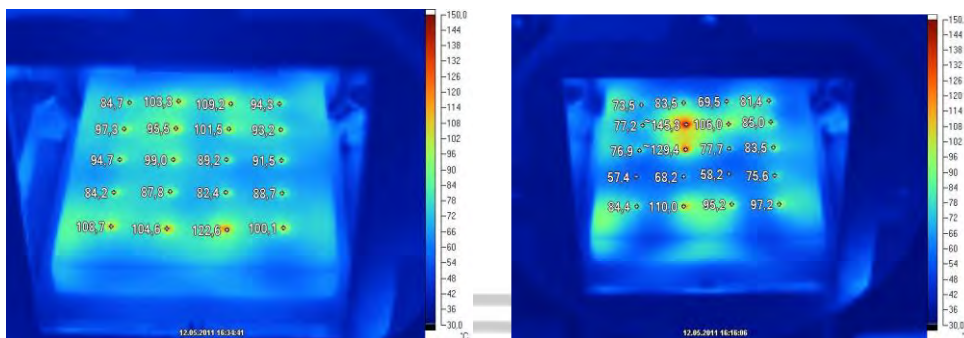
รูปที่ 2.26 แบบจำลองเตาเผาไมโครเวฟสำหรับวัสดุโลหะ [39]

งานวิจัยของ Wiedenmann et al., 2012 [40] ได้ศึกษาปัญหาของการกระจายตัวของคลื่นไมโครเวฟภายในเตาเผาไมโครเวฟสำหรับหล่อโลหะในโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งการกระจายตัวของคลื่นมีผลต่อการหลอมโลหะ เนื่องจากภายในห้องคลื่นจะมีความเข้มของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าไม่เท่ากันทุกตำแหน่ง วิธีการศึกษาจะใช้การจำลองด้วยโปรแกรม CST MICROWAVE STUDIO แล้วตรวจสอบผลการจำลองเปรียบเทียบกับผลการทดลอง ลักษณะของแบบจำลองจะประกอบด้วยห้องคลื่นรูปทรงกระบอก ติดตั้งแมกนีตรอน ขนาด 800 วัตต์ ความถี่ 2.45 GHz จำนวน 1 ตัว โดยวัสดุตัวอย่างจะถูวางที่จุดกึ่งกลางของห้องคลื่นและเพิ่มตัวรบกวนคลื่นเพิ่มเข้าไป ตามรูปที่ 2.27 เพื่อใช้ศึกษาผลการกระจายตัวของคลื่นไมโครเวฟ วัสดุที่ใช้เป็น Susceptor คือ SiC ซึ่งเป็นวัสดุที่ดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้ดีก่อนที่จะเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อนเพื่อให้กับวัสดุโลหะที่ต้องการจะหลอมเหลว



รูปที่ 2.27 แบบจำลองของเตาเผาไมโครเวฟ [41]

โดยวิธีการจำลองจะใช้วิธีการเปิดตัวรบกวนคลื่นและปิดตัวรบกวนคลื่น เพื่อดูผลการกระจายตัวของคลื่นไมโครเวฟในห้องคลื่น โดยพิจารณาที่ SiC ดังรูปที่ 2.28 โดยผลการทดลองเมื่อดูการกระจายตัวของคลื่นที่เกิดในห้องคลื่น ผลการทดลองพบว่าเมื่อมีการใช้ตัวรบกวนคลื่นจะทำให้การกระจายตัวของคลื่นสม่ำเสมอไม่เกิดจุดร้อน (Hot spots)

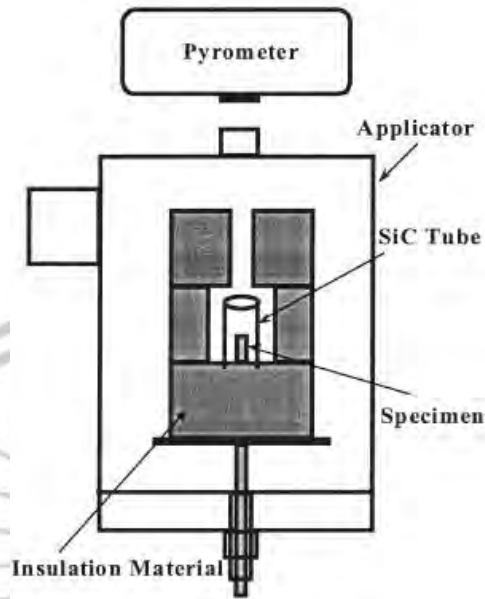


(ก)

(ข)

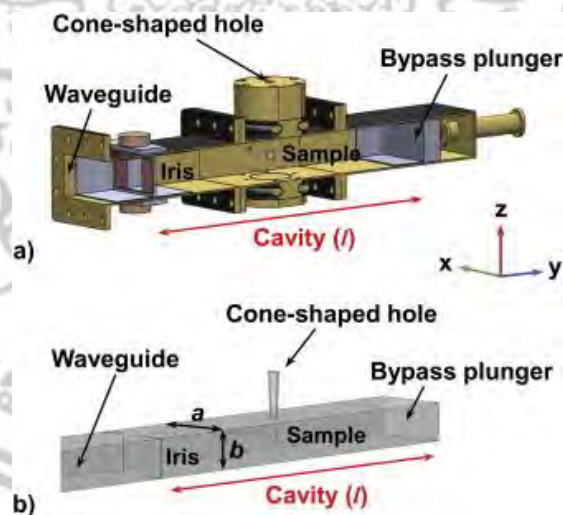
รูปที่ 2.28 ผลการจำลองด้วยโปรแกรม CST MICROWAVE STUDIO (ก) เปิดตัวรบกวนคลื่น (ข) ปิดตัวรบกวนคลื่น [41]

งานวิจัยของ Zhao et al., 2000 [42] ออกแบบเตาเผาไมโครเวฟอุณหภูมิสูงแบบเชิงกลไก โหมด ตามรูปที่ 2.29 สำหรับให้ความร้อนแบบผสม (Hybrid) กับวัสดุเซรามิก (Ceramic materials) ลักษณะของเตาจะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz สามารถปรับระดับกำลังของคลื่นไมโครเวฟได้ในช่วง 0-1000 วัตต์ ห้องคลื่นถูกออกแบบให้มีลักษณะเป็นรูปทรงกระบอกและควบคุมการทำงานด้วยคอมพิวเตอร์ ภายในห้องคลื่นจะประกอบด้วย ฉนวนความร้อน SiC และ สารตัวอย่าง โดย SiC จะทำให้เกิดการให้ความร้อนแบบผสม คือ ความร้อนที่เกิดจากคลื่นไมโครเวฟ และความร้อนจาก SiC ที่ดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแล้ว เปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน สำหรับการวัดอุณหภูมิจะใช้กล้องรังสีความร้อน (IR camera) จากผลการทดลองการเผาวัสดุ YZrO_2 , Ce-ZrO_2 , และ Al_2O_3 ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮบริดจ์ (Microwave hybrid) เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับ การเผาแบบดั้งเดิม (Conventional heat) การให้ความร้อนกับวัสดุด้วยวิธี Microwave hybrid ใช้ระยะเวลาสั้นกว่าถึง 3 เท่า



รูปที่ 2.29 เตาเผาไมโครเวฟอุณหภูมิสูงแบบซิงเกิลโหมดสำหรับให้ความร้อนแบบผสม (Hybrid)

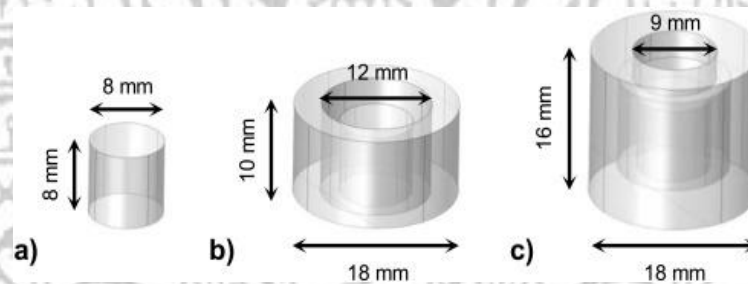
งานวิจัยของ Croquesel et al. 2015 [38] ได้พัฒนาเตาเผาไมโครเวฟแบบซิงเกิลโหมด ความถี่ 2.45 GHz สำหรับเผาวัสดุเซรามิก แบบอัตโนมัติโดยเตาเผาจะมีลักษณะเป็นห้องสี่เหลี่ยม ยาว ซึ่งมีพื้นที่หน้า $a=86.36$ มม., $b=43.18$ มม. ส่วนความยาว l และสามารถปรับขนาดของห้องคลื่นได้ ตามรูปที่ 2.30



รูปที่ 2.30 ลักษณะเตาเผาไมโครเวฟแบบซิงเกิลโหมด a) ภาพ 3 มิติของห้องคลื่นแบบซิงเกิล

โหมด b) แบบจำลองห้องคลื่นสำหรับการจำลองผล [39]

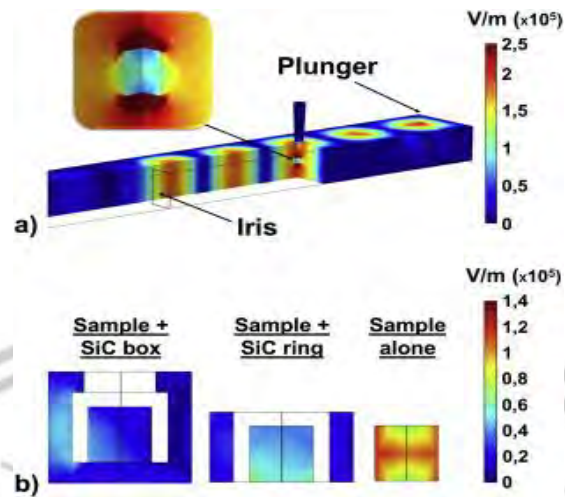
คลื่นไมโครเวฟจะเคลื่อนที่ผ่านท่อนำคลื่นและช่องไอริส (iris) ที่สามารถปรับขนาดความกว้างได้ ก่อนที่จะเข้าไปในห้องคลื่นแล้วชนกับผนังอีกด้านหนึ่งที่กั้นด้วย plunger ที่สามารถเลื่อนเข้าออกได้เพื่อปรับขนาดความยาวของห้องคลื่นและโหมดคลื่น โดยโหมดของคลื่นที่เกิดขึ้นภายในห้องคลื่น คือ TE_{10p} โดย p คือจำนวนของคลื่นที่สามารถเกิดขึ้นได้ในแนวความยาวของท่อ การออกแบบให้ห้องคลื่นสามารถปรับขนาดความยาวได้จะมีผลต่อการเกิดเรโซแนนซ์ (resonance) ซึ่งจะมีผลต่อความเข้มของสนามไฟฟ้าในห้องคลื่น โดยการเลื่อนการเข้าออกของ plunger จะเกิดขึ้นอัตโนมัติจากระบบควบคุม (Feedback control system) ทำให้สามารถควบคุมความเข้มของสนามไฟฟ้าภายในห้องคลื่นได้ซึ่งหมายถึงสามารถควบคุมอุณหภูมิที่เกิดภายในห้องคลื่นเช่นเดียวกัน ในการออกแบบเตาเผาจะใช้วิธีการจำลองผลด้วยโปรแกรม COMSOL Multiphysics โดยสร้างแบบจำลองของห้องคลื่นตามรูปที่ 2.30 และแบบจำลองของสารตัวอย่างและ SiC ตามรูปที่ 2.31



รูปที่ 2.31 แบบจำลอง a) สารตัวอย่าง b) สารตัวอย่างใน SiC ring c) สารตัวอย่างใน SiC box

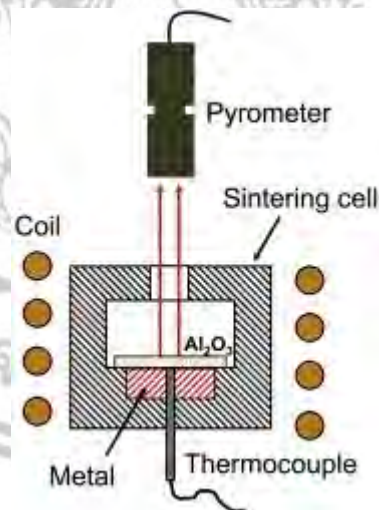
[39]

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาแบบจำลองของ SiC ที่มีผลต่อค่าความเข้มของสนามไฟฟ้าในห้องคลื่น โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ที่ความเข้มสนามไฟฟ้า (Electric field norm :V/m) ที่ 20000 V/m ทั้ง SiC ring และ SiC box ต้องใช้ Cavity length ต่างกัน ซึ่งจะยกตัวอย่างผลของการจำลองผลด้วยโปรแกรม COMSOL Multiphysics ตามรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 ผลการจำลองด้วยโปรแกรม COMSOL Multi-physics a) Electric field norm ในห้องคลื่น b) ภาพตัดขวางของแบบจำลอง [40]

จะเห็นว่าความเข้มของสนามไฟฟ้าในห้องคลื่นแต่ละจุดมีค่าแตกต่างกันเนื่องจาก amplitude ของคลื่น ในแต่ละตำแหน่งมีค่าไม่เท่ากัน ซึ่งเป็นเหตุผลในการสร้างแบบจำลองเพื่อหาตำแหน่งความเข้มของสนามไฟฟ้าสูงสุด และจากภาพตัดขวางแสดงถึงผลการจำลอง ในกรณีต่างๆ sample alone, sample + SiC ring, Sample + SiC box โดยผลการจำลองเป็นไปตามรูปที่ 2.32 สำหรับการวัดอุณหภูมิในการทดลองนี้ จะใช้กล้องรังสีความร้อน () และเทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple) โดยตำแหน่งการติดตั้ง แสดงตามรูปที่ 2.33



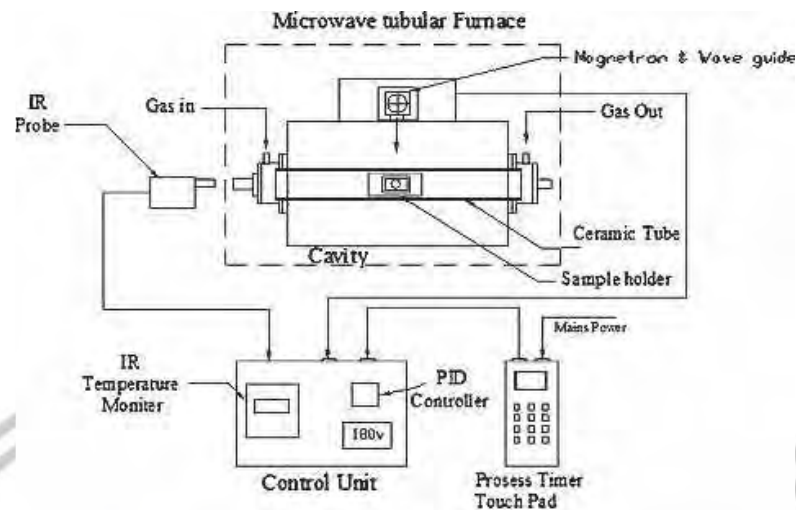
รูปที่ 2.33 การติดตั้งอุปกรณ์วัดอุณหภูมิ ในเตาเผาไมโครเวฟ [40]

จากงานวิจัยที่กล่าวมาส่วนใหญ่จะมีลักษณะของห้องคลื่นแบบซิงเกิลโหมด (Single mode) ซึ่งคลื่นจะมีเพียงหนึ่งโหมดเท่านั้นที่เกิดขึ้นในห้องคลื่นโดยความถี่ธรรมชาติของห้องคลื่นจะมีค่า

ใกล้เคียงกับความถี่ของแหล่งกำเนิดคลื่น ซึ่งมีข้อดีคือ สามารถกำหนดความเข้มของสนามไฟฟ้าได้คงที่ และมีความเข้มสูง แต่ข้อเสีย คือ ลักษณะของห้องคลื่นจะมีขนาดเล็ก ไม่สามารถเพิ่มกำลังของเตาเผาไมโครเวฟด้วยการเพิ่มหัวแมกนีตรอนได้ และปริมาณในการสังเคราะห์วัสดุมีปริมาณน้อย ดังนั้น ห้องคลื่นแบบมัลติโหมด (Multi-mode) ที่มีขนาดใหญ่กว่าห้องคลื่นแบบซิงเกิลโหมด โดยจำนวนโหมดจะเพิ่มขึ้นตามขนาดของห้องคลื่น ทำให้การกระจายตัวของสนามไฟฟ้าทั่วทั้งบริเวณห้องคลื่น แต่ทำให้ความเข้มของสนามไฟฟ้ามีค่าต่ำลง ห้องคลื่นแบบมัลติโหมดถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายในการให้ความร้อนกับวัสดุด้วยคลื่นไมโครเวฟ เช่น ไมโครเวฟครัวเรือน เป็นต้น

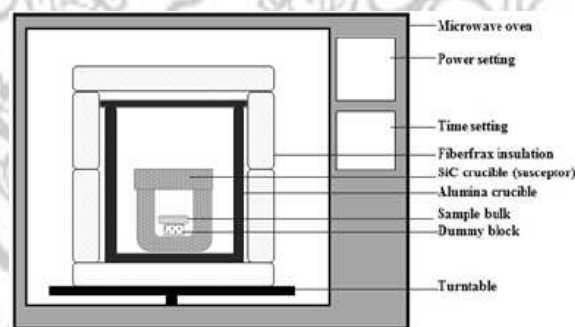
- งานวิจัยไมโครเวฟในต่างประเทศแบบมัลติโหมด (Multi-mode)

งานวิจัยของ Mishra et al., 2006 [41] สร้างแบบจำลองการให้ความร้อนด้วยคลื่นไมโครเวฟกับผงเหล็ก (Fe powder) เพื่อทำนายการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและเวลาขณะเผาเทียบกับผลการทดลอง โดยทำการเปลี่ยนขนาดของผงเหล็ก (particle size) ค่า emissivity โดยจำลองผลด้วยระเบียบวิธี Finite difference time domain (FDTD) แบบ 2D และเทียบกับผลการทดลอง (experiment result) โดยแบบจำลองของเตาเผาไมโครเวฟ แสดงดังรูปที่ 2.34 ส่วนประกอบของเตาไมโครเวฟ โดยมีห้องคลื่นขนาด $40 \times 62 \text{ cm}^2$ ใช้หัวแมกนีตรอน power 1100 วัตต์ ความถี่ 2.45 GHz เจาะรูเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.1 cm และยาว 67 cm ที่ผนังด้านข้างของห้องคลื่นเพื่อใส่ท่ออลูมินา (alumina) ที่ปิดปลายท่อทั้งสองข้างสนิทเหลือเพียงช่องสำหรับใส่ท่อแก๊สให้ไหลเข้าและออก โดยการเผาสารจะเกิดขึ้นในบรรยากาศของแก๊ส ไฮโดรเจน อุณหภูมิของสารวัดด้วยกล้องรังสีความร้อน จากผลการทดลองพบว่า Metal powder (particle size $< 100 \mu\text{m}$) เป็นวัสดุที่สามารถดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟได้ดีและเกิดความร้อนอุณหภูมิสูง ภายในระยะเวลาสั้นๆ แต่อุณหภูมิจะขึ้นอยู่กับขนาดและสมบัติของวัสดุ



รูปที่ 2.34 แบบของเตาเผาไมโครเวฟสำหรับสังเคราะห์วัสดุโลหะ [41]

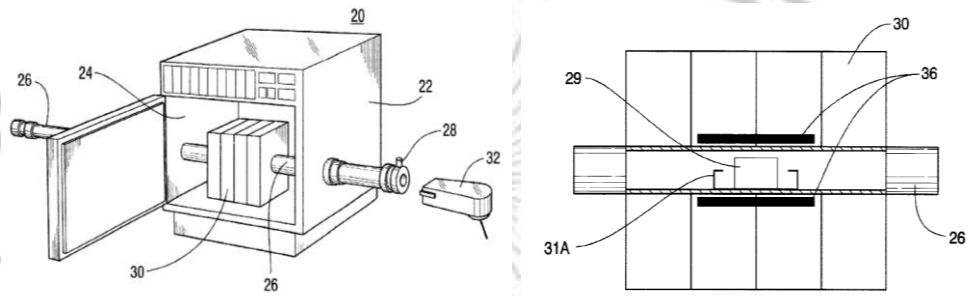
งานวิจัยของ Somidin et al., 2015 [42] ได้ประยุกต์เตาไมโครเวฟบ้านความถี่ 2.45 GHz ขนาดกำลัง 800 วัตต์ ยี่ห้อ SANYO (EM-S20882/V) สำหรับให้ความร้อนแบบผสมกับสารประกอบ $\text{Sn}_{0.7}\text{Cu}+1.0\text{wt}\%\text{Si}_3\text{N}_4$ โดยใช้ภาชนะใส่เป็นถ้วยอลูมินา (alumina crucible) และวางไว้ด้านในถ้วย SiC crucible อีกที แล้วหุ้มทั้งหมดด้วยฉนวนกันความร้อน (alumina-silicate refractory ceramic fibers) ตามรูปที่ 2.35 โดยปรับกำลังของคลื่นไมโครเวฟได้ 5 ระดับ คือ 136 วัตต์, 264 วัตต์, 440 วัตต์, 616 วัตต์, และ 800 วัตต์ วัดอุณหภูมิภายในเตาไมโครเวฟด้วยเทอร์โมคัปเปิล ชนิด K



รูปที่ 2.35 การติดตั้งอุปกรณ์ต่างๆในเตาไมโครเวฟ [42]

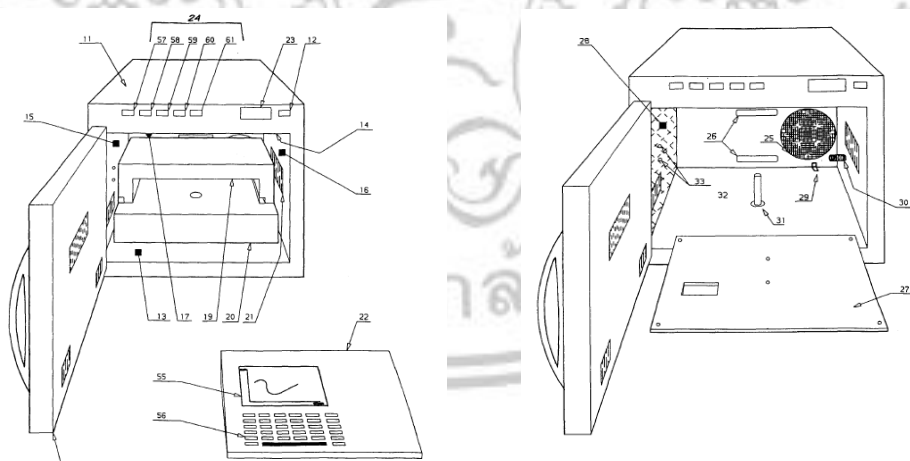
- สิทธิบัตรของงานวิจัยไมโครเวฟ

งานวิจัยของ Shalva et al.,2003 (Patent No: Us 6,512,216 B2) MICROWAVE PROCESSING USING HIGHLY MICROWAVE ABSORBING POWDERED เป็นการพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟ ขนาดกำลัง 2000 วัตต์ ที่ความถี่ 2.45 GHz เพื่อหลอมผงโลหะ โดยแสดงตามรูปที่ 2.36



รูปที่ 2.36 ลักษณะการออกแบบเตาเผาไมโครเวฟ [43]

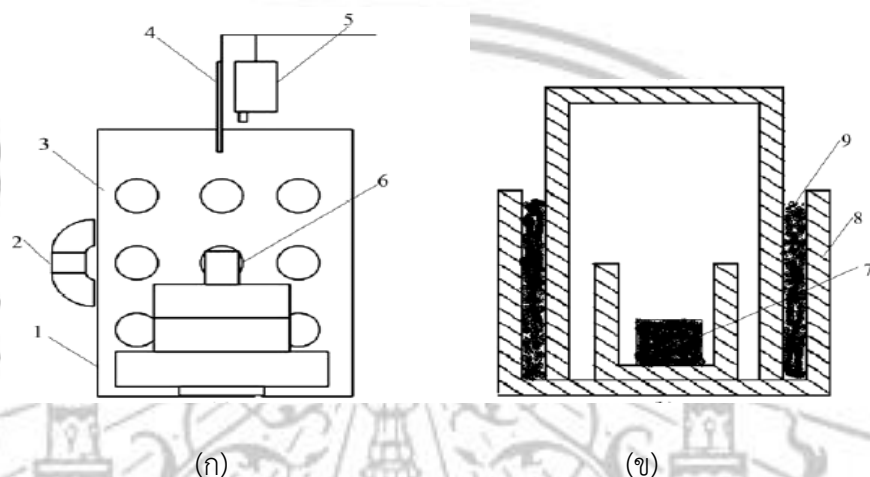
งานวิจัยของ Maschio, Antonio et al., D Young & Co, 1997. (Patent No: EP 0 892 586 A2) Microwave furnace for high temperature melting, decomposition or reduction to ash เป็นการจดสิทธิบัตรในส่วนของการออกแบบ อุปกรณ์ที่ใช้ โดยสามารถดูตามรูปที่ 2.37



รูปที่ 2.37 ลักษณะการออกแบบเตาเผาและอุปกรณ์ต่างของเตาเผาไมโครเวฟ [44]

- งานวิจัยของการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยคลื่นไมโครเวฟ 2.45 GHz

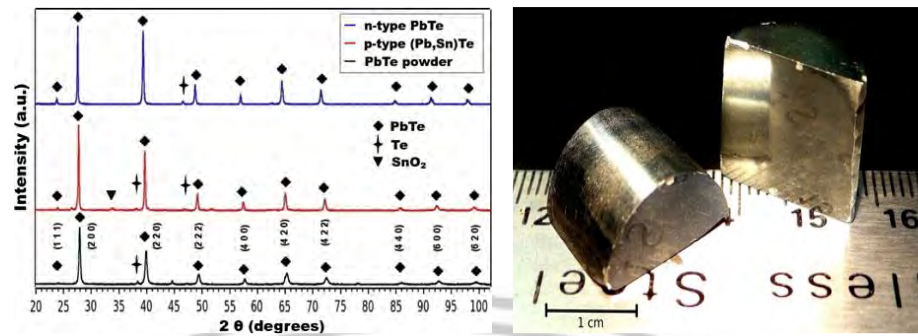
งานวิจัยของ Zhou & Bai., 2012 [45] ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สารประกอบ $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) solid solution ด้วยเตาเผาไมโครเวฟ โดยมีการเตรียมการทดลองดังรูปที่ 2.38



รูปที่ 2.38 แสดงแผนภาพระบบเตาเผาไมโครเวฟ (ก) เตาไมโครเวฟ (ข) ภาพขณะใส่สารตัวอย่าง [45]

ในการเตรียมการทดลองการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ด้วยคลื่นไมโครเวฟ ใช้แมกนีตรอน ขนาด 3.5 kW 1 ตัว ที่ความถี่ 2.45 GHz ทำอุณหภูมิได้ถึง 600 °C ใช้เวลา 40 นาที โดยเป็นการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธี Microwave direct heating จากการวิเคราะห์ด้วย x-ray diffraction (XRD) ยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์ได้วัสดุ $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ โดยมี phase ของ MgO ผสมอยู่ และจากการศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด มีค่า ZT ประมาณ 0.26 ที่ 500 K

งานวิจัยของ Arreguin-Zavala J et al., 2013 [46] ได้ศึกษาลักษณะโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ Bi_2Te_3 and PbTe-Based Alloys ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการให้ความร้อนด้วยวิธี Microwave sintering ซึ่งเป็นการนำ Bi_2Te_3 and PbTe-Based Alloys powder ที่ทำการ calcine ขึ้น phase แล้ว มาทำการ sintering ด้วยเตาเผาไมโครเวฟ ขนาดกำลัง 1.3 kW ที่ความถี่ 2.45 GHz โดยใช้อุณหภูมิ 873 K 20 นาที และทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลการทดลองเป็นตามรูปที่ 2.39



รูปที่ 2.39 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของ PbTe [46]

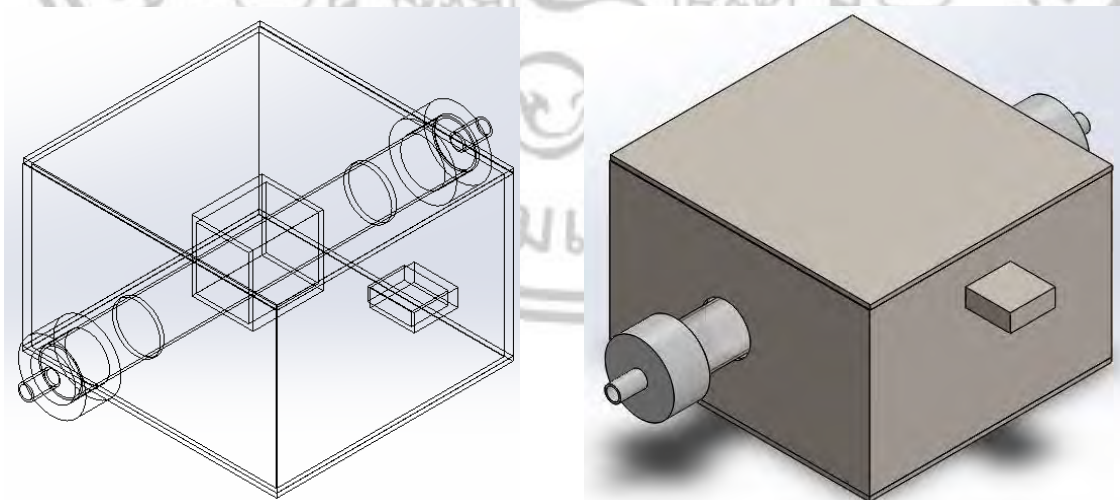
สำหรับ PbTe จากการศึกษาพบว่าเมื่อใช้เวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสม ความหนาแน่นของสารที่ได้จะมีค่าสูงประมาณ 95 % จากการวิเคราะห์ด้วย SEM เพื่อตรวจสอบโครงสร้างพบว่า PbTe มี Grain size ลดลง และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับ PbTe มีค่าสูงสุด ZT ประมาณ 0.42 ที่ 617 K

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 การจำลองการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟในเตาเผา

การศึกษาการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟ (Microwave propagation) เพื่อออกแบบและสร้างเตาเผาไมโครเวฟ ที่จะประกอบไปด้วย แหล่งกำเนิดคลื่น ท่อนำคลื่น ห้องคลื่น อุปกรณ์ป้องกันคลื่นรั่ว ท่อควอตซ์ ที่ปิดท่อ แผ่น SiC และวัสดุที่ต้องการให้ความร้อน จะมีกระบวนการศึกษาตามรูปที่ 3.1 โดยที่แบบจำลอง การกระจายตัวของคลื่นและอันตรกิริยาระหว่างคลื่นไมโครเวฟกับวัสดุในเตาเผาจะถูกแทนด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ (Mathematical Model) ที่เป็นชุดสมการของแมกซ์เวลล์ การเหนี่ยวนำซึ่งกันและกันระหว่างสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า ทำให้ได้สมการคลื่นของสนามทั้งสอง ซึ่งอยู่ในรูปของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย ที่ขึ้นกับเวลาและตำแหน่งใน 3 มิติ การแก้สมการคลื่นไมโครเวฟภายใต้เงื่อนไขของตัวกลางในการเคลื่อนที่ และเงื่อนไขขอบเขตของเตาเผาสามารถทำได้ 2 วิธีคือ ระเบียบวิธีเชิงวิเคราะห์ และระเบียบวิธีเชิงตัวเลข สำหรับงานวิจัยนี้ใช้ระเบียบวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ (Finite Element Method: FEM) ผ่านโปรแกรมสำเร็จรูป Comsol Multiphysics 5.3 ซึ่งเป็นโปรแกรมที่สะดวกในการใช้งาน สามารถกำหนดรูปร่างและชนิดของวัสดุได้อย่างอิสระ และมีประสิทธิภาพและความถูกต้องในการคำนวณสูง และสามารถแสดงผลการวิเคราะห์ได้หลากหลาย โดยความถูกต้องและความแม่นยำในการคำนวณจะขึ้นอยู่กับขนาดของ เอลิเมนต์ โดยในการจำลองเราจะเริ่มจากการ เขียนแบบ ด้วย CAD หรือ Solidworks



รูปที่ 3.1 แบบจำลองเตาเผาไมโครเวฟ และส่วนประกอบ

ขั้นตอนการจำลองผลด้วยโปรแกรม Comsol Multiphysics 5.3

1. การเลือกสมการคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งเป็นสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย (PDE) และเลือกวิธีการศึกษาแบบ Frequency Domain ซึ่งเป็นการกำหนดให้โปรแกรมคำนวณคำตอบของสมการ PDE สัมพันธ์กับความถี่ที่กำหนด

2. สร้างรูปร่างของแบบจำลองที่ต้องการศึกษา เป็นรูปร่างของแบบจำลอง เช่น ท่อนำคลื่น ห้องคลื่น เป็นต้น โดยรูปร่างต้องใกล้เคียงกับปัญหาจริงจำทำให้ผลการคำนวณมีความถูกต้อง โดยในโปรแกรม Comsol Multiphysics 5.3 จะมีเครื่องมือให้เลือกใช้หลายรูปแบบ นอกจากนี้ยังสามารถดึงไฟล์แบบจำลองที่วาดด้วยโปรแกรมอื่นเข้ามาใช้ในการจำลองได้ เช่น โปรแกรม CAD หรือ Solidworks

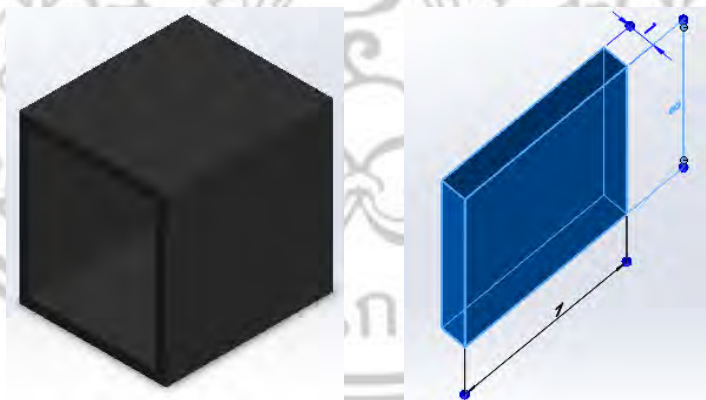
3. กำหนดสมบัติและเงื่อนไขขอบเขตให้กับวัสดุ คือการกำหนดค่าคงที่ต่างๆให้ตรงกับวัสดุที่เลือกใช้ (μ , ϵ , σ และ \mathcal{E} เป็นต้น)

4. การกำหนดขนาดเอลิเมนต์ เป็นการแบ่งแบบจำลองออกเป็นชิ้นย่อยเล็กๆ เรียกว่าเอลิเมนต์ โดยแต่ละเอลิเมนต์เชื่อมโยงกันจนเกิดเป็นโครงข่าย Mesh

5. การแก้ปัญหาเพื่อหาคำตอบตัวแปรที่ยังไม่รู้ค่า ในขั้นตอนนี้จะเป็นขั้นตอนการหาคำตอบตัวแปรที่ไม่รู้ค่า ด้วยระเบียบวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์

6. คำตอบของปัญหาคลื่นไมโครเวฟก็คือ ค่าของสนามไฟฟ้า ซึ่งจะถูกนำไปวิเคราะห์ผลเพื่อใช้ในการออกแบบจริงต่อไป

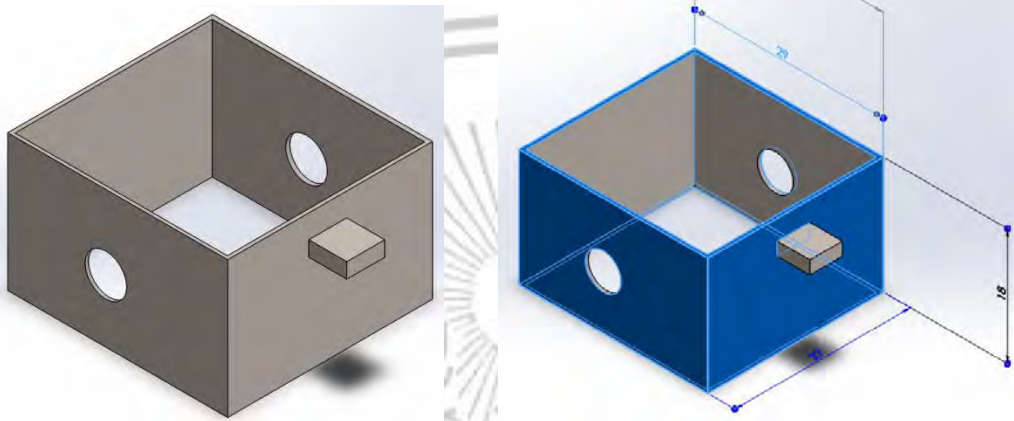
ในการจำลองนี้เราจะศึกษาและหาเงื่อนไขที่ดีที่สุด ในการสร้างเตาเผาไมโครเวฟ โดยแยกส่วน ได้ดังนี้



รูปที่ 3.2 ซิลิกอนคาร์ไบด์ SiC แบบแผ่น 4 แผ่น ขนาด 7x8x1 cm



รูปที่ 3.3 ท่อควอทซ์ ขนาด 5x50 cm และที่ปิดท่อ

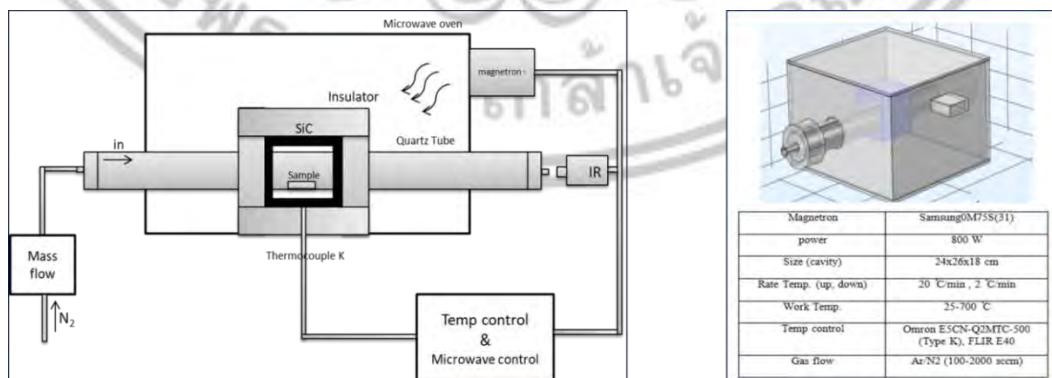


รูปที่ 3.4 ห้องคลิ่น ขนาด 30x26x18

การจำลองนี้เพื่อศึกษาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสร้างเตาเผาไมโครเวฟ เช่น การหาตำแหน่งของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความเข้มสูงสุดและสร้างความเข้าใจการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในห้องคลิ่น โดยการแก้อนุพันธ์ และอีกหนึ่งอย่างคือการหาขนาดที่เหมาะสมของ SiC สำหรับการเปลี่ยนคลื่นไมโครเวฟเป็นความร้อน

3.2 การสร้างและประกอบเตาเผาไมโครเวฟ

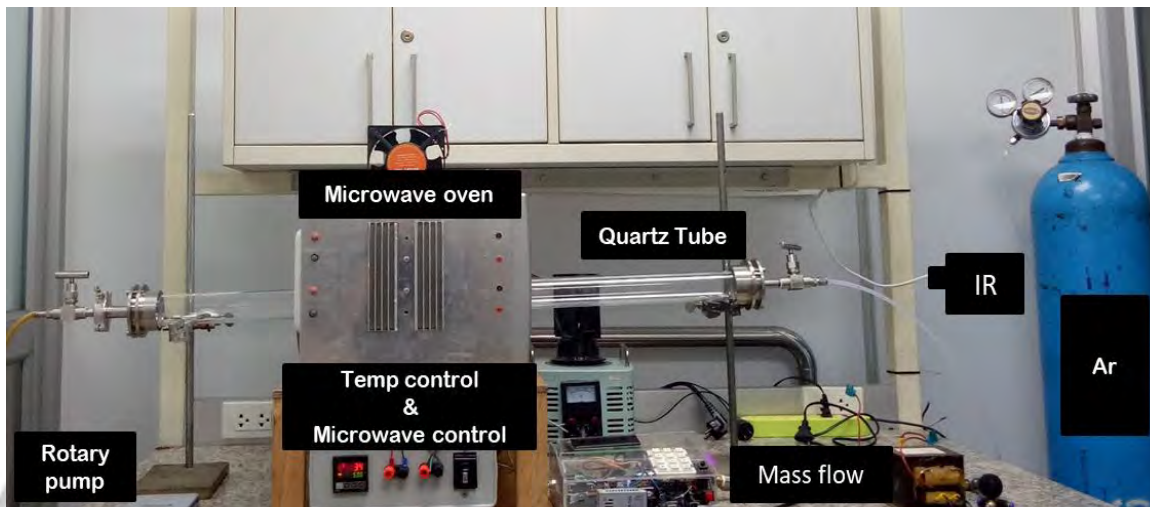
หลังจากที่ได้ทำการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แล้ว เราจะมาทำการสร้างและพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟ โดยจะใช้ความรู้และความเข้าใจจากการจำลอง มาทำการวาดหลักการทำงานโดยรวมของเตาดังนี้



รูปที่ 3.5 หลักการทำงานโดยรวมของเตาเผาไมโครเวฟ

และนี่คือเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

SnTe



รูปที่ 3.6เตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ

3.3 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe ด้วยวิธี Microwave synthesis method

3.3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- Tin powder: Sn (-235 mesh, reagent grade, 98%) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- Tellurium powder: Te (-325 mesh, reagent grade, 99.99%) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- Bismuth powder: Bi (-325 mesh, reagent grade, 99.99%) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- น้ำกลั่นและน้ำปราศจากไอออน (Deionize water)
- เอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 เปอร์เซ็นต์
- แก๊สอาร์กอน (Ar) ความบริสุทธิ์ 99.99%

3.3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- ภาชนะสำหรับเผาสาร (Crucible) ได้แก่ ถ้วยอะลูมินาปริมาตร 50 mL และ 200 mL กระบะอะลูมินาขนาด กว้าง×ยาว×สูง : 35.0×6.5×2.0 cm³
- เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น Pioneer ผลิตโดยบริษัท OHAUS
- กล้องตรวจจับความร้อนอินฟราเรด รุ่น E-40 บริษัท เทอร์โมสแกน ประเทศไทย
- ปิ๊มสุญญากาศรุ่น E2M28-21 ผลิตโดยบริษัท Edwards ประเทศอังกฤษ
- ท่อควอตซ์ทนอุณหภูมิสูงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm
- แท่งอัดไฮดรอลิกขนาด 15 ตัน ผลิตโดยบริษัท KC HYDRAURIC ประเทศไทย
- บล็อกสำหรับอัดและขึ้นรูปสาร ได้แก่ แบบรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1.0 cm
- ครกชนิด agate

3.3.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe จากสารตั้งต้น Sn, Te

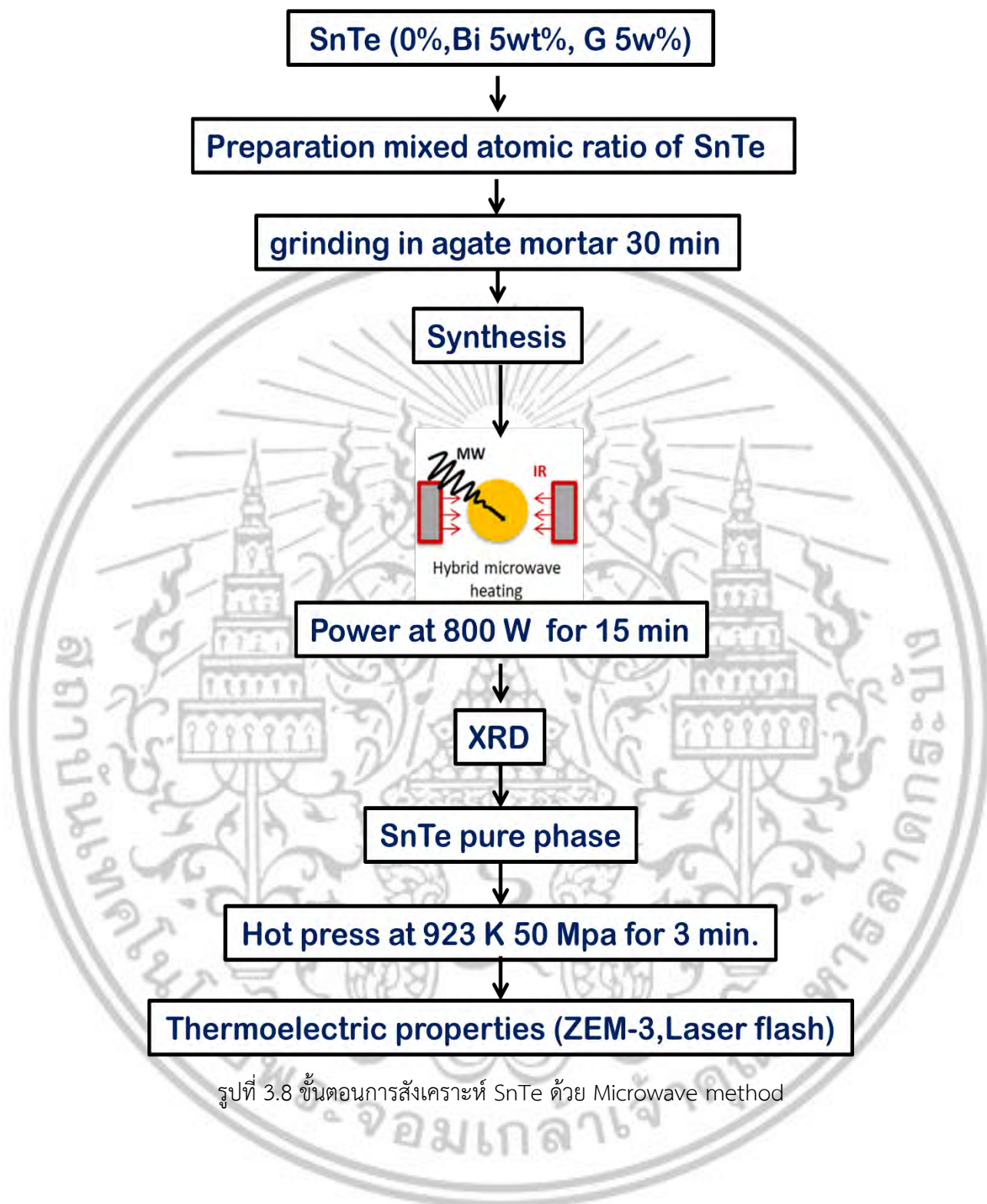
กระบวนการเตรียมและสังเคราะห์เพื่อให้เกิด SnTe นั้น เริ่มแรกต้องเตรียมสารตั้งต้น Sn บริสุทธิ์ 98% กับ Te บริสุทธิ์ 99.99% ทำการผสมตามสัดส่วนโมล (Stoichiometric ratio) ในครก อากาศตามสมการเคมีต่อไปนี้



เมื่อผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วก็นำมาอัดขึ้นรูปในบล็อกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm ที่แรงอัด 1,000 kPa เป็นเวลา 10 นาทีจะได้เม็ดสารดังรูปที่ 3.7 เม็ดสารที่ได้จะถูกนำไปเผาแคลไซน์ในเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในบรรยากาศอาร์กอนที่มีอัตราการไหล 1 L/min ดังรูปที่ 3.8 ตามลำดับ



รูปที่ 3.7 เม็ดสารตั้งต้น Sn+Te ที่ผ่านการผสมและอัดแล้ว



รูปที่ 3.8 ขั้นตอนการสังเคราะห์ SnTe ด้วย Microwave method

3.4 เทคนิคการตรวจสอบที่เกี่ยวข้อง

3.4.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction: XRD)

เทคนิคการตรวจสอบทางผลึกวิทยา (Crystallography) ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือที่เรียกโดยย่อว่า “XRD” เพื่อที่จะบอกลักษณะทางโครงสร้างทางผลึกและเป็นตัวบ่งชี้คุณลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดโดยเทียบกับค่ามาตรฐาน เทคนิคนี้จึงถือได้ว่าเป็นการตรวจสอบหลักในงานวิจัยครั้งนี้ เพื่อยืนยันผลหลังจากการสังเคราะห์ว่าเป็นไปตามที่คาดหวังหรือไม่ ในการตรวจสอบครั้งนี้ได้ใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer) รุ่น XRD-6100 ของบริษัท SHIMADZU ดังรูปที่ 3.9 ภายใต้เงื่อนไขการทดสอบที่จะสแกนมุม $2\theta = 10 - 80$ องศา เพิ่มมุมครั้งละ 0.02 องศา/วินาที

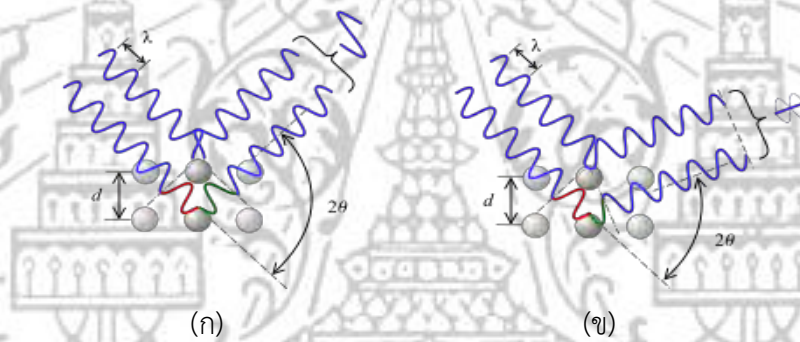


รูปที่ 3.9 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น XRD-6100 ของบริษัท SHIMADZU [47]

3.4.1.1 หลักการของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.1 – 100 Å และมีความถี่ในช่วง $10^{16} - 10^{22}$ Hz ค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1895 โดย Wilhelm Conrad Röntgen นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ที่พบรังสีนี้โดยบังเอิญขณะศึกษากระแสผ่านก๊าซในหลอดรังสีแคโทด ทั้งนี้คุณสมบัติของรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (Plan) ของอะตอมในผลึก เมื่อเกิดการตกกระทบกับอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวกันเป็นระเบียบในทิศทางทำมุมที่เหมาะสม จะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ขึ้น ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดจะมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอะตอมและยังสามารถนำมาคำนวณย้อนกลับสำหรับใช้จำลองภาพการจัดเรียงอะตอมใน 3 มิติได้อีกด้วย

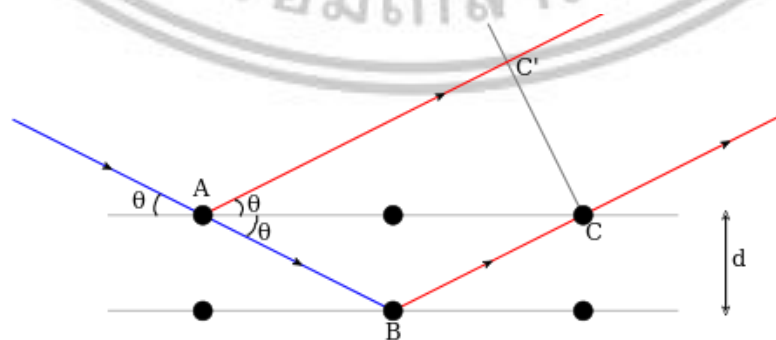
การที่เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนขึ้นนั้น สามารถอธิบายปรากฏการณ์การที่เกิดขึ้นด้วยทฤษฎีทางคลื่นคือ เมื่อยิงรังสีเอกซ์ที่มีทิศทางเดียวไปตกกระทบทำมุมกับอะตอมในผลึก จะทำให้เกิดแรงกระทำต่ออิเล็กตรอนอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าของคลื่น ดังนั้นกลุ่มของอิเล็กตรอนจะสั่นตามจังหวะความถี่ของคลื่นรังสีเอกซ์ และจะแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาตามจังหวะการสั่นของอิเล็กตรอน โดยรังสีที่แผ่ออกมามีความยาวคลื่นหรือความถี่เท่ากับความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ เสมือนกับอะตอมเป็นแหล่งกำเนิดคลื่น ถ้าหากพิจารณาจะพบว่าคลื่นที่แผ่ออกมานั้นมีผลต่างของทางเดิน (Path difference) ของรังสีเอกซ์ตามเส้นสีเขียวและสีแดงตามรูปที่ 3.10 ถ้าคลื่นรังสีเอกซ์ที่ยิงเข้ามาแล้วทำมุมเหมาะสมกับระนาบอะตอมจะทำให้เกิดการเสริมกัน และในกรณีที่ยิงเข้ามาแล้วทำมุมไม่เหมาะสมกับระนาบอะตอมจะทำให้เกิดการหักล้างกัน ดังรูปที่ 3.10(ก) และ 3.10(ข) ตามลำดับ



รูปที่ 3.10 แสดงผลต่างทางเดิน (Path difference) ของรังสีเอกซ์ที่

(ก) เสริมกัน และ (ข) หักล้างกัน

ในปี 1913 William Lawrence Bragg ได้อธิบายรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจากรังสีเอกซ์ ส่งผลให้ได้รับรางวัลโนเบลร่วมกับ William Henry Bragg (บิดา) ในปี 1915 ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้ตามรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 แสดงไดอะแกรมผลต่างทางเดิน (Path difference) ของรังสีเอกซ์ [53]

จากรูปที่ 3.11 เมื่อเส้นสีน้ำเงินแทนด้วยรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบและสะท้อนออกไปเมื่อชนกับอะตอมที่อยู่คนละระนาบห่างกันเป็นระยะ d ตามเส้นสีแดงทั้งสอง ทำให้มีผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์เป็น

$$(AB + BC) - (AC') \quad (3.2)$$

คลื่นสะท้อนรังสีเอกซ์ทั้งสองจะต้องมีเฟสตรงกันหรือเสริมสร้างกัน โดยมีเงื่อนไขว่าผลต่างทางเดินแสงจะต้องมีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบคือ

$$(AB + BC) - (AC') = n\lambda \quad (3.3)$$

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของ AB BC และ AC ได้คือ

$$AB = BC = d / \sin \theta \quad \text{และ} \quad AC = 2d / \tan \theta \quad (3.4)$$

เมื่อพิจารณาเส้นทางของ AC' จะได้ว่า

$$AC' = AC \cdot \cos \theta \quad (3.5)$$

นำ AC ในสมการที่ 3.4 แทนลงในสมการที่ 3.5 จะได้เป็น

$$AC' = \left(\frac{2d}{\sin \theta} \right) \cos^2 \theta \quad (3.6)$$

นำสมการที่ 3.4 ในส่วนของ AB และ BC และสมการที่ 3.6 แทนลงไปในสมการที่ 3.5 จะได้เป็น

$$\left(\frac{2d}{\sin \theta} \right) - \left(\frac{2d}{\sin \theta} \right) \cos^2 \theta = \frac{2d}{\sin \theta} (1 - \cos^2 \theta) = n\lambda \quad (3.7)$$

ในการพิสูจน์ผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์ที่กล่าวมา เป็นการแสดงให้เห็นระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมใน 2 มิติเท่านั้น แต่ในความเป็นจริงอะตอมจัดเรียงตัวกันใน 3 มิติและในแต่ละโครงสร้างมีหลากหลายระนาบที่แตกต่างกัน ซึ่งจะต้องระบุระนาบเหล่านี้ด้วยดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices) เขียนได้เป็น (hkl) โดยที่ h k และ l เป็นเลขจำนวนเต็มส่วนกลับของจุดตัดของระนาบที่ตัดแกน x y และ z หรือแกนเวกเตอร์หนึ่งหน่วยของทั้งสามตามลำดับ ตัวอย่างเช่นถ้ามีจุดตัด (1,∞,∞) (∞,1,∞) และ (∞,∞,1) จะมีดัชนีมิลเลอร์เป็น (100) (010) และ (001) แสดงได้ดังรูปที่ 3.13(ก) 3.13(ข) และ 3.13(ค) ตามลำดับ

เมื่อจัดรูปสมการที่ 3.7 ให้อยู่ในรูปอย่างง่าย และต้องพิจารณาระยะห่างระหว่างระนาบใน 3 มิติที่ระบุด้วยดัชนีมิลเลอร์จะเขียนได้เป็น d_{hkl} จะเป็นไปตามความสัมพันธ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) คือ

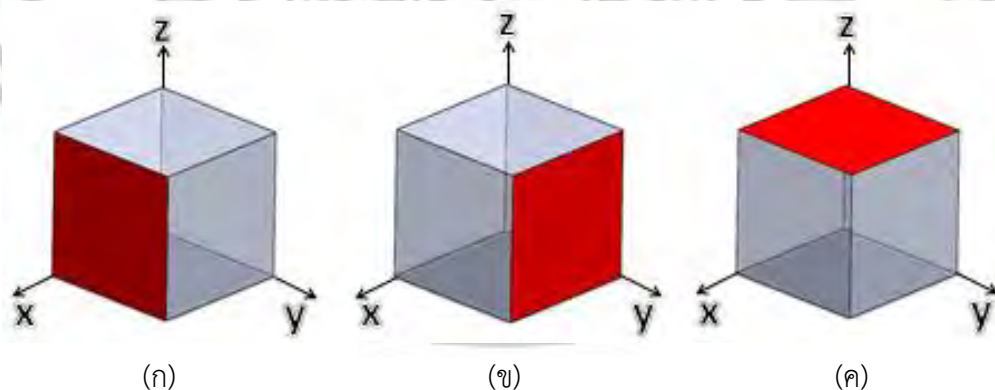
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.8)$$

เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ หน่วย อังสตรอม (Å)

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ซึ่งจะเท่ากับ มุมตกกระทบ หน่วย องศา (Degree)

n คือ ลำดับการเลี้ยวเบน โดยที่เป็นจำนวนเต็มบวกตั้งแต่ 1, 2, 3, ...

λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ หน่วย อังสตรอม (Å)



รูปที่ 3.12 แสดงระนาบผลึกในโครงผลึกแบบลูกบาศก์ (ก) ระนาบ (100) (ข) ระนาบ (010) และ (ค) ระนาบ (001)

สำหรับการหาค่าคงที่ของโครงผลึก (Lattice constant) ของ SnTe ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Face – Centered Cubic (FCC) ตามลำดับ สามารถคำนวณหาจากสูตรระยะห่างระหว่างระนาบสำหรับผลึกในระบบลูกบาศก์ (cubic system) ซึ่งมีค่าคงที่โครงผลึก $a=b=c$ จะได้ความสัมพันธ์คือ

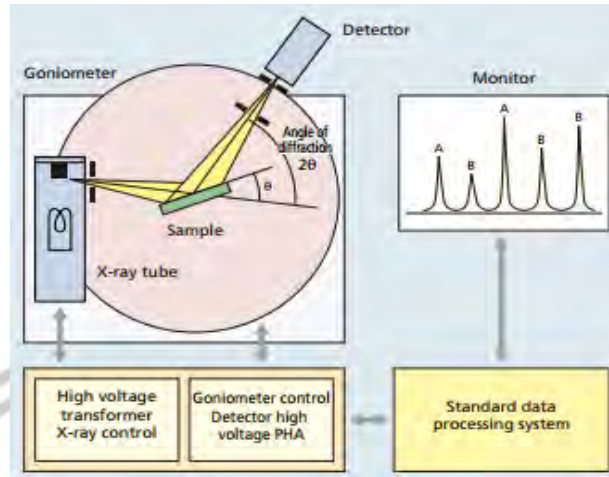
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.9)$$

เมื่อ a คือ ค่าคงที่โครงผลึก หน่วย อังสตรอม (\AA)

h, k และ l คือ ดัชนีมิลเลอร์ หน่วย ไม่มี

3.4.1.2 ส่วนประกอบของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (XRD) และการวิเคราะห์ผลรูปแบบการเลี้ยวเบน

องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง XRD ที่ใช้ในงานวิจัยมี 3 ส่วนคือ 1) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยว (X-ray tube) ชนิด $Cu K_{\alpha 1}$ ที่มีความยาวคลื่น $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ 2) แท่งวางสารตัวอย่างที่สามารถเลื่อนปรับมุม (2θ) ได้ 3) ตัวตรวจรับค่าความเข้มรังสีเอกซ์ (Detector) ที่สะท้อนมาจากสารตัวอย่างในค่ามุมต่างๆ เพื่อไปประมวลผลยังจอมอนิเตอร์ (Monitor) ให้เห็นเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น แล้วเทียบกับค่ามาตรฐาน (Standard data) ที่นักวิทยาศาสตร์ได้รวบรวมข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบต่างๆสำหรับเป็นฐานข้อมูลโดยองค์กรที่ชื่อว่า JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction) ทำให้ทราบถึงชนิดของสารตัวอย่างที่ทำการตรวจสอบ นอกจากนี้ยังมีอุปกรณ์สำหรับสนับสนุนการทำงานได้แก่ หม้อแปลงที่ให้ศักย์ไฟฟ้าสูง (High voltage transformer) สำหรับจ่ายให้หลอดรังสีเอกซ์ ระบบควบคุมการวัดมุม (Goniometer control) สำหรับแท่งวางสารตัวอย่าง ทั้งหมดนี้แสดงได้ดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 แสดงองค์ประกอบและการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์

นอกจากนี้แล้วผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่รายงานมายังสามารถบอกถึงการชนิดของการจัดเรียงตัวของโครงสร้างอะตอมได้อีกด้วย โดยพิจารณาเงื่อนไขจากดัชนีมิลเลอร์ แสดงตัวอย่างของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ได้ตามตารางที่ 3.1

โครงสร้างผลึกในระบบลูกบาศก์จากเงื่อนไขดัชนีมิลเลอร์

โครงสร้างผลึก (Crystal structure)	เกิดการสะท้อน (Allowed reflections)	ไม่เกิดการสะท้อน (Forbidden reflections)
Simple cubic	ทุกๆ h, k, l	ไม่มี
Body-centered cubic	$h+k+l =$ เป็นเลขคู่	$h+k+l =$ เป็นเลขคี่
Face-centered cubic	h, k, l เป็นเลขคู่ หรือเลขคี่ทั้งหมด	h, k, l ตัวใดตัวหนึ่งห้าม เป็นเลขคู่และเลขคี่
Diamond face-centered cubic	h, k, l เป็นคี่ทั้งหมด หรือ เป็นเลขคู่โดยที่ $h+k+l = 4n$	h, k, l ตัวใดตัวหนึ่งห้ามเป็นเลขคู่ และเลขคี่ หรือเป็นเลขคู่โดยที่ $h+k+l \neq 4n$

3.4.2 เทคนิคการวัดค่าไดแมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริต (Dimensionless Figure of Merit: zT) [48]

สำหรับตรวจสอบค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่อง ZT-meter รุ่น LTZ ของบริษัท Linseis แสดงได้ดังรูปที่ 3.14 ตามลำดับ



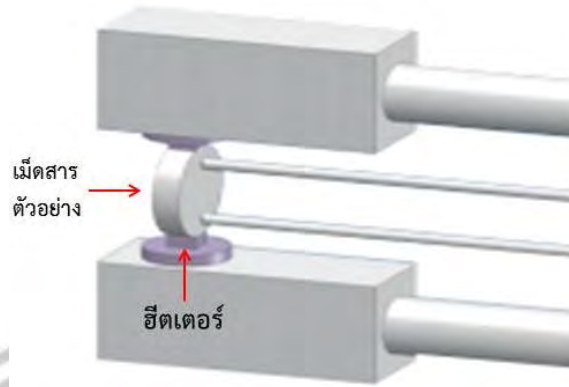
รูปที่ 3.14 เครื่องวัดค่า ZT รุ่น LTZ-meter ของบริษัท Linseis

3.4.2.1 หลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพความต้านทานไฟฟ้า

สารตัวอย่างถูกวางในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบน (Upper block) และบล็อกด้านล่าง (Lower block) ที่บล็อกด้านล่างได้ทำการติดตั้งฮีตเตอร์ (Heater) สำหรับจ่ายความร้อนเพื่อให้เกิดเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.15 สำหรับการกำหนดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะทำการวัดผลต่างอุณหภูมิและแรงเคลื่อนไฟฟ้าเหนี่ยวนำจากความร้อน dE (ความต่างศักย์) ทั้งหมดสามารถแสดงได้ตามสมการต่อไปนี้

$$S = \frac{-dV_{th}}{dT} \quad (3.10)$$

เมื่อ dV_{th} คือความต่างศักย์เนื่องจากความร้อน และ dT คือผลต่างอุณหภูมิ



รูปที่ 3.15 แสดงการจัดวางเม็ตสารตัวอย่างสำหรับวัดค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

ในขณะที่ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้น ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าก็ถูกวัดไปพร้อมๆกันด้วย โดยมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่เข้าไปในเม็ตสารตัวอย่างจะทำให้เกิดค่าความต่างศักย์ตกคร่อมขึ้น ระหว่างเม็ตสารตัวอย่าง ทั้งนี้จะทำการหักค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากความร้อนออก สามารถแสดงการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าได้ตามสมการต่อไปนี้

$$R = \frac{dV - dE}{I} \quad (3.11)$$

เมื่อ R คือความต้านทานทางไฟฟ้า dV คือความต่างศักย์ตกคร่อม dE คือแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากความร้อน และ I คือกระแสไฟฟ้า จากสมการที่ 3.11 สามารถคำนวณสภาพความต้านทานไฟฟ้าได้คือ

$$\rho = R \cdot \frac{A}{d} \quad (3.12)$$

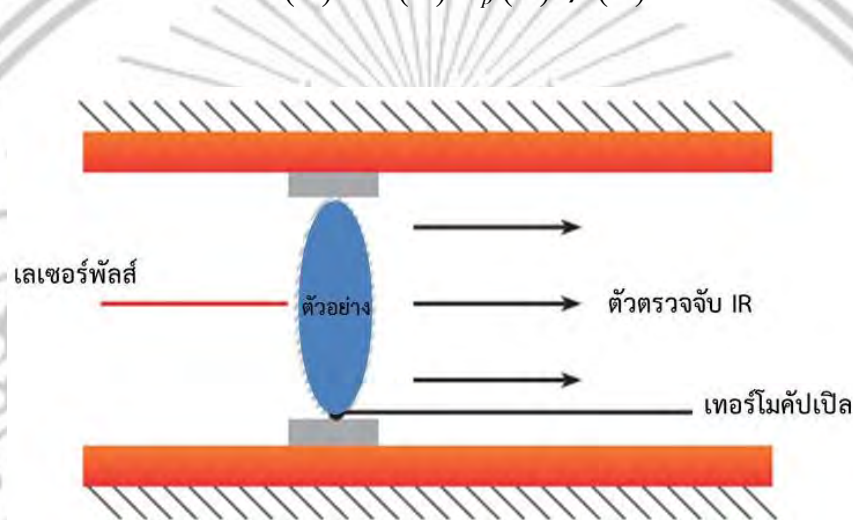
เมื่อ ρ คือสภาพความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ A คือพื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง และ d คือระยะของเทอร์โมคัปเปิล

3.4.2.2 หลักการวัดค่าสภาพนำความร้อน

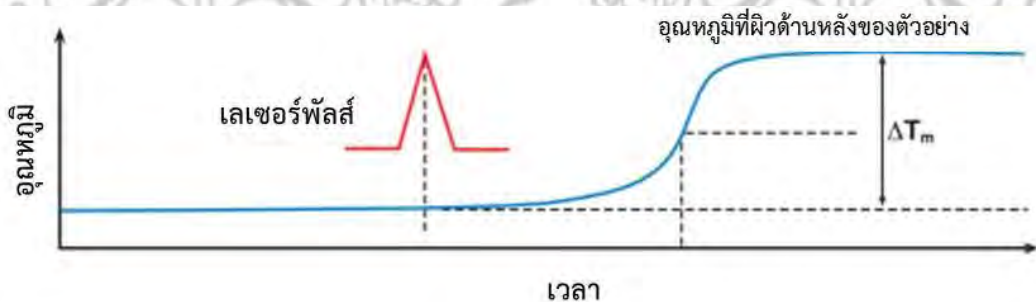
เม็ตสารตัวอย่างถูกจัดวางให้อยู่ในตำแหน่งแห่งวางในภายในเตาที่ได้กำหนดอุณหภูมิไว้แน่นอน ณ อุณหภูมิที่ได้กำหนดไว้สารตัวอย่างจะมีการแผ่รังสีออกมาขณะถูกยิงด้วยพัลส์ (Pulse) หรือ ซีนอนแฟลช (Xenon flash) พลังงานจากพัลส์เป็นผลทำให้อุณหภูมิที่ผิวสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นที่ผิวด้านหลังของสารตัวอย่างจะถูกวัดด้วยตัวตรวจจับรังสีอินฟราเรด (IR)

ความเร็วสูงดังรูปที่ 3.16 ค่าการแพร่ทางความร้อน (Thermal diffusivity : α) และค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat : c_p) จะถูกคำนวณจากข้อมูลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเปรียบเทียบกับเวลา ดังรูปที่ 3.17 เมื่อได้ผลการคำนวณทั้งสองเป็นที่เรียบร้อยแล้วก็ทำการตรวจสอบค่าความหนาแน่น (Density : ρ) ของสารตัวอย่าง ซึ่งจะสามารถคำนวณค่าสภาพนำความร้อนได้ตามสมการต่อไปนี้

$$\kappa(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T) \quad (3.13)$$



รูปที่ 3.17 หลักการและองค์ประกอบสำหรับวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.18 แสดงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของตัวอย่างกับเวลาถูกยิงด้วยเลเซอร์พัลส์

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

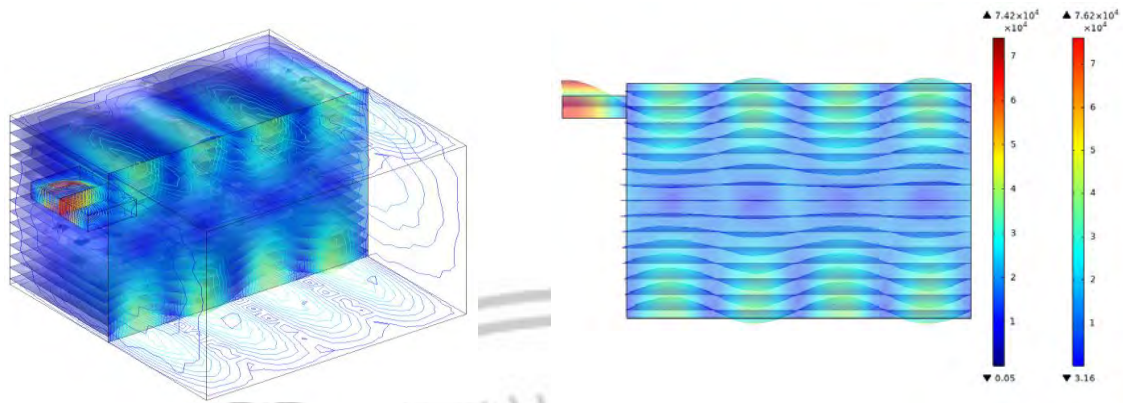
ในบทที่ 4 เป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลของการศึกษาและสร้างแบบจำลองการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟ ขนาดของห้องคลื่นที่เหมาะสม ลักษณะการสะท้อนและดูดกลืนของคลื่นไมโครเวฟ การออกแบบและสร้างเครื่องมือ และผลของการสังเคราะห์สารประกอบ SnTe , $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ $\text{SnTe}+\text{G}$ โดยมีหัวข้อในการนำเสนอ ดังนี้

- 4.1 การเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟในเตาเผาและการสร้างเครื่องมือ
- 4.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)
 - 4.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)
 - 4.2.2 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)
 - 4.2.3 X-ray absorption spectroscopy (XAS)
- 4.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties)
 - 4.3.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)
 - 4.3.2 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)
 - 4.3.3 แฟกเตอร์กำลังไฟฟ้า (Power factor)
- 4.4 สภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity)
- 4.5 Dimensionless figure of merit: ZT

โดยหัวข้อทั้งหมดสามารถแสดงรายละเอียดได้ตามหัวข้อข้างต้นดังต่อไปนี้

4.1 ผลการศึกษาการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟในเตาเผา

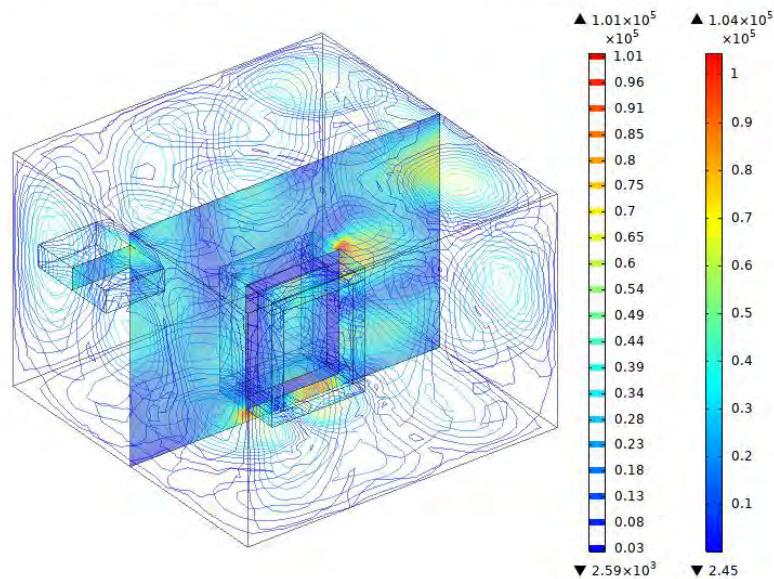
การศึกษากการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟ (Microwave propagation) เพื่อออกแบบและสร้างเตาเผาไมโครเวฟ ที่จะประกอบไปด้วย แหล่งกำเนิดคลื่น ท่อนำคลื่น ห้องคลื่น อุปกรณ์ป้องกันคลื่นรั่ว ท่อควอตซ์ ที่ปิดท่อ แผ่น SiC และวัสดุที่ต้องการให้ความร้อน จากการศึกษาคลื่นไมโครเวฟที่ความถี่ 2.45 GHz พบว่าลักษณะการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟในห้องคลื่นมีลักษณะดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 ลักษณะการเคลื่อนที่ของคลื่นไมโครเวฟในห้องคลื่น

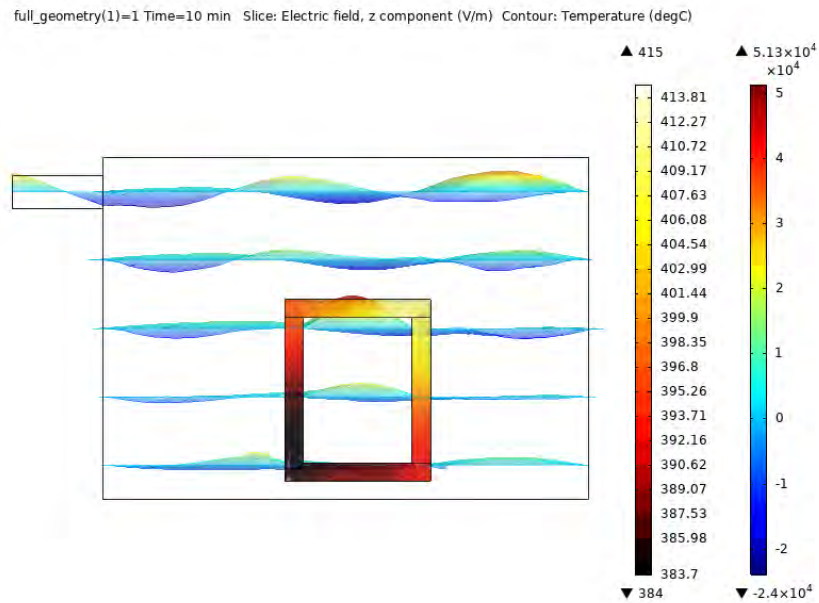
ทำให้ทราบว่าคลื่นไมโครเวฟความถี่ 2.45 GHz นั้นมีความยาวคลื่นอยู่ประมาณ 12.4 เซนติเมตร เนื่องจากขนาดของห้องคลื่นมีขนาด 30x26x18 เซนติเมตร ทำให้พบว่าลักษณะการสะท้อนของคลื่นไมโครเวฟในห้องคลื่นมีอยู่ 2 ความยาวคลื่น และจะมีจุดที่ความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าสูงที่สุด ซึ่งเป็นเงื่อนไขในการวางตำแหน่งของ SiC ที่เหมาะสมสำหรับการออกแบบเตาเผา โดยเมื่อเราเลือกตำแหน่งในการวาง SiC ได้แล้วจะเป็นดังรูปที่ 4.2

full_geometry(1)=1 Time=15 min Multislice: Electric field norm (V/m) Contour: Electric field norm (V/m)



รูปที่ 4.2 การวาง SiC ภายในห้องคลื่น

จะพบว่าเมื่อเรานำ SiC ไว้ในห้องคลื่น ลักษณะของการสะท้อนและดูดกลืนของคลื่นจะเปลี่ยนไป อีกทั้งค่าความเข้มข้นของสนามไฟฟ้าภายในห้องคลื่นนั้นก็มีค่าลดลง เนื่องจากจาก SiC นั้นได้ทำการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟ แล้วแปลงเป็นความร้อน ตามรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 การนำ SiC วางไว้ในห้องคลื่นและการดูดกลืนคลื่นไมโครเวฟแปลงเป็นความร้อน
 จากผลการศึกษาข้างต้นทำให้มีความเข้าใจในระบบการทำงานของคลื่นไมโครเวฟและการประยุกต์ใช้
 ประโยชน์ เพื่อที่จะสามารถสร้างเครื่องมือ



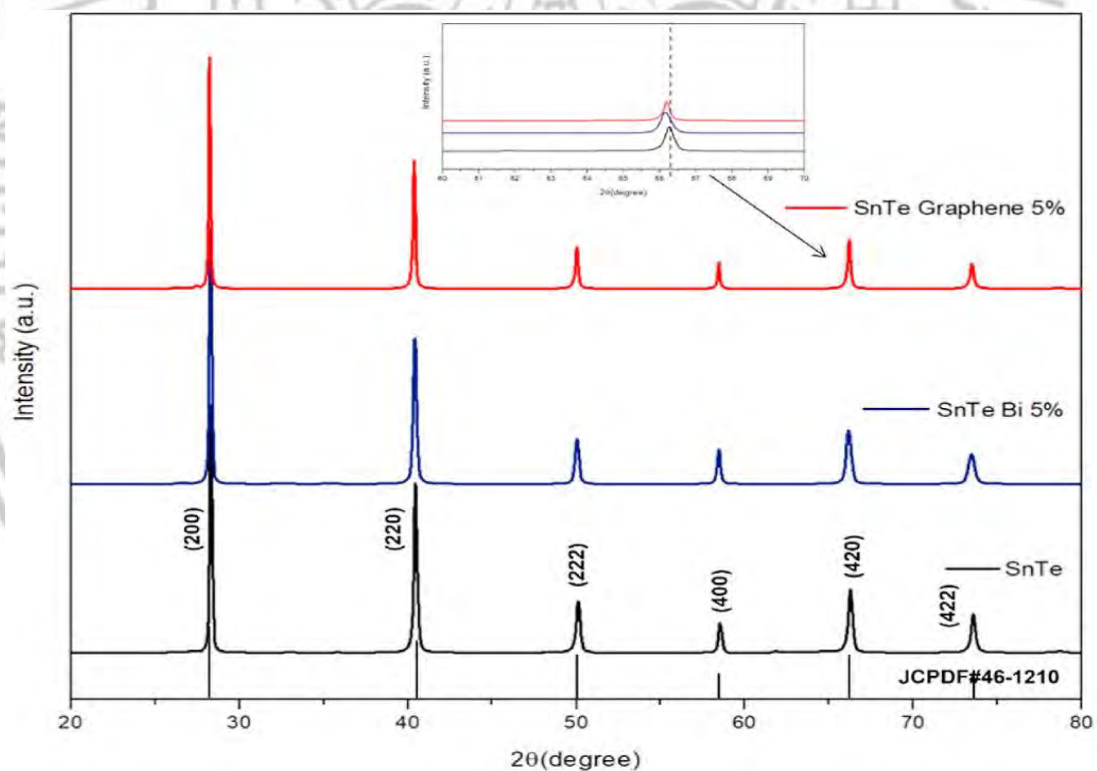
รูปที่ 4.4 การออกแบบและสร้างเครื่องไมโครเวฟระบบสุญญากาศ

4.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

การสังเคราะห์สารประกอบ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G สามารถตรวจสอบโครงสร้างได้จากเครื่อง XRD โดยการเทียบพีคมาตรฐาน (Joint Committee on Powder Diffraction Standards: JCPDS) ของสารประกอบ SnTe และนำมาวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างโดยมีเป้าหมายที่ต้องการคือ เจือ Bi³⁺ เข้าไปแทนที่ Sn²⁺ ในโครงสร้างของ SnTe และการเติม Graphene 5 wt% ในโครงสร้างของ SnTe จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD, Raman และ XAS

4.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

จากกราฟที่ 4.1 แสดงกราฟ XRD ของสารประกอบ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G โดยเทียบกับพีคมาตรฐาน SnTe สเปซกรุป Fm3m (JCPDS: 46-1210) พบว่าโครงสร้างหลักทั้งหมดมีโครงสร้าง SnTe ตรงตามพีคมาตรฐาน โดยพบว่าการเจือ Bi 5% ทำให้พีคของ SnTe มีการ shift ไปด้านซ้าย เนื่องจากแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น จากการเติม Bi³⁺ เข้าไปแทนที่ Sn²⁺

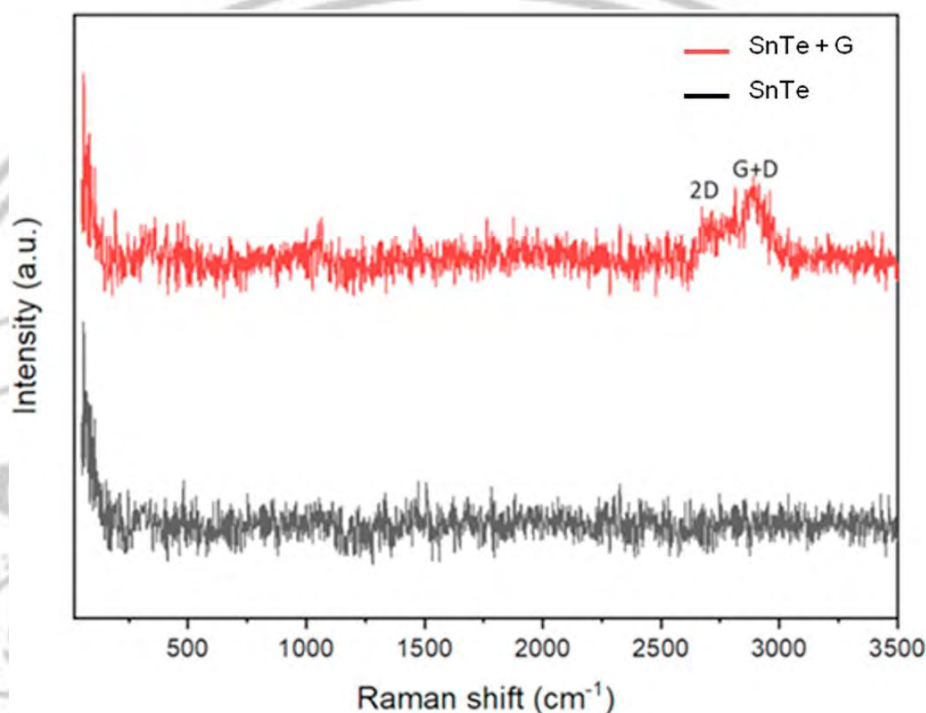


รูปที่ 4.5 กราฟ XRD ของ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G

จากกราฟ XRD พบว่าไม่พบเฟสสารเจือ Bi จึงอาจแสดงให้เห็นว่าอะตอม Bi ได้เข้าไปแทนที่อะตอม Sn ในโครงสร้าง สังเกตกราฟ XRD เห็นได้ว่า เกิดการเลื่อนตำแหน่งของ 2θ ของแต่ละพีคจากพีคมาตรฐานเนื่องจากขนาดรัศมีไอออนิกของ Bi มีขนาดใหญ่กว่า Sn และการเติม Graphene เข้าไปในโครงสร้างก็ไม่พบพีคของ Graphene

4.2.2 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

เนื่องจากการการสังเคราะห์สารประกอบ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G สามารถตรวจสอบโครงสร้างได้จากเครื่อง XRD โดยการเทียบพีคมาตรฐาน แต่เมื่อทำการเปรียบเทียบพีคแล้วนั้นไม่พบพีคของ Graphene ดังนั้นจึงต้องใช้เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) ในการยืนยันและตรวจสอบการเติม Graphene เข้าไปในโครงสร้างของ SnTe ตามรูปที่ 4.6

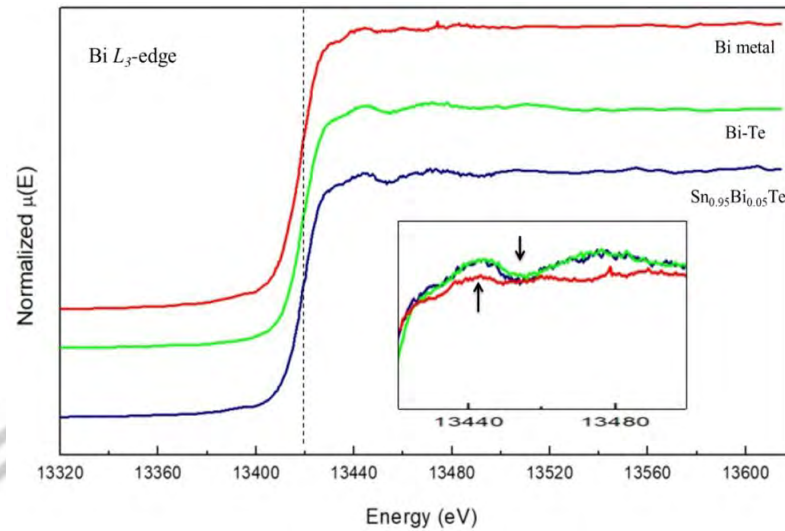


รูปที่ 4.6 กราฟ Raman ของ SnTe และ SnTe+G

จากกราฟ Raman ของตัวอย่าง SnTe และ SnTe+G จะพบว่าการพบ Raman shift ของตัวอย่าง SnTe+G ที่ 2680 cm^{-1} และ 2947 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีคของ Graphene ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าพบ Graphene ในโครงสร้างของ SnTe

4.2.3 X-ray absorption spectroscopy (XAS)

การตรวจสอบนี้มีเป้าหมายเพื่อการยืนยันว่า Bi ที่เจือเข้าไปในโครงสร้าง SnTe นั้นเข้าไปแทนที่ Sn อาศัยการพิจารณาจากรูปที่ 4.3 แสดงกราฟ XAS สเปกตรัมของ Bi มีช่วงพลังงานการดูดกลืนอยู่ในช่วง 13420 eV จากการตรวจสอบพบว่ามีอะตอมของ Bi ที่เจือเข้าไปในโครงสร้าง SnTe นั้นเข้าไปแทนที่ Sn

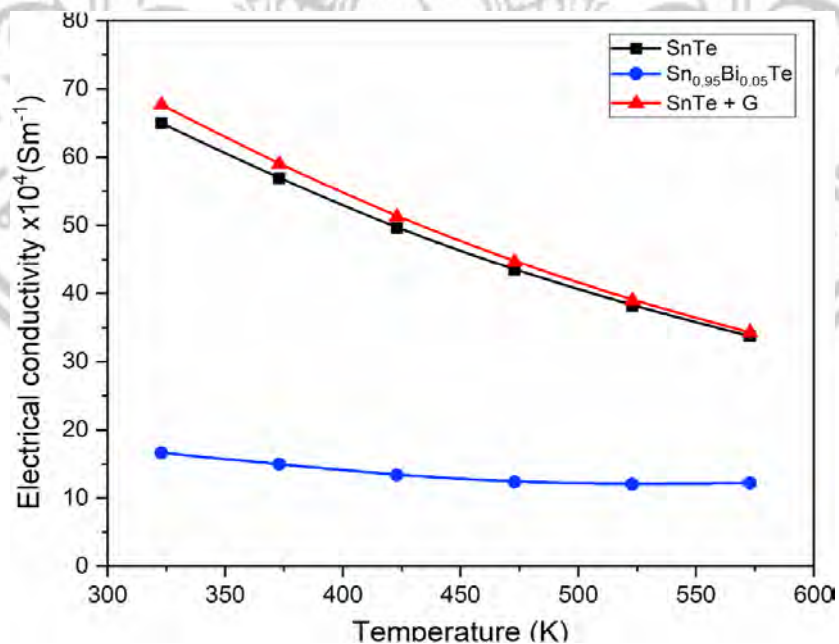


รูปที่ 4.7 แสดงกราฟ XAS สเปกตรัมของสารประกอบ $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$

4.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties)

4.3.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

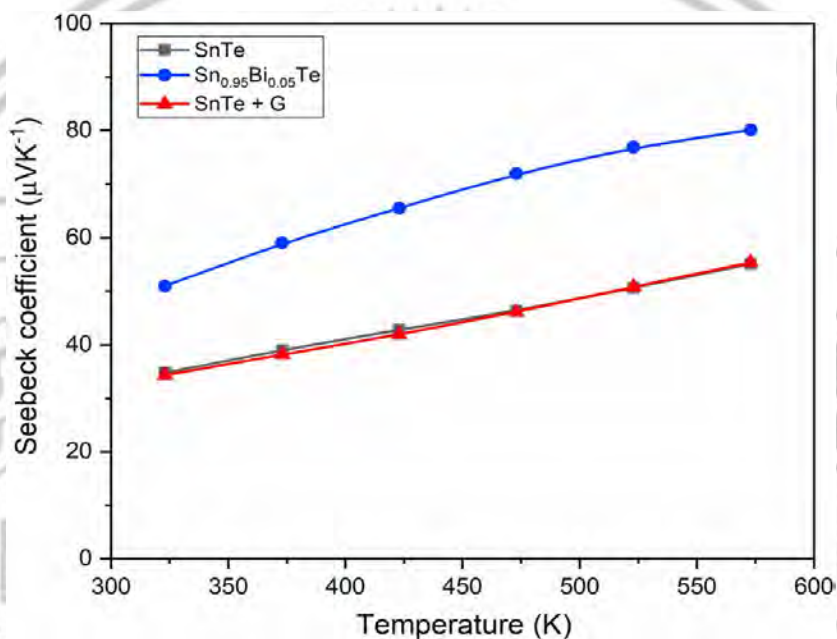
รูปที่ 4.8 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 323-573 K พบว่าการเติมสารเจือชนิด Bi เข้าไปในโครงสร้าง SnTe พิจารณาจากค่าที่วัดจากสภาพการนำไฟฟ้าจำเพาะโดยมีค่า σ ต่ำกว่าขณะยังไม่เจือในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากผลของการลดลงของค่าความหนาแน่นพาหะ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ นั้นมีค่าเท่ากับ $18 \times 10^4 \text{ S/m}$ ซึ่งมีค่าต่ำกว่า SnTe และ SnTe +G ที่มีค่าประมาณ $67 \times 10^4 \text{ S/m}$



รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง σ (S/m) กับ T (K) ของของ SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method

4.3.2 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

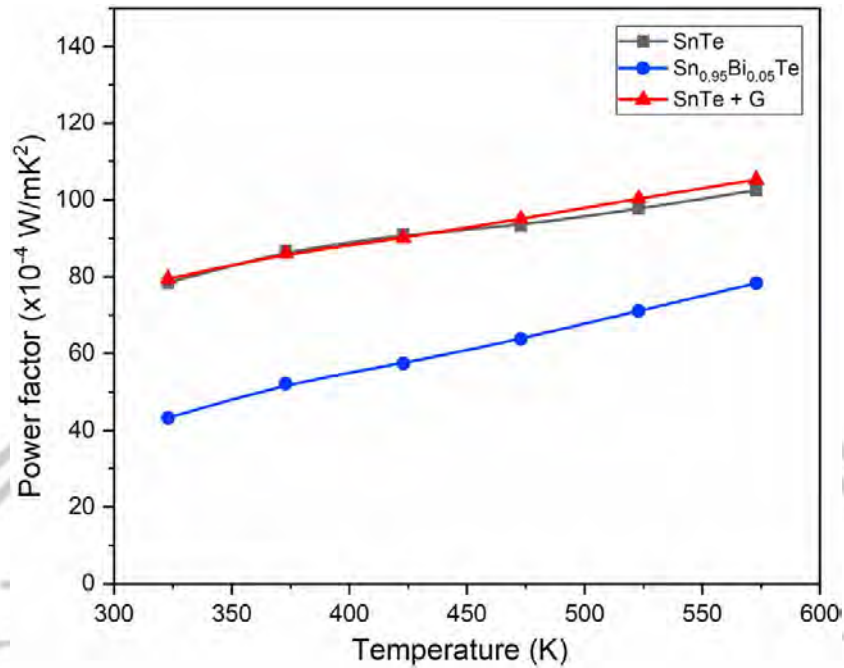
รูปที่ 4.9 แสดงสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 323-573 K พบว่าการเติมสารเจือชนิด Bi เข้าไปในโครงสร้าง SnTe พิจารณาจากค่าที่วัดจากสภาพการนำไฟฟ้าจำเพาะโดยมีค่า S สูงกว่าขณะยังไม่เจือในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากผลของการลดลงของค่าความหนาแน่นพาหะทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ นั้นมีค่าเท่ากับ 80 $\mu\text{V}/\text{K}$ ซึ่งมีค่าสูงกว่า SnTe และ SnTe +G ที่มีค่าประมาณ 50 $\mu\text{V}/\text{K}$



รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง S ($\mu\text{V}/\text{K}$) กับ T (K) ของของ SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method

4.2.3 แฟกเตอร์กำลังไฟฟ้า (Power factor: PF)

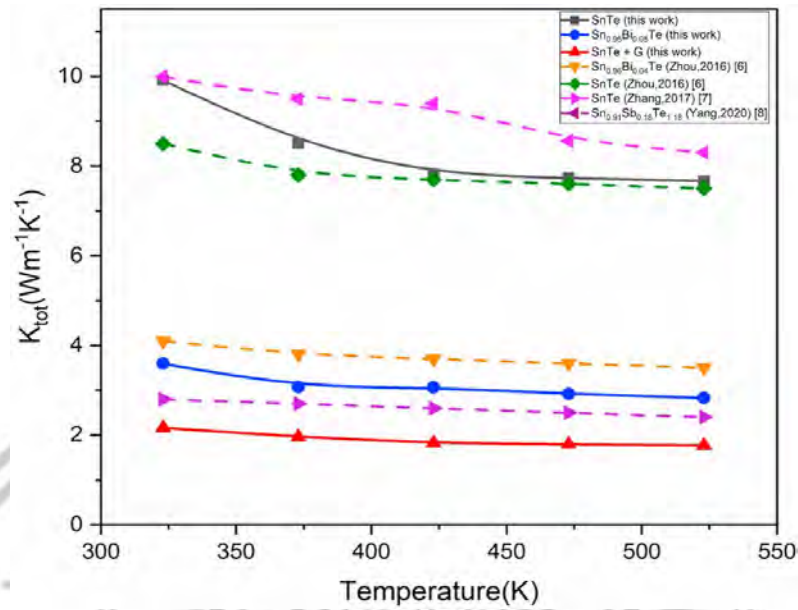
สำหรับการพิจารณาแฟกเตอร์กำลังไฟฟ้า PF เพื่อจะหาว่าสารใดมีความเหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเทอร์โมอิเล็กทริกมากกว่ากันโดยทั่วไปจะพิจารณาค่า PF นี้ ดังนั้นการพิจารณา SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method มีค่า PF มากที่สุด $1 \times 10^{-3} \text{ W}/\text{mK}^2$ ที่อุณหภูมิ 573 K



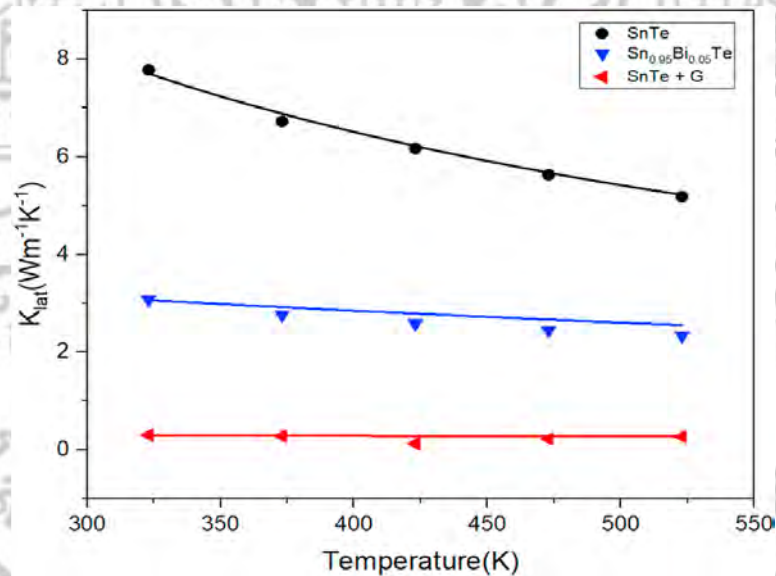
รูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง PF (W/mK^2) กับ T (K) ของ SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method

4.3 สมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties)

ในการปรับปรุงค่า PF ให้สูงขึ้นพารามิเตอร์ที่สำคัญที่ต้องพิจารณาคือค่าสภาพการนำความร้อนจำเพาะจะต้องมีค่าน้อยๆ จะให้ค่า ZT มีค่าสูง สำหรับค่าสภาพการนำความร้อน κ ของ SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method ถูกวัดในช่วงอุณหภูมิสูงคือจากอุณหภูมิห้องถึง 523 K เพราะเหมาะจะนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นค่า κ มีแนวโน้มที่ดีคือมีค่าลดลง $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G จากการเจือ Bi ค่า κ น้อยกว่าขณะยังไม่เจือ คือ 4 W/mK ที่อุณหภูมิ 323K ซึ่งน้อยกว่าขณะยังไม่เจือที่อุณหภูมิเดียวกันถึง 2.5 เท่าคือ 10 W/mK และค่า κ ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าการเจือ Bi เข้าไปแทนที่ Sn ส่งผลให้ค่า κ ลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.11 และการเติม SnTe+G ค่า κ เท่ากับ 2 W/mK ที่อุณหภูมิ 323K จากผลรวมของสภาพการนำความร้อน κ นั้นเกิดจากสององค์ประกอบหลักคือการนำความร้อนเนื่องจากพาหะอิสระ κ_e และการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของแลตทิซ κ_l จากกฎ Wiedemann–Franz ดังนั้นสามารถหาค่า κ_l และ κ_e ได้โดยถูกแสดงในรูปที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่ากลไกในการนำความร้อนส่วนมากนั้นเกิดจากการสั่นของแลตทิซหรือโฟนอนนั่นเอง



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง K_{tot} (W/mK^2) กับ T (K) ของ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method

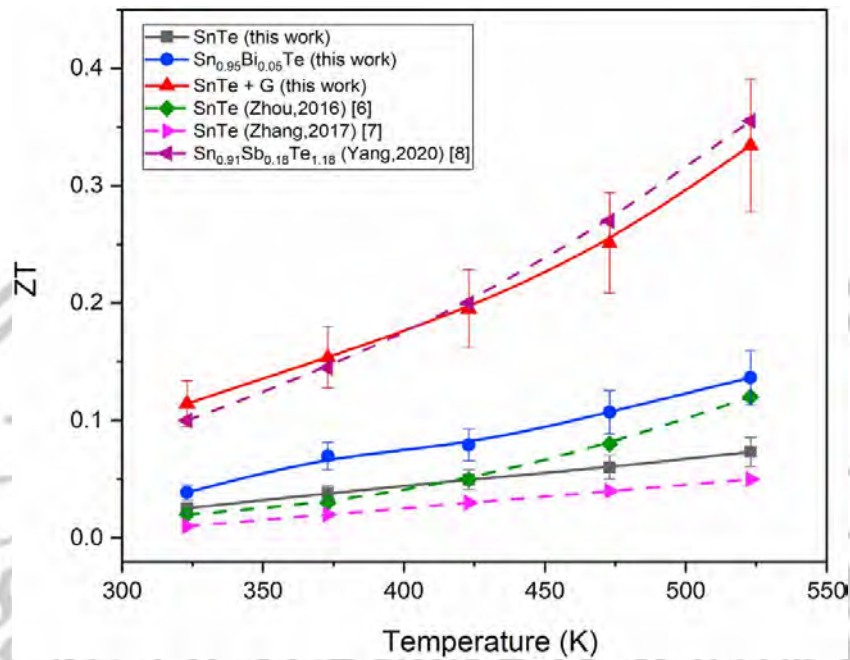


รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง K_l (W/mK^2) กับ T (K) ของ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method

4.4 Dimensionless figure of merit: ZT

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถบ่งบอกได้โดยพิจารณาพารามิเตอร์ชนิดไม่มีมิติ คือค่า ZT สามารถคำนวณได้จากค่า S^2 , σ และ κ ในช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 523K

ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.13 สำหรับในงานวิจัยนี้พบว่าค่า ZT ที่ได้จะมากขึ้นตามอุณหภูมิที่มากขึ้น โดย SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method



รูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ZT กับ T (K) ของ SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method

จากงานวิจัยนี้พบว่าวัสดุ ของ SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method นั้นสามารถทำให้ลดเรื่องระยะเวลาในการสังเคราะห์และพลังงานที่ใช้ ซึ่งผลที่ได้ก็มีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้า ซึ่งเป็นการยืนยันว่าวิธีการสังเคราะห์แบบนี้สามารถทำได้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาและออกแบบการสร้างเครื่องมือเตาเผาไมโครเวฟแบบสุญญากาศ ต้นทุนต่ำ และสมบัติเชิงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method โดยให้พลังงาน 800 วัตต์ 15 นาที สารตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจสอบและวิเคราะห์โดยการวัดสมบัติเชิงโครงสร้างผลึก สมบัติเชิงไฟฟ้า สมบัติเชิงความร้อนและสมบัติเชิงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก พร้อมด้วยข้อเสนอแนะเพื่อเป็นแนวทางพัฒนาต่อไป โดยผลการตรวจสอบมีดังนี้

1. สมบัติเชิงโครงสร้างผลึก

1.1 X-ray Diffraction (XRD) พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดเป็นโครงสร้างผลึก SnTe และไม่พบเฟส Bi และ Graphene ที่ได้เจือเข้าไปแสดงให้เห็นว่า Bi ได้เข้าไปแทนที่ Sn ในโครงสร้าง

1.2 รามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) เพื่อยืนยันการมีอยู่ของ Graphene ในโครงสร้างผลึก SnTe ซึ่งพบว่า ที่ Raman shift ของตัวอย่าง SnTe+G ที่ 2680 cm⁻¹ และ 2947 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของ Graphene ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าพบ Graphene ในโครงสร้างของ SnTe

1.3 X-ray absorption spectroscopy (XAS) แสดงให้เห็นว่า อะตอมของ Bi เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Sn

2. สมบัติเชิงไฟฟ้า

2.1 สภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 323-573 K พบว่าการเติมสารเจือชนิด Bi เข้าไปในโครงสร้าง SnTe พิจารณาจากค่าที่วัดจากสภาพการนำไฟฟ้าจำเพาะโดยมีค่า σ ต่ำกว่า ขณะยังไม่เจือในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากผลของการลดลงของค่าความหนาแน่นพาหะ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te นั้นมีค่าเท่ากับ 18×10^4 S/m ซึ่งมีค่าต่ำกว่า SnTe และ SnTe +G ที่มีค่าประมาณ 67×10^4 S/m

2.2 สัมประสิทธิ์ซีเบคที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 323-573 K พบว่าการเติมสารเจือชนิด Bi เข้าไปในโครงสร้าง SnTe พิจารณาจากค่าที่วัดจากสภาพการนำไฟฟ้าจำเพาะโดยมีค่า S สูงกว่าขณะยังไม่เจือในทุกช่วงอุณหภูมิ เนื่องจากผลของการลดลงของค่าความหนาแน่นพาหะ ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของ Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te นั้นมีค่าเท่ากับ 80 $\mu\text{V/K}$ ซึ่งมีค่าสูงกว่า SnTe และ SnTe +G ที่มีค่าประมาณ 50 $\mu\text{V/K}$

3 สมบัติเชิงความร้อน

สภาพความนำความร้อนจำเพาะจะต้องมีค่าน้อยๆ จะให้ค่า ZT มีค่าสูง สำหรับค่าสภาพการนำความร้อน κ ของ SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te และ SnTe+G ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Hybrid microwave solid-state method ถูกวัดในช่วงอุณหภูมิสูงคือจากอุณหภูมิห้องถึง 523 K เพราะเหมาะจะ

นำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นค่า κ มีแนวโน้มที่ดีคือมีค่าลดลง $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ และ $\text{SnTe}+\text{G}$ จากการเจือ Bi ค่า κ น้อยกว่าขณะยังไม่เจือ คือ 4 W/mK ที่อุณหภูมิ 323K ซึ่งน้อยกว่าขณะยังไม่เจือที่อุณหภูมิเดียวกันถึง 2.5 เท่าคือ 10 W/mK และค่า κ ดังนั้นแสดงให้เห็นว่าการเจือ Bi เข้าไปแทนที่ Sn ส่งผลให้ค่า κ ลดลงดังแสดงในรูปที่ 4.11 และการเติม $\text{SnTe}+\text{G}$ ค่า κ เท่ากับ 2 W/mK ที่อุณหภูมิ 323K

4 Dimensionless figure of merit

พบว่า $\text{SnTe}+\text{G}$ ให้ค่า ZT มากที่สุดคือ 0.35 มากกว่าขณะยังไม่เจือถึง 10 เท่าที่อุณหภูมิ 523K

งานวิจัยนี้มีเป้าหมายเพื่อสร้างเครื่องมือสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ที่ใช้ระยะเวลาสั้น สูญเสียพลังงานต่ำ และสามารถสังเคราะห์ได้ในปริมาณมาก จึงเป็นที่มาของการสร้างเครื่องมือ การพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe แบบรวดเร็ว

ข้อเสนอแนะ

จากการสร้างเครื่องเตาเผาไมโครเวฟหลอดแก้วสุญญากาศต้นทุนต่ำ สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก SnTe แบบรวดเร็ว นั้นยังพบปัญหาในด้านการตรวจวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่างที่แม่นยำ ในอนาคตอาจจะต้องออกแบบระบบการวัดแบบใหม่ เช่น การวัดด้วย IR ยิ่งไปที่สารตัวอย่าง และในปัจจุบันตัวเครื่องยังมีข้อจำกัดในเรื่องของพลังงานที่ใช้ให้กับหัวแมกนีตรอนนั้นยังไม่สูงมากทำให้ อุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ยังมีข้อจำกัด หากในอนาคตทำได้คือสามารถเพิ่มหัวแมกนีตรอนหรือซื้อหัวแมกนีตรอนที่มีค่าพลังงานสูงก็จะสามารถสังเคราะห์วัสดุได้หลากหลายมากขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Lawrence Berkeley National Laboratory, Solution-based hybrid thermoelectric materials, Commercial analysis, 4th, 2013
- [2] H. Ohta and H. Hosono, *Materialstoday*, June (2004), 42-51.
- [3] H. Kawamoto, R &D trends in high efficiency thermoelectric conversion materials for waste heat recovery, *Science & technology trends, quarterly review*, 30, 2009.
- [4] Raza Moshwan, Lei Yang, Jin Zou, and Zhi-Gang Chen. Eco-Friendly SnTe Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges. *Advanced Functional Materials*, Volume 27 (2017) 1703278.
- [5] <http://mappingignorance.org/2014/11/19/harvesting-heat-create-electricity-new-world-record/>
- [6] <https://www.machinio.com/cat/microwave-muffle-furnace#results>
- [7] https://www.tmaxcn.com/single-zone-1200-c-50mm-od-split-tube-furnace-with-quartz-tube_p1065.html
- [8] Wai Leong Eugene Wong , and Manoj Gupta, *Technologies* 2015, 3
- [9] J. Croquesel et al. / *Materials and Design* 88 (2015) 98–105
- [10] <https://hackaday.com/tag/microwave-oven/>
- [11] BURSHTEYN, A. I. 1964. *Semiconductor Thermoelectric Devices*. Translated by TYBULEWICZ, A. Great Britain : Latimer, Trend & Co, Ltd.
- [12] <http://www.goodrichscience.com/2-gc-magnetic-force-field.html>
- [13] GOLDSMID, H. A. 1960. *Applications of Thermoelectricity*. Great Britain : Butler & Tanner Ltd.
- [14] เชรชฐา รัตนพันธ์. 2559. เทอร์โมอิเล็กทริก. กรุงเทพฯ : สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

- [15] Goupil, C. 2016. Continuum Theory and Modeling of Thermoelectric Elements. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Boschstr.
- [16] วรธนะ โกศลวัฒน์. 2559. ผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuCrO_2 ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [17] Onsager, L. 1913. Reciprocal Relation in Irreversible Process. Physical review. 37 : 407 -426
- [18] Tian, Z., Lee, S. and Chen, G. A Comprehensive Review of Heat Transfer in Thermoelectric Materials and Devices. Cambridge, MA 02139 : Department of Mechanical Engineering Massachusetts Institute of Technology.
- [19] Landau L.D., Lifshitz E.M., 1960. Electrodynamics of continuous media. Oxford UK : Pergamon Press.
- [20] https://en.wikipedia.org/wiki/Joule_heating
- [21] Zebarjadi, M., Esfarjani, K., Dresselhaus, M. S., Ren, Z. F. and Chen, G. 2012. "Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications." Energy & Environmental Science. 5 : 5147-5162.
- [22] วราวุฒิ เถาลัดดา. 2552. ออฟโตอิเล็กทริกนิกส์. กรุงเทพฯ : สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [23] นรินทร์ สิริกุลรัตน์. 2554. ฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำและรอยต่อ. ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [24] <https://www.boundless.com/physics/textbooks/boundless-physics-textbook/electric-current-and-resistance-19/electric-current-145/a-microscopic-view-drift-speed-519-7220/images/drift-speed/>
- [25] https://www.academia.edu/5206476/บทที่_3_ความหนาแน่นของพาหะอิสระที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อน
- [26] Terasaki, I. Introduction to Thermoelectricity. Department of Applied Physics, Waseda University.
- [27] Bennis K. 1976. Fundamentals of Thermoelectricity. Great Britian : Clays Ltd, St lves plc.
- [28] Ashcroft, N.W. and Mermin N.D. 1976. Solid State Physics. United states of America: Harcourt, Inc.

- [29] SMITH, A.N., *Microscale Heat Transfer*. Bejan: BOOKCOMP, Inc. - John Wiley & Sons
- [30] Masatsugu, S. and Itsuko, S. 2007. *Lattice waves*. Physics Department, State University of New York.
- [31] <https://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/phonons/>
- [32] มีนรรญา สงวนชีพ. 2558. การประดิษฐ์และการหาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์แคลเซียมโคบอลไทต์. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [33] Yuttapong, P., Pansak, K., Mudtorlep, N., Priwan, K., & Jirapong, G. (2006). Development of a microwave system for highly efficient drying of fish. *Walailak Journal of Science and Technology (WJST)*, 3(2).
- [34] ไพรวลัย เกิดทองมี และ หมุดต่อเล็บ หนิสอ, (2555). เครื่องอบลูกเต๋ยสำหรับแปรรูปด้วยคลื่นไมโครเวฟ. อนุสิทธิบัตร เลขที่ 8004
- [35] Warewn, B., Awida, M. H., & Fathy, A.E. (2012). Microwave heating of metals. *IET Microwaves, Antennas & Propagation*, 6(2), 196.
- [36] Wiedenmann, O., Ramakrishnan, R., Kilic, E., Saal, P., Siart, U., & Eibert, T. (2012). A multi-physics model for microwave heating in metal casting applications embedding a mode stirrer. Paper presented at Microwave Conference (GEMic), 2012 The 7th German.
- [37] Zhao, C., Vleugels, J., Groffils, C., Luypaert, P., & Biest, O., (2000). Hybrid sintering with a tubular susceptors in a cylindrical single mode microwave furnace. *Acta Materialia*, 48(14), 3795-3801.
- [38] https://www.tmaxcn.com/single-zone-1200-c-50mm-od-split-tube-furnace-with-quartz-tube_p1065.html
- [39] <http://www.goodrichscience.com/2-gc-magnetic-force-field.html>

- [40] R.R. Mishra, A.K. Sharma / Composites: Part A 81 (2016) 78–97
- [41] K. Kaewyai et al. Applied Surface Science 474 (2019) 9–16
- [42] Jérémy Croquesel et al., Volume 88, 25 December 2015, Pages 98-105
- [43] Mishra, P., Upadhyaya, A., & Srithi, G. (2006). Modeling of microwave heating of particulate metals. Metallurgical and Materials Transactions B, 37(5), 839-845
- [44] Somidin et al., (2015). Hybrid Microwave-Assisted Rapid Sintering Process for Fabrication of Sn_{0.7}Cu+1.0wt%Si₃N₄ Composite Solder. Geopolymer and Green Technology Material, 803, 305-309.
- [45] Shalva et al., (2003). (Patent No: Us 6,512,216 B2). MICROWAVE PROCESSING USING HIGHLY MICROWAVE ABSORBING POWDERED.
- [46] Maschio, Antonio et al., D Young & Co, 1997. (Patent No: EP 0 892 586 A2) Microwave furnace for high temperature melting, decomposition or reduction to ash.
- [47] Zhou, S., & Bai, C. (2012). Synthesis and thermoelectric properties of Mg₂Si_{1-x}Sn_x solid solution by microwave irradiation. Journal of Central South University, 19(9), 2414-2424.
- [48] Arreguin-Zavala J et al., (2013). Microwave Sintering of Bi₂Te₃ and PbTe-Based Alloys. Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 42, No. 7, 2013

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายจักรกฤษ กอบพันธ์
วัน เดือน ปีเกิด	28 มีนาคม พ. ศ. 2538
ที่อยู่	6/134 หมู่ 1 ตำบล สำนักท้อน อำเภอบ้านฉาง จังหวัด ระยอง 21130
ประวัติการศึกษา	มัธยมศึกษา โรงเรียนระยองวิทยาคม 2550 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2556
ผลงานทางวิชาการ	“Graphene addition improved figure of merit in SnTe prepared by the rapid hybrid microwave solid-state method” Journal of Physics and Chemistry of Solid Q1 IF: 3.995





ภาคผนวก



Graphene addition improved figure of merit in SnTe prepared by the rapid hybrid microwave solid-state method

Jakrit Gobpant^a, Nuttakrit Somdock^a, Pichet Limsuwan^a, Aparporn Sakulkalavek^{a,b,*}, Rachsak Sakdanuphab^{b,c}

^a Department of Physics, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Thailand

^b Electronic and Optoelectronic Device Research Unit, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^c College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

SnTe
Graphene
Hybrid microwave
Thermoelectric

ABSTRACT

We successfully synthesised SnTe-based powders (SnTe, Sn_{0.95}Bi_{0.05}Te, and SnTe with graphene addition) by a hybrid microwave solid-state method. This demonstrated comparable thermoelectric performance to the conventional heating method but had low energy consumption and rapid synthesis. Graphene addition to SnTe materials resulted in significant reduction of thermal conductivity. The SnTe with 5 wt% graphene exhibited a reduction in overall thermal conductivity from $\sim 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for SnTe to $\sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 325 K and showed a moderate power factor. The Debye model was used to explain the origin of the effects of graphene on lattice thermal conductivity. The dimensionless figure of merit was increased by five times, from 0.07 for SnTe to 0.35 for SnTe with 5 wt% graphene. Our results demonstrated an effective method and additive material to synthesise and enhance the thermoelectric properties of SnTe materials.

1. Introduction

In the past, thermoelectric (TE) materials have attracted considerable attention because they can convert heat into electricity directly and reversibly through Seebeck and Peltier effects [1]. The TE efficiency is mainly determined by the dimensionless figure of merit (ZT), $ZT = S^2\sigma T/\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, σ is electrical conductivity, κ is total thermal conductivity, and T is absolute temperature. To enhance the TE properties, we can increase σ and S , and reduce κ [2,3]. At moderate temperatures (523–873 K), commercial and relatively highly efficient TE materials are currently available, e.g. PbTe, which have superior anisotropy in the crystal structure and intrinsically low lattice κ [4,5]. However, the toxicity of Pb has motivated researchers to seek new eco-friendly materials with enhanced TE properties [6].

Due to its low toxicity and proper band structure, SnTe is one of the most promising lead-free alternatives [3,6]; it resembles PbTe in crystal structure (rock salt) but has far inferior TE properties [7–12]. Two common doping elements, Bi and Sb, have been shown to improve the TE properties of SnTe [6,9], and as donors can reduce the carrier concentration. However, since several parameters affect ZT , it is difficult to enhance ZT by tuning the carrier concentration only. Lattice κ is the only

variable that is independent of carrier concentration. Hence, reducing the lattice κ is critical to improving TE performance [7].

Generally, the synthesis of SnTe material is energy-intensive and time-consuming, consisting of melting and annealing the starting materials at high temperatures (973–1423 K) and soaking for a long time (6–24 h) [8–17]. To increase the use of SnTe for thermoelectricity, it is critical to develop a low-cost and low energy consumption, and also eco-friendly, synthesis method and enhance the ZT value.

Microwave heating has been used to synthesise materials due to rapid synthesis and low energy consumption. Generally, the starting materials of ionic liquid are used for microwave absorption giving rapid volumetric heating and a good controllable environment, which is employed in the synthesis of TE materials [18]. Mehta et al. [19] reported microwave-assisted synthesis of n-type and p-type pnictogen doped with sulfur (Bi, Sb) chalcogenide nanoplates. Other TE materials include Sb₂Te₃ [20], TiNiSb_{0.05}Sn_{0.5} [21], Bi₂Se₃ [22], and Cu₃(Sb_{0.94}In_{0.06})Se₄ [23]. However, the use of microwave heating is limited for metal powder. There are some problems associated with microwave heating, e.g. non-uniformity in distribution of microwave energy, and thermal instabilities (hot spots) may overheat the material. In the present study, the hybrid microwave solid-state method was used to

* Corresponding author. Department of Physics, School of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Thailand.

E-mail address: Aparporn.sa@kmitl.ac.th (A. Sakulkalavek).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110490>

Received 27 June 2021; Received in revised form 12 November 2021; Accepted 13 November 2021

Available online 16 November 2021

0022-3697/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

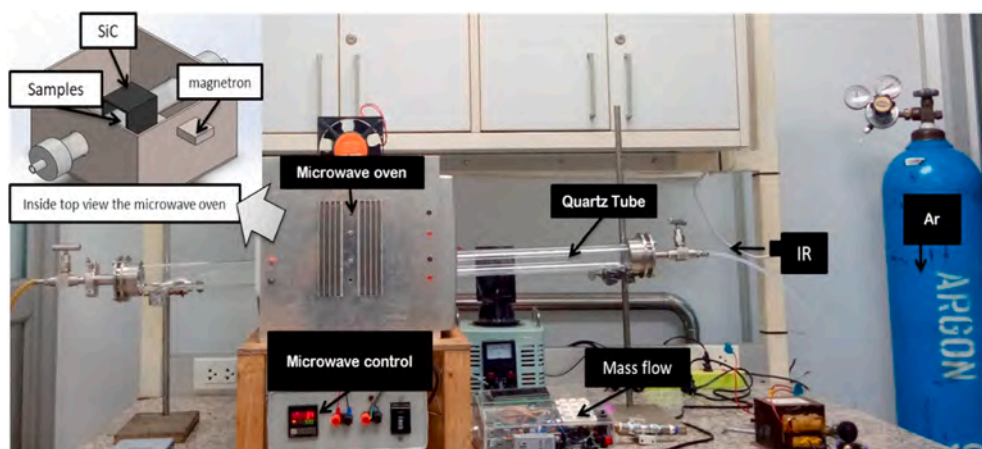


Fig. 1. Experimental procedures and schematic of hybrid microwave method for the synthesis of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G powder.

prepare SnTe material. Hybrid microwave heating involves the volumetric heating of synthesised powders and susceptor radiation to heat the powder [24]. Susceptor material has the ability to absorb electromagnetic radiation and convert this rapidly to thermal energy. This efficient technique can give more uniform temperature gradients during volumetric microwave heating. Based on our previous work, Cu_2Se powders were successfully synthesised by hybrid microwave method [25].

Here, we have two objectives. First, we describe a new technique to synthesise SnTe-based materials. Pristine $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ ($x = 0.0$ and 0.05) powder was synthesised by a hybrid microwave method, and the TE properties of the samples compared with those of previous studies. A domestic microwave oven was modified for the synthesis, with silicon carbide plates used as susceptors. The hybrid microwave method can induce a rapidly oscillating electric field through the sample and lead to heating from the inside to the outside. The SiC susceptor absorbs microwave energy and generates thermal radiation in the opposite direction – from the outside to the inside of the samples [26,27]. We successfully synthesised improved $\text{Sn}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys using microwave-assisted synthesis. The second objective is to further reduce the lattice thermal conductivity of SnTe through graphene, again using the hybrid microwave technique.

2. Experimental

2.1. Material and preparation

The starting materials were pure powders of Sn (200 mesh, 99.99% Sigma-Aldrich), Te (250 mesh, 99.99% Sigma-Aldrich), Bi (200 mesh, 99.9% Sigma-Aldrich), and graphene nanopowder (Graphene Laboratories). The graphene nanopowder had an average flake thickness of 12 nm (typically 30–50 monolayers). The powders were mixed in an appropriate atomic ratio (SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe-5wt% graphene) and ground for 30 min. Next, the powders were firmly pressed into pellets and synthesised using the proposed hybrid microwave solid-state method at 800 W for 15 min (Fig. 1).

Microwave radiation (2.45 GHz) can rapidly heat many materials because it can penetrate to the inner parts of a sample. Furthermore, synthesis is fast because microwaves can uniformly heat the whole volume of the sample [26,27]. For our procedure, a domestic microwave oven was modified (Fig. 1). Inside the microwave oven, an alumina support enclosed by four SiC plates used as susceptors was set up. This assembly was then thermally insulated using an alumina-silicate box. The hybrid microwave synthesis of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe-5wt% graphene occurred in Ar in a quartz tube furnace. The SnTe sample with 5 wt% graphene content is hereafter termed SnTe + G. Pellets of the mixed precursor powder were placed on the alumina support inside the

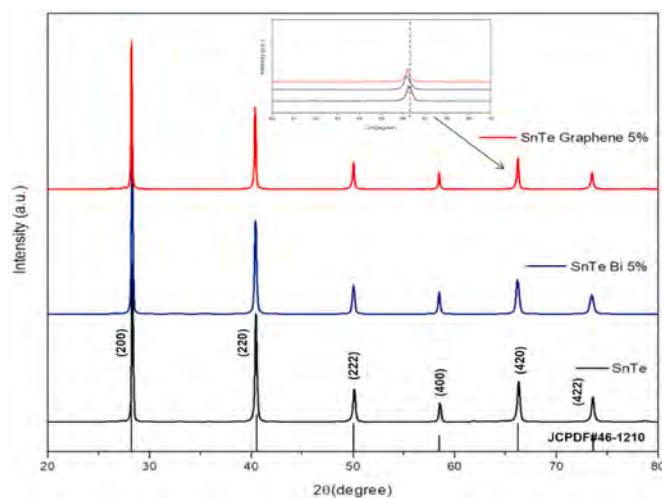


Fig. 2. Powder XRD patterns of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples synthesised by hybrid microwave method.

microwave and subjected to a maximum microwave field in the centre of the cavity. The synthesis of all samples in this work was conducted at 800 W power for 15 min. Next, the as-grown pellets were ground for 30 min and then compressed using a hot press, at 923 K for 3 min in a 15-mm-diameter graphite die under an axial compressive stress of 50 MPa in a vacuum, reaching >96% of their theoretical density.

2.2. Characterisation

To characterise the samples, X-ray diffraction (XRD) spectra were recorded using a Bruker D8 Advance diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). We collected images with a scanning electron microscope (Zeiss EVO MA10) equipped with an energy-dispersive spectroscopy attachment, from which chemical compositions were derived. The carrier concentration and carrier mobility were determined by measuring the Hall effect (Ecopia, HMS3000) at $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$. Electrical conductivity and S were measured for 323–573 K using an ULVAC-RIKO ZEM-3 in a He atmosphere. The combined uncertainty in the determination of ZT values was estimated to be $\sim 17\%$ in the temperature range used [28]. A laser flash method (LFA-TC7000) was used to measure the thermal diffusivity, and the total thermal conductivity (K) was evaluated using $K = DC_p\rho$, where D is thermal diffusivity, C_p is specific heat capacity, and ρ is sample density. Density was measured via Archimedes' method.

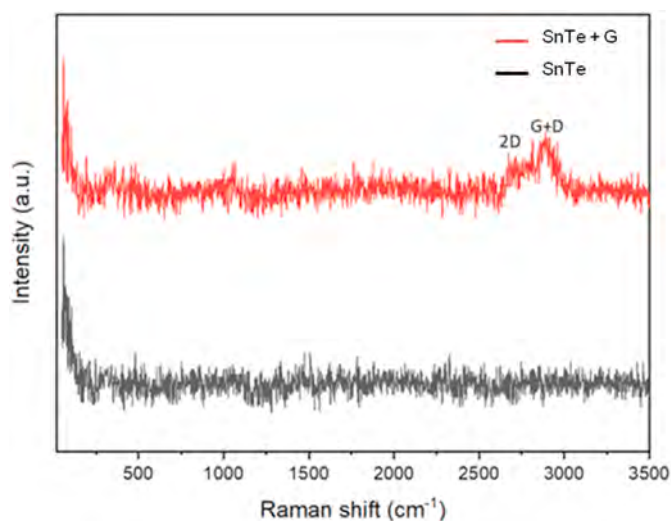


Fig. 3. Raman spectra of SnTe and SnTe + G samples.

Table 1

Carrier concentration and mobility of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G at 25 °C.

Sample	n (cm^{-3})	μ_{H} ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
SnTe	8.64×10^{19}	470.5
$\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$	3.26×10^{19}	333.5
SnTe + G	8.70×10^{19}	453.9

3. Results and discussion

Fig. 2 shows the XRD patterns of the prepared SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples. All main reflections could be matched to the rock-salt structure, space group $Fm\bar{3}m$, found on the ICSD card (PDF# 46–1210). The sample exhibited only a single phase of SnTe in the rock-salt structure, with no second phase observed in the measurement range to the detection limit of our instrument, confirming that our hybrid microwave solid-state reaction method has potential for synthesising SnTe-based TE materials. In addition, the shift in the reflections to a lower angle, with Bi doped at a 5% atomic fraction, indicated that the Bi was dissolved in the lattice of the matrix (inset of Fig. 2). The calculated lattice parameters were 6.320 Å for SnTe, 6.345 Å for $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and 6.321 Å for SnTe + G. The lattice parameter increased with doped Bi, due to the larger radius of Bi^{3+} (0.96 Å) than Sn^{2+} (0.93 Å) [9]. Interestingly, graphene addition did not significantly change the lattice parameter. This was likely due to the insolubility of graphene in SnTe, causing it to appear in the SnTe in a split phase, e.g. in a composite substance. This is similar to the effect of adding graphene to CuAlO_2 [1].

Raman spectra were used to verify graphene on SnTe. Fig. 3 shows the Raman spectra of SnTe (lower line) and SnTe + G (upper line) for 100–3500 cm^{-1} . In the Raman spectrum of SnTe, one main peak was apparent at 100–500 cm^{-1} in rock-salt SnTe, and one peak at 132 cm^{-1} , corresponding to the results of Zhou et al. [6]. Meanwhile, the Raman spectrum of the SnTe + G sample showed the same main peaks related to the peaks of rock-salt SnTe, along with another two main peaks at 2680 cm^{-1} (2D band) and 2947 cm^{-1} (G + D band). The 2D broadening indicates that this graphene was mostly formed by a few (less than five) stacked layers [29]. The positions of these peaks in the spectrum confirmed the presence of the graphene composite.

To understand the behaviour of electronic transport, the Hall effect was measured. Table 1 shows the electrical transport properties at 25 °C. The carrier concentration and carrier mobility decreased in $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, the latter of which can be attributed to the increase in carrier scattering by point defects [6], represented by the following

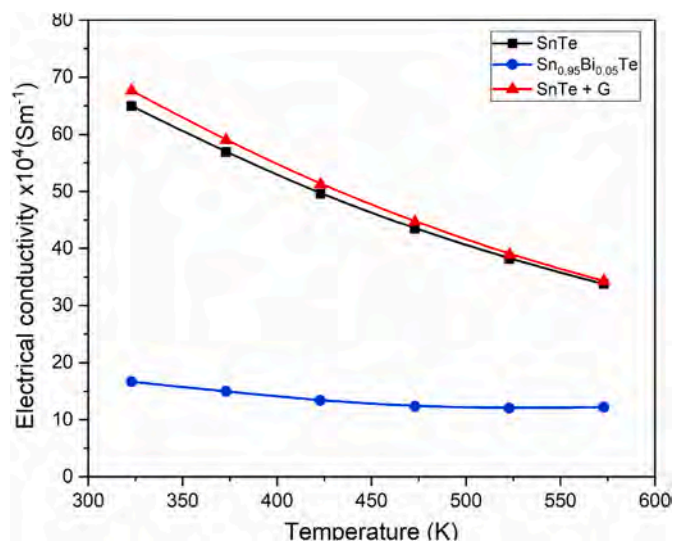


Fig. 4. Electrical conductivity of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe-5wt% graphene samples vs temperature.

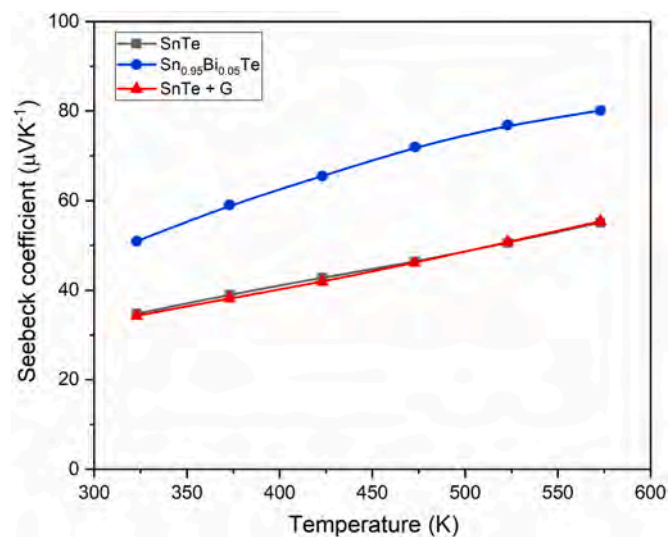


Fig. 5. Seebeck coefficient of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples vs temperature.

[30]:



The decrease in carrier mobility with graphene addition came about because of carrier-carrier scattering in the SnTe + G sample, with the graphene content creating impurity scattering of the carrier, thus decreasing the carrier mobility [1]. Compared with the SnTe sample, the carrier concentration was not significantly affected by addition of graphene.

The electrical conductivity (σ) versus temperature is shown in Fig. 4. The σ of all samples exhibited degenerate semiconductor behaviour, i.e. σ decreased as temperature increased [4]. The σ of SnTe synthesised by our rapid hybrid microwave solid-state method was comparable with that in Kihoi et al. [9]. This further confirms that our microwave-assisted reaction has potential for synthesising SnTe TE materials. At 325 K, σ declined from $67.6 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ in SnTe + G to $64.9 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ in SnTe and $16.7 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ in $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$. The σ of $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ decreased significantly due to the simultaneous decrease in carrier concentration (n) and mobility (μ) with Bi doping (Table 1), while σ for SnTe + G was

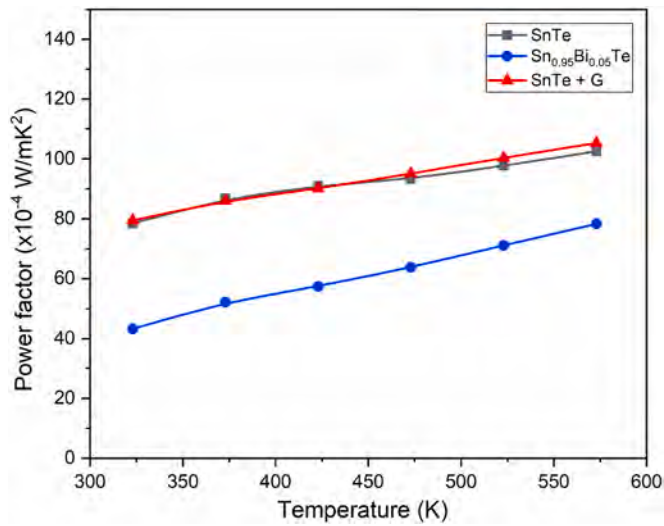


Fig. 6. Power factor of the SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples vs temperature.

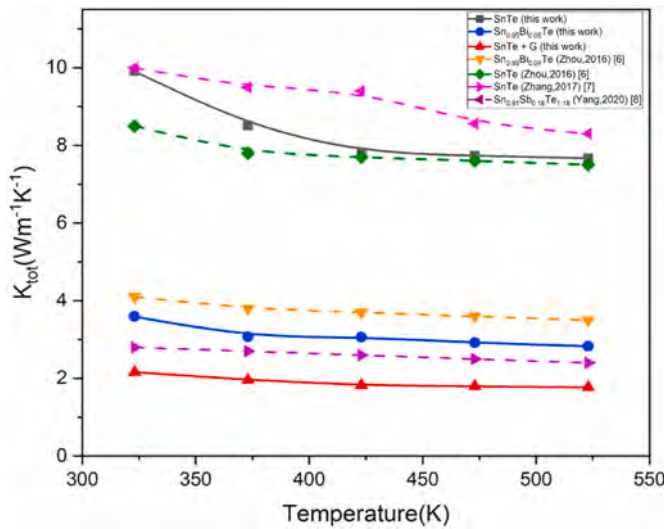


Fig. 7. Thermal conductivity of the SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples vs temperature.

very close to that of SnTe.

The temperature dependence of S (Fig. 5) had the opposite tendency to σ . The positive S indicated that all samples exhibited p-type conduction behaviour, and S increased with the doped Bi at 5 at.%, over the whole measured temperature range. At 325 K, S increased with Bi doping, from $34.8 \mu\text{V K}^{-1}$ for undoped SnTe to $51.0 \mu\text{V K}^{-1}$ for $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$. The improvement of S is attributed to the decreased hole concentration, due to donor doping by Bi. The SnTe with a Bi content of 5 at.% showed a maximum $S = 80.1 \mu\text{V K}^{-1}$ at 573 K, while the SnTe and SnTe + G had $S \sim 50 \mu\text{V K}^{-1}$ at 573 K. The SnTe and SnTe + G samples had low S values in the range of 35–55 $\mu\text{V K}^{-1}$ due to high carrier concentrations.

The temperature dependence of the power factor is presented in Fig. 6. Due to electrical conductivity enhancements, the power factors of the SnTe and SnTe + G samples were higher than that of the $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$. The highest power factor was $1.0 \times 10^3 \text{ W mK}^{-2}$ at 573 K for the SnTe and SnTe + G samples. Our pure SnTe sample had a similar maximum power factor versus temperature to previously reported p-type SnTe [3].

Fig. 7 shows the total thermal conductivity versus temperature for

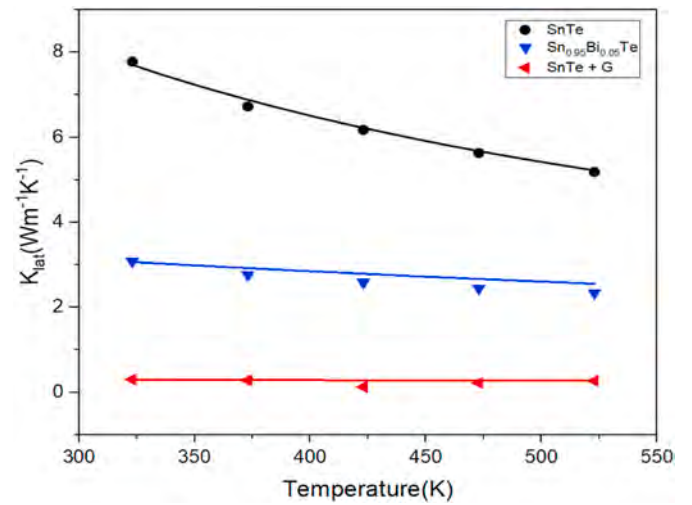


Fig. 8. Lattice thermal conductivity of the SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples vs temperature.

the SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples. To measure thermal conductivity, we used Archimedes' method to find the density of samples, and obtained a value of >96% of the theoretical density. The total thermal conductivities for SnTe and $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ were comparable to those from Zhou et al. [6] and Zhang et al. [7]. As expected, the total thermal conductivities of the $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ and SnTe + G samples were lower than those of pure SnTe. Our results showed that the total thermal conductivity at 325 K reduced from $\sim 10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for SnTe to $\sim 2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ for SnTe + G. This indicates that graphene addition effectively reduced the thermal conductivity. The lattice thermal conductivity was obtained from the relation $k_{\text{lat}} = k_{\text{total}} - k_e$, where the electronic thermal conductivity (k_e) was calculated using the Wiedemann–Franz relationship, $k_e = L\sigma T$, where $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ is the Lorenz number for degenerate semiconductors [31].

The contribution of the lattice to thermal conductivity (k_{lat}) is shown in Fig. 8. The k_{lat} for pure SnTe decreased from $\sim 7.9 \text{ W mK}^{-1}$ at 325 K to $\sim 5.2 \text{ W mK}^{-1}$ at 525 K. The SnTe + G samples showed significantly low lattice thermal conductivity of $k_{\text{lat}} = \sim 0.18 \text{ W mK}^{-1}$ at 525 K. The origin of the ultralow k_{lat} and the effects of graphene can be understood from the Debye model for k_{lat} :

$$k_{\text{lat}} = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_c \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (2)$$

where $y = \hbar\omega/kT$, \hbar is the Planck constant, ω is phonon frequency, ν is the velocity of sound (1800 m s^{-1} for SnTe) [32], θ_D is the Debye temperature (140 K for SnTe) [33], and τ_c is the relaxation time or phonon scattering rate, which is given by:

$$\tau_c^{-1} = \frac{\nu}{l} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega \quad (3)$$

where ν/l represents phonon–boundary scattering, $A\omega^4$ represents point defect scattering (substitution defects, vacancies, and interstitial defects), $B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right)$ represents phonon–phonon scattering, and $C\omega$ represents carrier–phonon scattering. Our previous work [1,34] showed that incorporation of graphene into the material did not influence Umklapp scattering. Instead, the increase in Umklapp scattering was due to mass fluctuations (differences in the Sn and Bi atomic mass) and strain fluctuations (differences in the Sn and Bi atomic sizes) [34]. The point defect scattering term (the second term) in Eq. (3) showed that the point defect was generated by Bi doping. This explains why the lattice thermal conductivity of $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$ was lower than that of SnTe. With graphene addition, we observed little change in carrier concentration

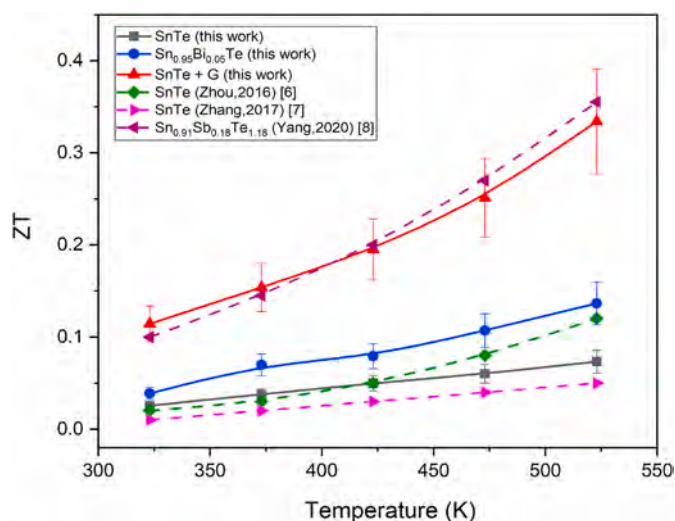


Fig. 9. ZT of SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples vs temperature.

compared with SnTe, which means that carrier–phonon scattering was not influenced by graphene incorporation into the SnTe matrix. It is evident that the major influence of graphene on lattice thermal conductivity was phonon–boundary scattering.

The temperature dependence of the dimensionless ZT is presented in Fig. 9. The ZT for all samples increased with temperature in the range of 323–523 K. The obtained ZT values for SnTe were comparable with those of Zhou et al. [6] and Zhang et al. [7]. Clearly, the TE efficiency was enhanced by the 5 at.% Bi doping and 5 wt% of graphene addition. Our maximum ZT was ~ 0.35 at 523 K for SnTe with a graphene content of 5 wt%, which is larger than those for SnTe with nanograin sizes ($ZT \sim 0.12$, 523 K [7]) and $\text{Sn}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}_{0.88}\text{Cl}_{0.12}$ ($ZT \sim 0.2$, 523 K [30]). Our work showed that graphene addition enhanced ZT for the SnTe matrix, paving the way to achieving high-performance thermoelectricity in carbon-induced composite materials.

4. Conclusion

The SnTe, $\text{Sn}_{0.95}\text{Bi}_{0.05}\text{Te}$, and SnTe + G samples were prepared using a hybrid microwave method and subsequently compressed with a hot press. The XRD showed a single phase SnTe structure, while graphene in the sample was confirmed by Raman spectroscopy. The power factor reached $1.0 \times 10^3 \text{ W mK}^{-2}$ at 573 K for the SnTe and SnTe + G samples. In addition, graphene significantly affected the thermal conductivity, and phonon–boundary scattering helped to reduce thermal conductivity. An ultralow thermal conductivity of $0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ at 523 K was achieved for SnTe with graphene, which was lower than that for SnTe. Graphene in SnTe produced the highest $ZT = 0.35$ at 523 K, approximately five times that for the SnTe sample. This study of graphene addition to SnTe will serve as a guideline for other nanocarbon and TE materials to inspire fundamental dynamics research and better serve the energy industry.

Author statement

Jakrit Gobpant: Conceptualization, Literature review, Interpretation of data analysis. Nuttakrit Somdock: Literature review, Decision on data analysis method. Pichet Limsuwan: Revising draft of the article. Aparporn Sakulalavek: Writing- Reviewing and Editing. Rachsak Sakdanuphab: Supervision.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

This work was financially supported by the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand (KMILT grant number KREF 046305).

References

- [1] N. Daichakomphu, R. Sakdanuphab, A. Harnwongmoung, S. Pinitsoontorn, A. Sakulalavek, Achieving thermoelectric improvement through the addition of a small amount of graphene to CuAlO_2 synthesized by solid-state reaction, *J. Alloys Compd.* 753 (2018) 630–635, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.276>.
- [2] Z. Zhou, J. Yang, Q. Jiang, W. Li, Y. Luo, Y. Hou, S. Zhou, X. Li, Large improvement of device performance by a synergistic effect of photovoltaics and thermoelectrics, *Nano Energy* 22 (2016) 120, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.02.018>.
- [3] G.J. Tan, F.Y. Shi, J.W. Doak, H. Sun, L.D. Zhao, P.L. Wang, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Extraordinary role of Hg in enhancing the thermoelectric performance of p-type SnTe, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 267–277, <https://doi.org/10.1039/C4EE01463D>.
- [4] Z. Wang, G. Wang, R. Wang, X. Zhou, Z. Chen, C. Yin, M. Tang, Q. Hu, J. Tang, R. Ang, Ga-doping-induced carrier tuning and multiphase engineering in n-type PbTe with enhanced thermoelectric performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 22401–22407, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05117>.
- [5] Z. Chen, Z. Jian, W. Li, Y. Chang, B. Ge, R. Hanus, J. Yang, Y. Chen, M. Huang, G. J. Snyder, Lattice dislocations enhancing thermoelectric PbTe in addition to band convergence, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1606768, <https://doi.org/10.1002/adma.201606768>.
- [6] Z. Zhou, J. Yang, Q. Jiang, Y. Luo, D. Zhang, Y. Ren, X. He, J. Xin, Multiple effect of Bi doping to enhanced thermoelectric properties of SnTe, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 13171–13175, <https://doi.org/10.1039/C6TA04240F>.
- [7] X. Zhang, Y. Zhou, Y. Pei, Y. Chen, B. Yuan, S. Zhang, Y. Deng, S. Gong, J. He, L.-D. Zhao, Enhancing thermoelectric performance of SnTe via nanostructuring particle size, *J. Alloys Compd.* 709 (2017) 575–580, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.283>.
- [8] B. Yang, S. Li, X. Li, Z. Liu, H. Zhong, S. Feng, Ultralow thermal conductivity and enhanced thermoelectric properties of SnTe based alloys prepared by melt spinning technique, *J. Alloys Compd.* 837 (2020) 155568, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155568>.
- [9] S.K. Kihoi, H. Kim, H. Jeong, H. Kim, J. Ryu, S. Yi, H.S. Lee, Thermoelectric properties of Mn, Bi, and Sb co-doped SnTe with a low lattice thermal conductivity, *J. Alloys Compd.* 806 (2019) 361–369, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.220>.
- [10] G.J. Tan, L.D. Zhao, F.Y. Shi, J.W. Doak, S.H. Lo, H. Sun, C. Wolverton, V.P. Dravid, C. Uher, M.G. Kanatzidis, High thermoelectric performance of p-type SnTe via a synergistic band engineering and nanostructuring approach, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 7006–7017, <https://doi.org/10.1021/ja500860m>.
- [11] G.J. Tan, F.Y. Shi, J.W. Doak, H. Sun, L.D. Zhao, P.L. Wang, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Extraordinary role of Hg in enhancing the thermoelectric performance of p-type SnTe, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 267–277, <https://doi.org/10.1039/C4EE01463D>.
- [12] A. Banik, A. Biswas, Lead-free thermoelectrics: promising thermoelectric performance in p-type $\text{SnTe}_{1-x}\text{S}_x\text{Se}_x$ system, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 9620–9625, <https://doi.org/10.1039/C4TA01333F>.
- [13] G.J. Tan, F.Y. Shi, H. Sun, L.D. Zhao, C. Uher, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, SnTe–AgBiTe₂ as an efficient thermoelectric material with low thermal conductivity, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 20849–20854, <https://doi.org/10.1039/C4TA05530F>.
- [14] G.J. Tan, F.Y. Shi, S.Q. Hao, H. Chi, L.D. Zhao, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Codoping in SnTe: enhancement of thermoelectric performance through synergy of resonance levels and band convergence, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 5100–5112, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00837>.
- [15] L.D. Zhao, X. Zhang, H.J. Wu, G.J. Tan, Y.L. Pei, Y. Xiao, C. Chang, D. Wu, H. Chi, L. Zheng, Enhanced thermoelectric properties in the counter-doped SnTe system with strained endotaxial SrTe, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2366–2373, <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13276>.
- [16] L.J. Zhang, J.L. Wang, Z.X. Cheng, Q. Sun, Z. Li, S.X. Dou, Lead-free SnTe-based thermoelectrics: enhancement of thermoelectric performance by doping with Gd/Ag, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 7936–7942, <https://doi.org/10.1039/C6TA01994C>.
- [17] J. He, X.J. Tan, J.T. Xu, G.Q. Liu, H.Z. Shao, Y.J. Fu, X. Wang, Z. Liu, J.Q. Xu, H. C. Jiang, Valence band engineering and thermoelectric performance optimization in SnTe by Mn-alloying via a zone-melting method, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 19974, <https://doi.org/10.1039/C5TA05535K>.
- [18] Y. Sajad, M.T. Pettes, Nanoscale self-assembly of thermoelectric materials: a review of chemistry-based approaches, *Nanotechnology* 29 (2018) 432001, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aad673>.
- [19] R.J. Mehta, Y. Zhang, C. Karthik, B. Singh, R.W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, G. Ramanath, A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly, *Nat. Mater.* 11 (2012) 233–240, <https://doi.org/10.1038/nmat3213>.

- [20] G. Dong, Y. Zhu, L. Chen, Microwave-assisted rapid synthesis of Sb_2Te_3 nanosheets and thermoelectric properties of bulk samples prepared by spark plasma sintering, *J. Mater. Chem.* 20 (2010), <https://doi.org/10.1039/B915107A>, 1976–1981.
- [21] Y. Li, C. Cheng, Y. Lei, M. Wang, R.D. Wan, Ultra-fast preparation of high-performance thermoelectric bulk $\text{TiNiSb}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}$ by microwave synthesis, *Dalton Trans.* 46 (2017) 33–38, <https://doi.org/10.1039/C6DT04218J>.
- [22] H. Xu, G. Chen, R. Jin, D. Chen, Y. Wang, J. Pei, Y. Zhang, C. Yan, Z. Qiu, Microwave-assisted synthesis of Bi_2Se_3 ultrathin nanosheets and its electrical conductivities, *CrystEngComm* 16 (2014) 3965–3970, <https://doi.org/10.1039/C4CE00004H>.
- [23] V.B. Ghanwat, S.S. Mali, C.S. Bagade, R.M. Mane, C.K. Hong, P.N. Bhosale, Thermoelectric properties of indium(III)-doped copper antimony selenide thin films deposited using a microwave-assisted technique, *Energy Technol.* 4 (2016) 835–842, <https://doi.org/10.1002/ente.201500508>.
- [24] R.I. Badiger, S. Narendranath, M.S. Srinath, Microstructure and mechanical properties of Inconel-625 welded joint developed through microwave hybrid heating, *Proc. Inst. Mech. Eng. B J. Eng. Manuf.* 232 (2018) 2462–2477, <https://doi.org/10.1177/0954405417697350>.
- [25] C. Rudradawong, P. Sukwisute, P. Limsuwan, Energy-saving synthesis and β -phase enhancement of Cu_2Se thermoelectric materials via the microwave hybrid heating technique, *J. Alloys Compd.* 879 (2021) 160513, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160513>.
- [26] R.R. Mishra, A.K. Sharma, Microwave–material interaction phenomena: heating mechanisms challenges and opportunities in material processing, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 81 (2016) 78–97, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.035>.
- [27] M. Gupta, W.L.E. Wong, Enhancing overall mechanical performance of metallic materials using two-directional microwave assisted rapid sintering, *Scripta Mater.* 52 (2005) 479–483, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.11.006>.
- [28] E. Alleno, D. Berardan, C. Bui, C. Candolfi, R. Daou, R. Decourt, E. Guilmeau, S. Hebert, J. Hejtmanek, B. Lenoir, P. Masschelein, V. Ohorodnichuk, M. Pollet, S. Populoh, D. Ravot, O. Rouleau, M. Soulier, A round robin test of the uncertainty on the measurement of the thermoelectric dimensionless figure of merit of $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}\text{Sb}_3$, *Rev. Sci. Instrum.* 86 (1) (2015), 011301, <https://doi.org/10.1063/1.4905250>.
- [29] J. Kunc, M. Rejhon, Raman 2D peak line shape in epigraphene on SiC, *Appl. Sci.* 10 (2020) 2354, <https://doi.org/10.3390/app10072354>.
- [30] Z. Zhou, J. Yang, Q. Jiang, X. Lin, J. Xin, A. Basit, J. Hou, B. Sun, Enhanced thermoelectric performance of SnTe: high efficient cation – anion Co-doping, hierarchical microstructure and electro-acoustic decoupling, *Nano Energy* 47 (2018) 81–88, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.045>.
- [31] J. Androulakis, C.H. Lin, H.J. Kong, C. Uher, C.I. Wu, T. Hogan, B.A. Cook, T. Caillat, K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis, Spinodal decomposition and nucleation and growth as a means to bulk nanostructured thermoelectrics: enhanced performance in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ -PbS, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 9780–9788, <https://doi.org/10.1021/ja071875h>.
- [32] P. Bauer Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, J. Dadda, E. Muller, R.P. Hermann, Lattice dynamics and structure of GeTe, SnTe and PbTe, *Phys. Status Solidi B* 250 (2013) 1300–1307, <https://doi.org/10.1002/pssb.201248412>.
- [33] S. Bukshpan, Determination of the Debye temperature of SnTe using the Mössbauer effect in ^{119}Sn and ^{125}Te , *Solid State Commun.* 6 (1968) 477–478, [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(68\)90059-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(68)90059-8).
- [34] N. Daichakomphu, A. Harnwungmoung, N. Chanlek, R. Sakdanuphab, A. Sakulalavek, Figure of merit improvement of delafossite CuAlO_2 with the addition of Fe and graphene, *J. Phys. Chem. Solid.* 134 (2019) 29–34, <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.032>.