

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si
โดยใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแกลบ

SYNTHESIS OF THERMOELECTRIC MATERIAL Mg_2Si USING
 SiO_2 EXTRATED FROM RICE HUSKS AS A STARTING MATERIAL



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-SC-M-030-020

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si
โดยใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแกลบ

SYNTHESIS OF THERMOELECTRIC MATERIAL Mg_2Si USING
 SiO_2 EXTRATED FROM RICE HUSKS AS A STARTING MATERIAL



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ KMITL-2017-SC-M-030-020 อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS OF THERMOELECTRIC MATERIAL Mg_2Si USING
 SiO_2 EXTRATED FROM RICE HUSKS AS A STARTING MATERIAL



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2017

FACULTY OF SCIENCE

เอกสารนี้เผยแพร่เพื่อให้นักศึกษานำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ “การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si โดยใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแกลบ”
“SYNTHESIS OF THERMOELECTRIC MATERIAL Mg_2Si USING SiO_2 EXTRACTED FROM RICE HUSKS AS A STARTING MATERIAL”

ชื่อนักศึกษา นายพลกฤษณ์ ไคว้เจริญ
รหัสประจำตัว 57605083
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.ประธาน บุรณศิริ ประธานกรรมการ ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) รศ.ดร.อารีย์ วิเชียรฉาย ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบัน ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ ศุกร์ที่ 30 มิถุนายน พ.ศ.2560 เวลา 13.30-16.30 น.
สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬารามณ์วิทยาลัยลักษณะ 1 ชั้น 3

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุชนี ธนะบริพัฒน์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
วันที่.....๒๐.....เดือน.....1๐.....พ.ศ.....๖๐

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si โดยใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแกลบ
ชื่อนักศึกษา	นายพลกฤษณ์ โคว์เจริญ
รหัสประจำตัว	57605083
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2560
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

บทคัดย่อ

แมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg_2Si) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในตระกูลซิลิไซด์ (Silicide) ที่น่าสนใจเป็นอย่างมาก เพราะเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำ และมีประสิทธิภาพสูงสำหรับการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า (เมื่อ Mg_2Si เจือด้วยธาตุ Al, Ge, Sb, และ Sn) ในงานวิจัยนี้จึงหาแนวทางและเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียม Mg_2Si และการสกัด Si จากแกลบเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้น โดยสารตั้งต้นแมกนีเซียม (Mg) และซิลิกอน (Si) บริสุทธิ์ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีปฏิกิริยาแข็ง (Solid state reaction) เพื่อยืนยันการเกิดเฟสของ Mg_2Si ด้วยระบบเตาเผาท่อควอตซ์สูญญากาศ (Quartz tube vacuum furnace) ในบรรยากาศอาร์กอนและให้ค่า zT สูงสุดประมาณ 8.3×10^{-4} ที่อุณหภูมิ 700 K การเตรียมแกลบที่ถูกชะล้างด้วยน้ำกลั่น (RHW) และรีฟลักซ์ด้วยกรด HCl เข้มข้น 1 N (RHR) ทั้งสองถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ ได้แกลบ RHR มีองค์ประกอบของซิลิกา (SiO_2) 99.7 % ซึ่งมากกว่า RHW ที่มีเพียง 97.0% เท่านั้น แกลบ RHR ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์โลหะ Mg ตามเงื่อนไขที่กำหนดไว้ พบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดคือการสังเคราะห์ด้วยระบบเตาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้า (Induction furnace) ที่อุณหภูมิประมาณ 600 °C เป็นเวลา 3 นาทีในบรรยากาศอาร์กอน จะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีเฟสของ Si และ MgO จากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปต้มด้วยกรด HCl ที่อุณหภูมิประมาณ 90 °C เพื่อกำจัดเฟสของ MgO แล้วนำไปกรองและอบให้แห้ง นำผงที่ได้ไปตรวจสอบด้วย XRD แสดงผลพีคการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับธาตุซิลิกอน นอกจากนี้ยังยืนยันด้วยผล EDX ที่ประกอบไปด้วยธาตุซิลิกอน 90 % และออกซิเจน 10 % ซึ่งซิลิกอนที่ได้จากแกลบนี้จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si ต่อไป

คำสำคัญ : แกลบ ซิลิกอน เทอร์โมอิเล็กทริก และแมกนีเซียมซิลิไซด์

Thesis Title	SYNTHESIS OF THERMOELECTRIC MATERIAL Mg_2Si USING SiO_2 EXTRATED FROM RICE HUSKS AS A STARTING MATERIAL
Student Name	Phonlakit Khowjalern
Student ID	57605083
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Department	Physics
Year	2017
Thesis Advisor	Asst.Prof.Dr. Chesta Ruttanapun

Abstract

Magnesium Silicide (Mg_2Si) is the most interesting Silicide thermoelectric due to friendly environment, low Calcite temperature and high efficiency in conversion heat to electricity. (When Mg_2Si is doped by Al, Ge, Sb and Sn). In the proposal of this research, to look for methods and conditions for Mg_2Si preparation and Silicon synthesis from rice husks substrate. Magnesium and Silicon were synthesized by Solid state reaction in quartz tube vacuum furnace in argon atmosphere. The maximum zT from Mg_2Si is about 8.3×10^{-4} at 700 K. Rice husks washed (RHW) was prepared by using distilled water and Rice Husks Reflux (RHR) was refluxed by using concentrated HCl acids 1 N and they were burnt at a temperature of $800^\circ C$ for 5 hours in air. The result is, RHR composed of SiO_2 99.7% which is higher than 97.0% of Silica in RHW. Then RHR was used to be substrate for interaction on Mg metal reductions following specific condition. The best condition is synthesis by induction furnace at $600^\circ C$ for 3 minutes in argon atmosphere. The production would have phase of Si and MgO . After boiled productions in HCl at $100^\circ C$ for MgO phase elimination, then filtered and broiled to dry. Powder product was investigated by XRD to appear diffraction peak matched to Silicon. Furthermore, EDX would confirm the composite of sample by Silicon 90% and Oxygen 10% which Silicon from rice husks substrate for Mg_2Si thermoelectric materials.

Keywords : Magnesium silicide, Rice husks, Silicon and Thermoelectric

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้นั้นผู้ทำวิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษา ที่คอยให้คำปรึกษา คำแนะนำ ชี้แนะแนวทางและกระบวนการคิด วิเคราะห์อันเป็นประโยชน์ในหลายๆส่วนเป็นอย่างมาก อีกทั้งคอยสนับสนุนอุปกรณ์และงบประมาณในการทำงานมาโดยตลอด ผู้วิจัยมีความซาบซึ้งในความกรุณาของอาจารย์เป็นอย่างยิ่ง จึงกราบขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณ ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก ที่กรุณาให้คำปรึกษาในเรื่องที่ไม่เข้าใจอย่างละเอียด ทำให้เกิดแนวทางดำเนินงานต่อได้ ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ประธาน บุรณศิริ และ รศ.ดร.อารีย์ วิเชียรฉาย ในความกรุณาที่เสียสละเวลามาเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ พร้อมช่วยให้คำแนะนำและข้อเสนออันเป็นประโยชน์เพื่อนำไปแก้ไขปรับปรุงในงานวิจัยให้ดียิ่งขึ้นไป

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านในศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์และศูนย์เครื่องมือวิศวกรรมเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยอำนวยความสะดวกรวมถึงให้คำแนะนำและความรู้แต่ละเทคนิคในการตรวจคุณสมบัติต่างๆของวัสดุอีกด้วย นอกจากนี้ยังขอขอบคุณคุณศุภโรช เดชะอำไพ เจ้าหน้าที่ประจำภาคศึกษาในการสอนและให้แนวทางในงานช่างทำให้สามารถดำเนินงานวิจัยได้สำเร็จลุล่วงอย่างรวดเร็ว

งานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จได้ด้วยดีก็เนื่องด้วยความร่วมมือร่วมใจกันของทุกคนในห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้ความสนับสนุน ช่วยเหลือในทุกๆสิ่ง รวมไปถึงให้กำลังใจ จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย

นอกจากนี้ต้องขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้มอบทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา(มีค่าครองชีพ) ทำให้สามารถแบ่งเบาภาระค่าใช้จ่ายที่ต้องใช้ในการดำเนินชีวิตได้เป็นอย่างมาก

ท้ายที่สุดแล้วคุณงามความดีที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ผู้วิจัยขอมอบแด่บิดา มารดาและครอบครัวอันเป็นที่รักยิ่ง และครูบาอาจารย์ทั้งหมดที่ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ตลอดจนทุกท่านๆที่เกี่ยวข้องทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นายพลกฤษณ์ ไคว้เจริญ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
คำย่อ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ความเป็นมาและลำดับเหตุการณ์สำคัญทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	7
2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect).....	7
2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect).....	9
2.2.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect) และความสัมพันธ์เคลวิน (Kelvin relation).....	11
2.3 พื้นฐานการทำงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	12
2.3.1 สมการส่งผ่านทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	12
2.3.2 ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	15
2.4 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	19
2.4.1 ความสัมพันธ์ของสภาพนำไฟฟ้า.....	19
2.4.2 ความสัมพันธ์สัมประสิทธิ์ซีเบคหรือค่ากำลังทางความร้อน.....	25
2.4.3 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อน.....	27
2.4.3.1 สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน.....	28
2.4.3.2 สภาพนำความร้อนจากการสั่นของโครงผลึก.....	29
2.5 กลุ่มของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	32
2.5.1 โลหะ.....	33
2.5.2 สารกึ่งตัวนำและฉนวน.....	33
2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg ₂ Si)	34
2.6.1 สารประกอบซิลิไซด์.....	34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.6.2 เทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบซิลิไซด์.....	35
2.6.3 สมบัติของแมกนีเซียมซิลิไซด์.....	36
2.7 แกลบ.....	38
2.7.1 องค์ประกอบของแกลบ.....	38
2.7.2 เถ้าแกลบ.....	38
2.8 ทบทวนงานทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ Mg_2Si ที่ใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแกลบ.....	40
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	42
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	42
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์.....	43
3.4 การเผาซินเตอร์ Mg_2Si สำหรับวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	45
3.4.1 การวัดอุณหภูมิบนถ้วยสแตนเลส.....	46
3.4.2 ขั้นตอนการเผาซินเตอร์ Mg_2Si	46
3.5 ขั้นตอนการเตรียม SiO_2 จากแกลบ.....	47
3.5.1 การเตรียมแกลบ.....	47
3.5.2 การรีฟลักซ์ (Reflux) แกลบ.....	48
3.5.3 การเผาแกลบ.....	48
3.6 การสกัด Si โดยใช้ SiO_2 ที่เตรียมได้จากแกลบ.....	50
3.7 เทคนิคการตรวจสอบที่เกี่ยวข้อง.....	53
3.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction : XRD).....	53
3.7.1.1 หลักการของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	53
3.7.1.2 ส่วนประกอบของเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟร็กโทมิเตอร์ (XRD) และการวิเคราะห์ผลรูปแบบการเลี้ยวเบน.....	56
3.7.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) และการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer EDX).....	57
3.7.2.1 หลักการของเทคนิคการสร้างภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	58
3.7.2.2 การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน.....	59
3.7.3 เทคนิคการวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence).....	60
3.7.3.1 หลักการของเทคนิคการหาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสาร	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
ตัวอย่างด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	60
3.7.3.2 การทำงานของเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์.....	61
3.7.4 เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis : TGA).....	61
3.7.4.1 การทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน.....	62
3.7.5 เทคนิคการวัดค่าไดแมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอร์ริต (Dimensionless Figure of Merit : zT).....	63
3.7.5.1 หลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพความต้านทานไฟฟ้า.....	63
3.7.5.2 หลักการวัดค่าสภาพนำความร้อน.....	64
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	66
4.1 ผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์.....	66
4.2 ผลการวัดอุณหภูมิบนถั่วสแตนเลสที่ระยะเวลาต่างๆ.....	70
4.3 ผลการวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ Mg_2Si	72
4.3.1 ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า และสภาพนำความร้อนของ Mg_2Si	72
4.3.2 ผลการคำนวณค่าไดแมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอร์ริตของ Mg_2Si	73
4.4 ผลการเตรียม SiO_2 จากแคลบ.....	74
4.5 ผลการสกัด Si โดยใช้ SiO_2 ที่เตรียมได้จากแคลบ.....	78
4.5.1 ผลการเตรียมเพื่อให้เกิดเฟสของ Si ที่เหมาะสม.....	78
4.5.2 ผลการสกัด Si จากแคลบ.....	79
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	82
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	82
5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัย.....	82
เอกสารอ้างอิง.....	84
ภาคผนวก.....	89
ก.การประชุมวิชาการ.....	90
ประวัติผู้เขียน.....	98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
2.1 แสดงลำดับเหตุการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโลหะ สารกึ่งตัวนำและ ฉนวนที่อุณหภูมิห้อง.....	33
2.3 พารามิเตอร์บางค่าของวัสดุซิลิไซด์ที่ใช้สำหรับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	35
2.4 โครงสร้างผลึกของสารประกอบซิลิไซด์ที่ใช้สำหรับอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	35
2.5 แสดงองค์ประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ที่พบในแกลบ.....	39
2.6 แสดงองค์ประกอบโลหะออกไซด์ที่พบในแกลบ.....	39
2.7 แสดงองค์ประกอบของเถาแกลบหลังการเผา.....	39
3.1 แสดงเงื่อนไขการเผาแคลไซน์.....	50
3.2 โครงสร้างผลึกในระบบลูกบาศก์จากเงื่อนไขไตต์นัมิลเลอร์.....	57
4.1 แสดงตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ ระยะห่างระหว่างระนาบและค่าคงที่ โครงผลึกของ MgO.....	69
4.2 แสดงตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ ระยะห่างระหว่างระนาบและค่าคงที่ โครงผลึก Mg ₂ Si.....	69
4.3 แสดงน้ำหนักของแกลบก่อนเผาและหลังเผาในช่วงอุณหภูมิ 100 – 1000 °C.....	75
4.4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ RHW และ RHR.....	77
4.5 แสดงตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ ระยะห่างระหว่างระนาบและค่าคงที่ โครงผลึกของ Si ที่ได้จากแกลบ.....	80

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า.....	1
1.2 แสดงธาตุแต่ละชนิดที่พบได้เปลือกโลกในอัตราส่วนหนึ่งต่อล้านส่วน.....	2
1.3 แสดงค่า zT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดต่างๆในช่วงอุณหภูมิ 200 – 1400 K.....	3
2.1 แผนภาพการทดลองของซีเบคโดยใช้โลหะ Bi และ Cu.....	8
2.2 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบคที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน.....	8
2.3 ปรากฏการณ์ซีเบคสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด (ก) n-type และ (ข) p-type.....	9
2.4 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน.....	10
2.5 ปรากฏการณ์เพลเทียร์สำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิด (ก) n-type และ (ข) p-type.....	11
2.6 ปรากฏการณ์ทอมสันในตัวนำที่มีเนื้อเดียวกัน.....	11
2.7 เทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูลที่มีตัวแปรและเงื่อนไขขอบเขต.....	16
2.8 แสดงประสิทธิภาพการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า โดยเปรียบเทียบจากการผันพลังงานของอุปกรณ์หรือค่า ZT	19
2.9 แสดงความเร็วของอิเล็กตรอนในสถานะคงตัวในสนามไฟฟ้าในทิศ $-x$	20
2.10 ลักษณะไดอะแกรม (ก) แลပ်พลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ (ค) การกระจายตัวของฟังก์ชันเฟอร์มี-ดิแรก และ (ง) ความหนาแน่นของพาหะของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิค.....	25
2.11 เกรเดียนต์อุณหภูมิของโลหะที่มีความยาว.....	26
2.12 แสดงโหมดการกระจายของโฟนอนในของแข็ง.....	29
2.13 แสดงลักษณะการสั่นของโฟนอน (ก) แบบอะคูสติคบริรานซ์และ (ข) แบบออฟติคัลบริรานซ์.....	30
2.14 การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของซีเบค (S) สภาพนำไฟฟ้า (σ) สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน (κ_e) และโฟนอน (κ_{ph}) ที่เป็นฟังก์ชันตามความหนาแน่นของพาหะประจุที่อุณหภูมิห้อง.....	34
2.15 โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของ Mg_2Si	37
2.16 เฟสไดอะแกรมของระบบ Mg_2Si	37
2.17 แสดงส่วนประกอบต่างๆของเมล็ดข้าว.....	38
3.1 เม็ดสารตั้งต้น $2Mg+Si$ ที่ผ่านการผสมและอัดแล้ว.....	44
3.2 แผนภาพแสดงอุณหภูมิกับเวลาที่ใช้เผาแคลไซน์ของเม็ดสารตั้งต้น $2Mg + Si$	44
3.3 (ก) เตาเผาอุณหภูมิสูง และ (ข) ระบบเตาเผาท่อควอตซ์สุญญากาศ.....	44
3.4 แผนผังแสดงกระบวนการเตรียมและวิเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si	45
3.5 แสดงการจัดวางถ้วยสแตนเลสสำหรับวัดบนอุณหภูมิบนพื้นผิว ในขณะที่ระบบเตาเผาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าทำงาน.....	46
3.6 (ก) เม็ดสาร Mg_2Si ที่อัดขึ้นรูปแล้วและ (ข) การเผาซินเตอร์ Mg_2Si ในระบบเตาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าร่วมกับระบบท่อควอตซ์สุญญากาศในบรรยากาศอาร์กอน.....	47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.7	47
3.8	48
3.9	48
3.10	49
3.11	49
3.12	51
3.13	52
3.14	52
3.15	53
3.16	54
3.17	54
3.18	56
3.19	57
3.20	58
3.21	59
3.22	60
3.23	60
3.24	61
3.25	61
3.26	62
3.27	62
3.28	63
3.29	64
3.30	65
3.31	65

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1	66
4.2	67
4.3	68
4.4	70
4.5	70
4.6	71
4.7	71
4.8	72
4.9	72
4.10	73
4.11	73
4.12	74
4.13	74
4.14	75
4.15	75
4.16	76
4.17	76
4.18	77
4.19	77
4.20	78
4.21	78
4.22	78
4.23	79
4.24	79
4.25	80
4.26	81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รายการคำย่อ

อักษรย่อ	ชื่อเต็มภาษาอังกฤษ	คำแปลภาษาไทย
TEG	Thermoelectric generator	เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก
TEC	Thermoelectric cooler	เครื่องทำความเย็นเทอร์โมอิเล็กทริก
RHW	Rice husk water	แกลบที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่น
RHR	Rice husk reflux	แกลบที่ผ่านการรีฟลักซ์ด้วยกรด



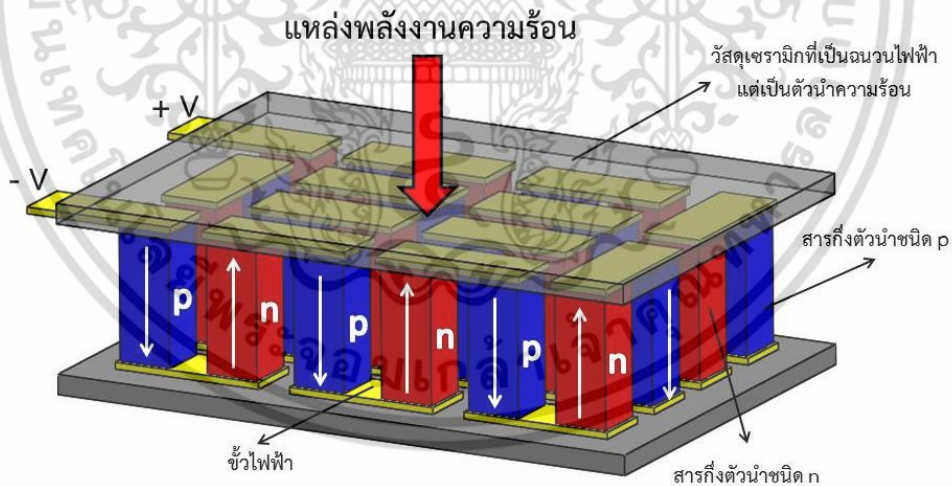
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ความร้อนเหลือทิ้ง (Waste heat) คือพลังงานที่ต้องเกิดขึ้นตามหลักอนุรักษ์พลังงานของอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) ในกฎข้อที่หนึ่งขณะเกิดการทำงานหรือมีกระบวนการต่างๆ ในทางอุตสาหกรรม ทั้งนี้ความร้อนที่เกิดขึ้นมาต้องระบายหรือปล่อยทิ้งอย่างเปล่าประโยชน์เพื่อป้องกันมิให้ระบบเสียหาย ส่วนการนำกลับมาใช้ประโยชน์นั้นส่วนใหญ่ในอุตสาหกรรมจะนำความร้อนเหล่านี้ไปน็อกกลับคืนหรือใช้ร่วมกับระบบที่สร้างขึ้นไว้ต่างหาก [1] อย่างไรก็ตามพลังงานความร้อนเหลือทิ้งเหล่านี้สามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์โดยการผันไปเป็นพลังงานไฟฟ้าด้วย “วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก” (Thermoelectric materials) ที่อยู่ภายในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric device) ส่วนมากแล้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ซึ่งมี 2 ชนิดคือ 1) n-type มีพาหะประจุส่วนใหญ่เป็นอิเล็กตรอน (มีประจุทางไฟฟ้าเป็นลบ) และ 2) p-type มีพาหะประจุส่วนใหญ่เป็นโฮล (มีประจุไฟฟ้าเสมือนเป็นบวก) แล้วนำวัสดุทั้ง 2 ชนิดมาต่อกันด้วยขั้วทางไฟฟ้าจะเรียกว่า 1 เซลล์หรือ 1 โมดูล เมื่อนำแต่ละเซลล์มาต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าจะรวมกันเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกดังรูปที่ 1.1



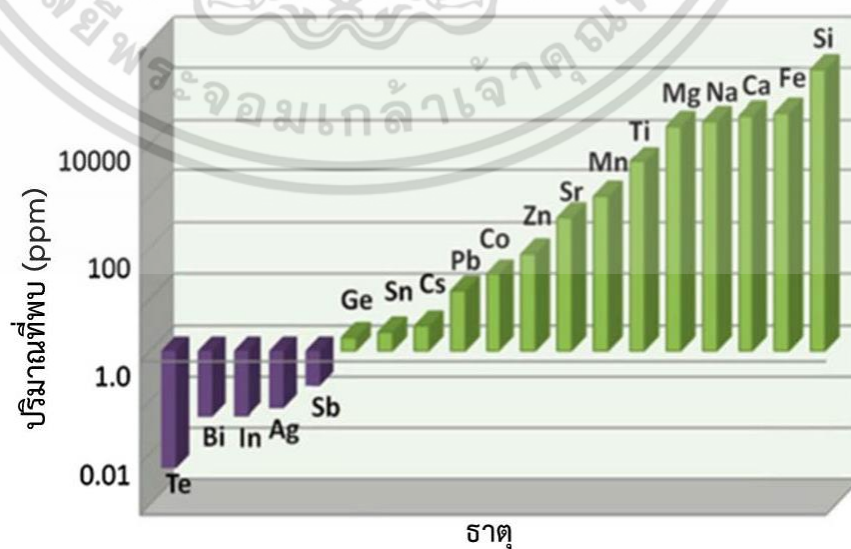
รูปที่ 1.1 อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า

ทั้งนี้จุดมุ่งหมายการวิจัยและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้สูงขึ้นโดยพิจารณาจากค่าที่เรียกว่า “ไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริต” (Dimensionless Figure of Merit) แทนด้วยสัญลักษณ์ zT นิยามไว้ว่า $zT = (S^2 \sigma / \kappa) T$ เมื่อ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือสภาพนำทานไฟฟ้า (Electrical conductivity) κ คือสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Absolute temperature) [2] ในอดีตที่ผ่านมาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นที่รู้จักและให้ค่า zT สูงนั้นมีความเป็นพิษ มีราคาแพง และยังเป็นธาตุที่หายาก ตัวอย่างเช่น Bi_2Te_3 , PbTe และ Sb_2Te_3 เป็นต้น [3] ส่งผลให้เกิดการศึกษาค้นคว้าวัสดุจำพวกใหม่ๆ ที่มีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี เพื่อให้มีราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมรวมถึงให้ได้ค่า zT ที่สูงขึ้น

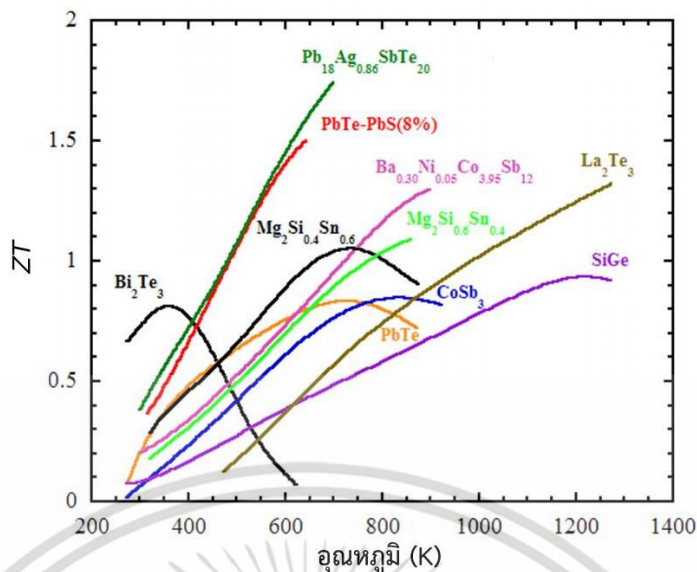
แมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg_2Si) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในตระกูลซิลิไซด์ (Silicide) มีความน่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้คือแมกนีเซียม (Mg) และซิลิกอน (Si) ทั้งสองเป็นธาตุที่พบมากในเปลือกโลก 5 ลำดับแรกดังรูปที่ 1.2 [4] การเจือ (Dope) โลหะบางชนิดลงไปใน Mg_2Si แทนที่อะตอม Si เช่น อะลูมิเนียม (Al) [5] เจอร์เมเนียม (Ge) [6] พลวง (Sb) [7] และดีบุก (Sn) [8] เป็นต้น จะทำให้ค่า zT สูงขึ้น ตัวอย่างเช่น $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ และ $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ จะให้ค่า zT สูงที่สุดประมาณ 1 ดังรูปที่ 1.3 [9] นอกจากนี้ Mg_2Si ยังมีคุณสมบัติในการเผาแคลไซน์เพื่อทำให้เกิดเฟสที่ไม่สูงมาก ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และมีน้ำหนักที่ค่อนข้างเบา

แกลบ (Rice husks) เป็นเศษวัสดุเหลือทิ้งหลังจากกระบวนการสีข้าวที่หาได้ทั่วไป แต่สิ่งสำคัญคือแกลบมีองค์ประกอบที่เป็นซิลิกา (SiO_2) อยู่ประมาณ 18 – 23 % เมื่อนำแกลบมาทำความสะอาดและเผาในช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมจะมีองค์ประกอบของ SiO_2 มากกว่า 90 % ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในสกัด Si ได้ตามสมการ $2\text{Mg} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} + 2\text{MgO}$ จากนั้นกำจัดเฟสของแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) จะเห็นได้ว่าการใช้ Si ที่สกัดได้จากแกลบเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si เป็นจุดเริ่มต้นของงานวิจัยที่ดี มีประโยชน์ต่อประเทศทั้งในด้านวิชาการและด้านอุตสาหกรรม โดยก่อให้เกิดการพัฒนาเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุและการลดต้นทุนในกระบวนการเตรียมสารตั้งต้นตามมา ซึ่งทำให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si สามารถนำไปต่อยอดการผลิตในเชิงอุตสาหกรรมโดยใช้วัตถุดิบที่มีภายในประเทศ เพื่อพัฒนาเทคโนโลยีสำหรับพลังงานทางเลือกไว้ใช้อย่างยั่งยืนต่อไปในอนาคต



รูปที่ 1.2 แสดงธาตุแต่ละชนิดที่พบได้เปลือกโลกในอัตราส่วนหนึ่งต่อล้านส่วน [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.3 แสดงค่า zT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดต่างๆ ในช่วงอุณหภูมิ 200 – 1400 K [9]

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษากระบวนการเตรียมและกระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si จากสารตั้งต้นโลหะ Mg และ Si บริสุทธิ์
- 2) เพื่อศึกษากระบวนการเตรียม SiO_2 จากแคลบ
- 3) เพื่อศึกษากระบวนการสกัด Si โดยใช้ SiO_2 จากแคลบสำหรับเตรียมเป็นสารตั้งต้นในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์ให้เกิดเฟสเดียว
- 2) เตรียม SiO_2 จากแคลบ
- 3) สกัด Si โดยใช้ SiO_2 จากแคลบสำหรับเตรียมเป็นสารตั้งต้นในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si

1.4 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

- 1) ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si
- 2) สังเคราะห์ Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์
- 3) ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการสกัด Si จากแคลบ
- 4) เตรียม SiO_2 จากแคลบ
- 5) สกัด Si โดยใช้ SiO_2 จากแคลบสำหรับเตรียมเป็นสารตั้งต้นในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si
- 6) สรุปผลงานวิจัยและเสนอแนะแนวทางในการพัฒนาต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.1 แสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ชั้น ตอน	ระยะปีที่ 1											
	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.
1												
2												
3												
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) มีความรู้ความเข้าใจในกระบวนการสังเคราะห์ที่ทำให้เกิดเฟสของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si
- 2) มีความรู้ความเข้าใจในกระบวนการสกัด Si จากแกลบ
- 3) เป็นแนวทางเริ่มต้นในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si โดยใช้ Si ที่สกัดได้จากแกลบ
- 4) นำเอาความรู้และเทคนิคที่ได้ไปประยุกต์ใช้กับงานวิจัยและงานด้านอุตสาหกรรม ก่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจศึกษาต่อในอนาคต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ความเป็นมาและช่วงเหตุการณ์สำคัญทางเทอร์โมอิเล็กทริกจะอธิบายหลักเบื้องต้นทางเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งอยู่บนพื้นฐานของปรากฏการณ์ 1) ซีเบค 2) เพลเทียร์ และ 3) ทอมสัน ต่อมาเป็นการพิสูจน์ให้เห็นถึงที่มาของค่าที่บ่งบอกประสิทธิภาพวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหรือค่า “ ZT ” ประกอบไปด้วยค่า 1) สัมประสิทธิ์ซีเบค 2) สภาพนำไฟฟ้า และ 3) สภาพนำความร้อน โดยค่าทั้ง 3 นี้จะนำเสนอในรายละเอียดต่อไป ส่วนเนื้อหาในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยหลักแล้วจะทำการศึกษา ค้นคว้า และรวบรวมข้อมูลได้แก่ กระบวนการเตรียมและคุณสมบัติของแมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg_2Si) คุณลักษณะและองค์ประกอบของแคลบ การเตรียมซิลิกา (SiO_2) จากแคลบเพื่อสกัดซิลิกอน (Si) จากที่กล่าวมาแสดงรายละเอียดได้ในแต่ละหัวข้อดังต่อไปนี้

2.1 ความเป็นมาและลำดับเหตุการณ์สำคัญทางเทอร์โมอิเล็กทริก

ในอดีตศาสตร์ทางด้านของอุณหพลศาสตร์ (Thermodynamic) และไฟฟ้า (Electrical) ได้มีงานวิจัยในเชิงทฤษฎีและเชิงทดลองในแนวทางที่ไม่เชื่อมโยงกัน จนกระทั่งการค้นพบปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) จึงเป็นจุดเริ่มต้นของความเชื่อมโยงของศาสตร์ทั้งสองนี้ในเรื่องของความร้อน (Heat) และกระแสไฟฟ้า (Electric current) หรือที่เรียกว่า “เทอร์โมอิเล็กทริก” เข้าด้วยกัน หลังจากการค้นพบปรากฏการณ์ทั้งสองแล้วก่อให้เกิดการวิจัยและพัฒนาในศาสตร์ของเทอร์โมอิเล็กทริกตามมาอีกมากมาย โดยหลักจะเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (Thermoelectric generator : TEG) และเครื่องทำความเย็น (Thermoelectric cooler : TEC) ซึ่งแสดงลำดับเหตุการณ์สำคัญได้ตามตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงลำดับเหตุการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก[10]

ปี ค.ศ.	เหตุการณ์สำคัญ
1821	โทมัส จอห์น ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) พบว่าวงจรที่ทำมาจากโลหะสองชนิดที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดศักย์ทางไฟฟ้าขึ้นที่รอยต่อเมื่อเกิดผลต่างอุณหภูมิ ซึ่งเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค” แต่ทว่าในครั้งแรกซีเบครายงานผลการทดลองเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนแม่เหล็ก (Thermomagnetism) ซึ่งเป็นหลักการที่นำมาใช้สร้าง TEG [บรรยายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.2.1]
1822	ฌ็อง บาติสต์ โฌแซ็ฟ ฟูรีเย (Jean Baptiste Joseph Fourier) ได้ตั้งทฤษฎีการนำความร้อน (Heat conduction theory)
1823	ฮานส์ คริสเตียน เออร์สเตด (Hans Christian Oersted) ได้อธิบายรายงานผลการทดลองของซีเบคให้ถูกต้อง และเริ่มใช้คำว่า “เทอร์โมอิเล็กทริก” เป็นครั้งแรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปี ค.ศ.	เหตุการณ์สำคัญ (ต่อ)
1834	ฌอง ชาร์ล เอทานส์ เพลเทียร์ (Jean Charles Ahanse Peltier) พบว่าเมื่อให้กระแสไฟฟ้าตรงไปยังวงจรที่ทำมาจากโลหะสองชนิดที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดความร้อนและด้านเย็นขึ้นที่รอยต่อ ซึ่งเรียกว่า“ปรากฏการณ์เพลเทียร์” ซึ่งเป็นหลักการที่นำมาใช้สร้าง TEC [บรรยายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.2.2]
1854	วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson) ได้ค้นพบความสัมพันธ์ระหว่างปรากฏการณ์ซีเบคและปรากฏการณ์เพลเทียร์ โดยใช้ทฤษฎีทางอุณหพลศาสตร์อธิบายจนเกิดเป็น“ปรากฏการณ์ทอมสัน” [บรรยายเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.2.3]
1909 - 1911	เอ็ดมันด์ ออเทินกีร์ส (Edmund Altenkirch) ได้ทำการแสดงการคำนวณเชิงทฤษฎีของ TEG และ TEC สรุปความได้ว่า วัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดีจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าที่สูง แต่มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำ
1928	อับราม เฟโดโรวิช ไอออฟเฟ (Abram Fedorovich Ioffe) ได้เริ่มต้นพัฒนาทฤษฎีใหม่ๆ ทางฟิสิกส์ของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เพื่อที่จะมาอธิบายการแปลงพลังงานทางเทอร์โมอิเล็กทริก
1947	มาเรีย เทลเคส (Maria Telkes) ได้สร้างเครื่อง TEG ตัวแรกที่มีประสิทธิภาพการแปลงพลังงานได้ถึง 5%
1949	อับราม เฟโดโรวิช ไอออฟเฟ (Abram Fedorovich Ioffe) ริเริ่มใช้ค่าฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริต (Figure of Merit : z) ที่บ่งบอกประสิทธิภาพวัสดุและอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก
1954	จูเลียน โกลด์สไมด์ (Julian Goldsmid) ได้ทำให้พื้นผิวมีความเย็น 0 °C ด้วย TEC โดยใช้วัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริกบิสมัทเทลลูไรด์ (Bi_2Te_3)
1959	บริษัท Westinghouse ได้ทำการเปิดตัวตู้เย็นขนาดใหญ่ โดยใช้วัสดุบิสมัทเทลลูไรด์ แต่ไม่ประสบความสำเร็จในเชิงพาณิชย์เนื่องจากมีราคาที่สูงมาก
1959	เกิดเครื่อง TEG จากกัมมันตภาพรังสีที่ชื่อว่า "SNAP 3" หลังจากนั้น 2 ปีอุปกรณ์ตัวนี้ได้ถูกติดตั้งในยานอวกาศเพื่อสนับสนุนการทำงานของระบบ Transit 4A ซึ่งเป็นระบบนำทางชนิดแรกที่ใช้กับดาวเทียมที่โคจรรอบโลก
1968	SNAP-19 กลายเป็นเครื่อง TEG ตัวแรกที่ได้ติดตั้งไปกับยานอวกาศที่ถูกส่งไปทำภารกิจขององค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติ (NASA) ทั้งนี้เทอร์โมอิเล็กทริกยังพิสูจน์ให้เห็นถึงการให้พลังงานเมื่อยานอวกาศอยู่ห่างจากดวงอาทิตย์ในระยะไกล
1970	เครื่องกระตุ้นหัวใจตัวแรกที่ได้รับพลังงานจากเครื่อง TEG จากกัมมันตภาพรังสีของไอโซโทปขนาดเล็กสร้างโดยบริษัท Medtronic ถูกฝังเข้าไปในร่างกายมนุษย์ครั้งแรกที่ประเทศฝรั่งเศส
1977	องค์การบริหารการบินและอวกาศแห่งชาติ (NASA) ได้เปิดตัว Voyagers 1 และ 2 โดยใช้พลังงานจาก MHW-RTG3 ซึ่งเป็นเครื่อง TEG ที่ทำจากวัสดุซิลิกอนเจอร์มาเนียม (SiGe)
1993	D. Hicks และ M.S. Dresselhaus ได้เสนอแนวคิดใหม่ที่ระบุว่านาโนเทคโนโลยีมีความสำคัญในการพัฒนาประสิทธิภาพทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบมิติล่าง ซึ่งจะนำไปสู่ยุคใหม่ทางการวิจัยในศาสตร์นี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปี ค.ศ.	เหตุการณ์สำคัญ (ต่อ)
1995	จอห์น แฟร์แบงส์ (John Fairbanks) วิศวกรที่กระทรวงพลังงานของสหรัฐฯ ได้พัฒนาเครื่อง TEG สำหรับเครื่องยนต์ในรถยนต์ หลังจากบริษัท Porsche ได้ทำตัวต้นแบบขึ้นไว้โดยใช้วัสดุไอรอนซิลิไซด์ (FeSi)
1998	บริษัท Seiko ได้เปิดตัวนาฬิการุ่น Thermic ซึ่งเป็นนาฬิกาตัวแรกที่ใช้พลังงานความร้อนจากร่างกายมนุษย์ โดยใช้วัสดุบิสมัทเทลลูไรด์เป็นส่วนประกอบในการกำเนิดพลังงาน
1999	บริษัท Amerigon ได้ทำเบาะนั่งตัวแรกที่ทำให้ความเย็นได้ด้วย TEC ในรถยนต์ยี่ห้อ Lincoln รุ่น Navigator และยี่ห้อ Toyota รุ่น Lexus โดยใช้วัสดุเป็นบิสมัทเทลลูไรด์
2001	สถาบันวิจัย RTI ได้เผยให้เห็นถึงการพัฒนาประสิทธิภาพวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ผ่านๆ มาในช่วง 40 ปีโดยใช้วัสดุในระดับนาโน โครงสร้างนาโนจะนำไปศึกษาในกลุ่มวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่างๆ เช่น Tellurides, Skutterudites, Half Heusters, Silicides, และ Silicon ซึ่งก่อให้เกิดวัสดุใหม่ๆ ที่มีประสิทธิภาพสูงขึ้น
2004	กระทรวงพลังงานของสหรัฐฯ ได้ร่วมมือกับบริษัท General Motors, BMW, Caterpillar, และอื่นๆ มีแผนการให้เงินทุนสร้างเครื่อง TEG สำหรับรถยนต์
2013	Voyager 1 กลายเป็นวัตถุชิ้นแรกที่มนุษย์สร้างขึ้นที่จะออกจากระบบสุริยะจักรวาลและเข้าสู่ห้วงอวกาศ หลังจากที่ถูกขับเคลื่อนอย่างต่อเนื่องโดยเครื่อง TEG เป็นเวลา 36 ปี

2.2 ปรากฏการณ์พื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริก

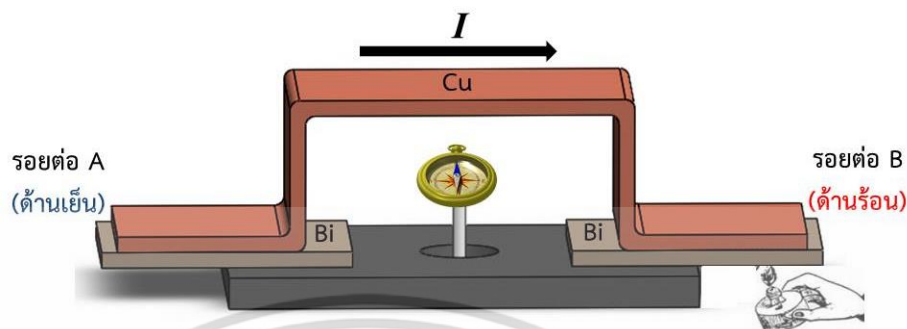
คำว่า “เทอร์โมอิเล็กทริก” จะสื่อให้เห็นถึงความเกี่ยวข้องระหว่างความร้อนและไฟฟ้า การที่จะอธิบายศาสตร์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้อย่างสมบูรณ์นั้น ก็ต่อเมื่อมีความเข้าใจในปรากฏการณ์หลักทั้งสามซึ่งเป็นรากฐานของปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งแสดงรายละเอียดได้ดังต่อไปนี้

2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) [11]

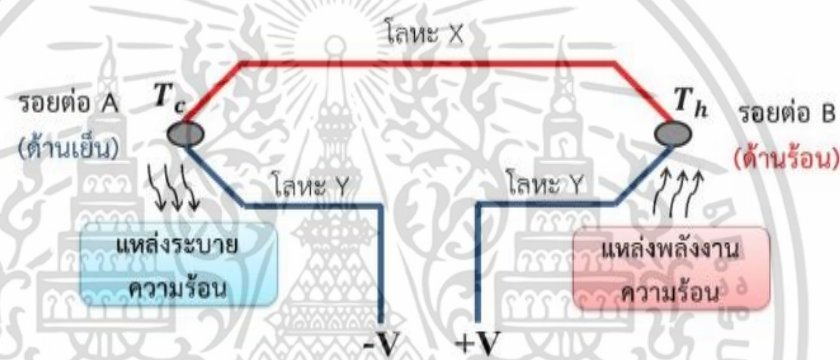
ในปีค.ศ.1821 โธมัส จอห์น ซีเบค ได้ทำการทดลองแล้วพบว่า ในวงจรปิดที่ประกอบด้วยโลหะสองชนิดที่แตกต่างกันคือทองแดง (Copper) กับบิสมัท (Bismuth) เมื่อให้ความร้อนที่ด้านหนึ่งระหว่างรอยต่อของโลหะทั้งสอง ส่งผลทำให้เข็มทิศ (Magnetic needle) เบี่ยงเบนไปจากตำแหน่งเดิม ทำให้ซีเบคเข้าใจและรายงานว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนแม่เหล็ก (Thermomagnetism) ตามรูปที่ 2.1

หลังจากนั้นไม่นาน ฮานส์ คริสเตียน เออร์สเตด ได้อธิบายผลการทดลองซีเบคที่ถูกต้องคือการที่เข็มทิศเบนนั้นเกิดจากสนามแม่เหล็กที่ถูกเหนี่ยวนำขึ้นในโลหะทั้งสองชนิดที่มีกระแสไฟฟ้าไหลตามกฎของฟาราเดย์ (Faraday's law) โดยกระแสไฟฟ้าที่ไหลในวงจรมีเกิดขึ้นเนื่องจากศักย์ทางไฟฟ้าที่รอยต่อทั้งสองไม่เท่ากัน อันเป็นผลมาจากความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิด้านร้อนกับด้านเย็น ทำให้เออร์สเตด รายงานใหม่ว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนไฟฟ้าหรือเรียกว่า “เทอร์

โมอิลีกทริก” แทนการรายงานเดิมของซีเบค แต่อย่างไรก็ตามซีเบคได้ทำการทดลอง ค้นพบและ รายงานผลเป็นคนแรกจึงเรียกว่า “ปรากฏการณ์ซีเบค”



รูปที่ 2.1 แผนภาพการทดลองของซีเบคโดยใช้โลหะ Bi และ Cu [12]



รูปที่ 2.2 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบคที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 2.2 เส้นลวดโลหะ X และโลหะ Y ถูกเชื่อมต่อเป็นวงจรรูปร่างที่กำหนดให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็น 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

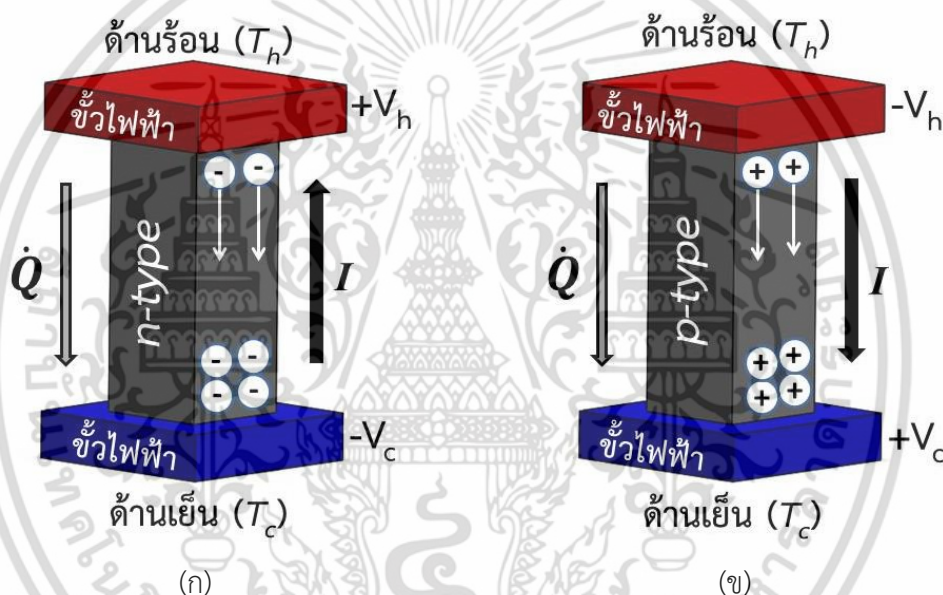
$$S = S_X - S_Y = \frac{V_A - V_B}{T_h - T_c} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

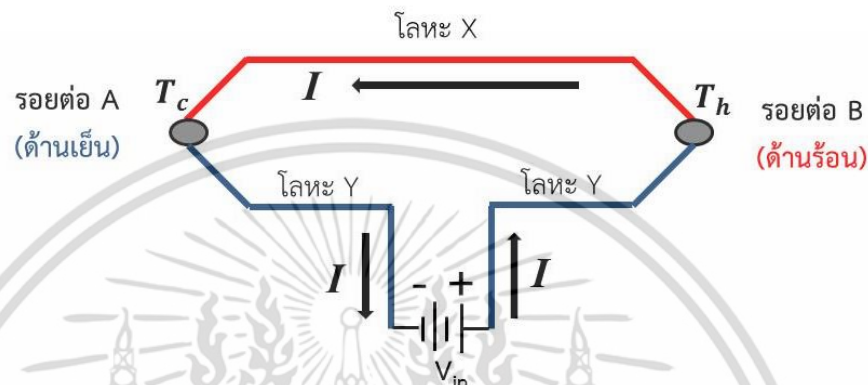
จากรูปที่ 2.3(ก) และ 2.3(ข) ถ้ากำหนดให้จุดอ้างอิงการวัดความต่างศักย์ทางไฟฟ้าเมื่อด้านเย็น (T_c) วัดค่าศักย์ทางไฟฟ้าที่สูงกว่าด้านร้อน (T_h) จะส่งผลให้การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในสารกึ่งตัวนำชนิด p-type มีค่าเป็นบวกและชนิด n-type มีค่าเป็นลบเสมอ ทำให้ทราบถึงชนิดของวัสดุสารกึ่งตัวนำได้ตามสมการ

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



รูปที่ 2.4 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่รอยต่อโลหะสองชนิดที่แตกต่างกัน

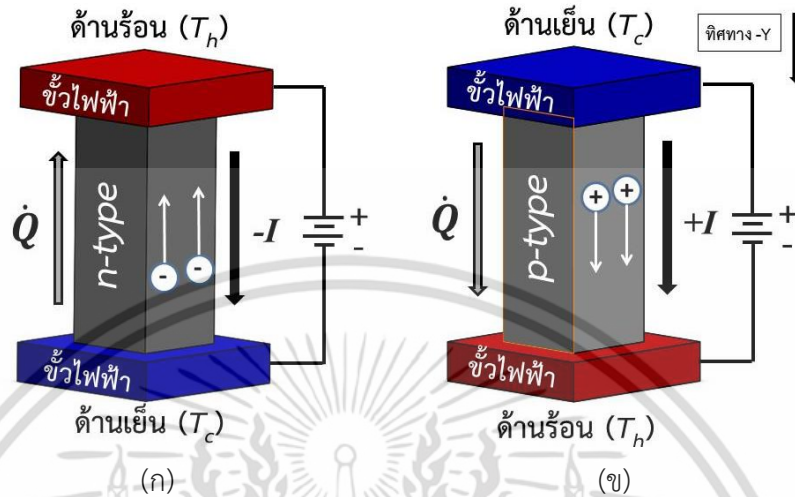
จากรูปที่ 2.4 แหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรง (V_{in}) ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของประจุอันเป็นผลจากสนามไฟฟ้าจากรอยต่อ A ไปยังรอยต่อ B ทำให้อุณหภูมิที่รอยต่อ B มีค่าเพิ่มขึ้น (T_h) และทำให้อุณหภูมิที่รอยต่อ A มีค่าลดลง (T_c) ทั้งนี้ในวัสดุแต่ละชนิดจะมีอัตราแลกเปลี่ยนกำลังความร้อนที่แตกต่างกันขึ้นกับค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ จากวงจรคูลควบที่ประกอบด้วยโลหะ 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 จะพบว่าที่ปลายของวัสดุทั้งสองจะมีค่าผลต่างอุณหภูมิที่ตรงข้ามกันอันเนื่องมาจากพหะประจุคนละชนิดกัน เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงในทิศทางเดียวกัน ถ้ากำหนดให้การอ้างอิงของการจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงมีทิศทางตามแนวพิกัดแกน -Y มีผลทำให้ด้านบนจะมีอุณหภูมิสูง (T_c) กว่าอุณหภูมิด้านล่าง (T_h) จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าเป็น $-I$ ในส่วนของด้านล่างมีอุณหภูมิสูง (T_h) กว่าอุณหภูมิด้านบน (T_c) จะให้ค่ากระแสไฟฟ้าเป็น $+I$ จะส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ในสารกึ่งตัวนำชนิด n-type มีค่าเป็นลบและชนิด p-type มีค่าเป็นบวกเสมอ ทำให้ทราบถึงชนิดของวัสดุสารกึ่งตัวได้ตามสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

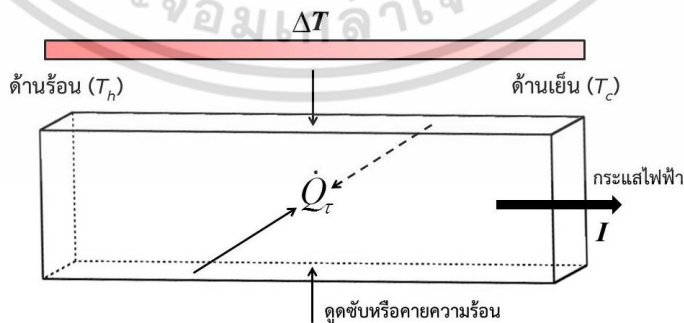
$$\Pi = \frac{\dot{Q}_\Pi}{-I} \quad \text{หรือ} \quad \Pi = \frac{\dot{Q}_\Pi}{+I} \quad (2.5)$$



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

2.2.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect) และความสัมพันธ์เคลวิน (Kelvin relation) [14][15]

ในปี ค.ศ.1854 วิลเลียม ทอมสัน ได้เป็นบุคคลแรกอธิบายปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกในด้านทฤษฎี ซึ่งได้บรรยายเชิงพิสูจน์ได้ว่าการดูดซับความร้อนหรือคายกำลังความร้อน (\dot{Q}_τ) ของวัสดุตัวนำที่มีเนื้อเดียวกันจะเกิดขึ้นได้เมื่อในขณะนั้นมีกระแสไฟฟ้า (I) ไหลผ่านพร้อมกับมีผลต่างอุณหภูมิ (ΔT) ร่วมด้วย ทั้งนี้การดูดซับความร้อนหรือคายความร้อนจะขึ้นอยู่กับชนิดและทิศทางของกระแสไฟฟ้า ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงปรากฏการณ์ทอมสันในตัวนำที่มีเนื้อเดียวกัน [15]

จากที่กล่าวมาทอมสันได้แสดงการรวมปรากฏการณ์ซีเบคและปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ทอมสันเข้าด้วยกันผ่านค่าสัมประสิทธิ์ทอมสัน (τ) ได้ตามสมการต่อไปนี้ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น ไม่ใช่ว่าจะเผยแพร่เป็นการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

จากสมการที่ 2.9 จะแสดงให้เห็นถึงกระบวนการที่ผันกลับได้ (Reversible process) ของปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกระหว่างพลังงานความร้อนกับพลังงานไฟฟ้า อีกทั้งสมการนี้ยังถูกนำมาใช้วิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกดังที่จะกล่าวต่อไปในหัวข้อที่ 2.3.2

2.3 พื้นฐานการทำงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ถูกนำไปใช้ในการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า (TEG) และใช้เป็นตัวทำความเย็น (TEC) โดยอาศัยการทำงานตามปรากฏการณ์ซีเบคและปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นหลัก ซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยสมการส่งผ่านเพื่อใช้สำหรับการหาประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริก แสดงได้ดังต่อไปนี้

2.3.1 สมการส่งผ่านทางเทอร์โมอิเล็กทริก [16]

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

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

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

การบ่งบอกถึงความสัมพันธ์ของปรากฏการณ์คู่ควบ (Coupling) ทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นสามารถแสดงให้เห็นได้ด้วยความสัมพันธ์ซึ่งกันและกันของออนเซเจอร์ (Onsager reciprocal relation) ซึ่งเกี่ยวข้องกับแรงและการไหลในทางอุณหพลศาสตร์ [17] คำว่า “แรง” ในที่นี้จะสื่อถึงเกรเดียนต์ (∇) ของศักย์ไฟฟ้าและอุณหภูมิที่มีอำนาจส่งผลให้เกิดการไหลของประจุไฟฟ้าและพลังงานความร้อน ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบการตอบสนองเชิงเส้น (Linear response theory) ได้เป็น

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

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

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

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

ทั้งนี้ต้องทำการหาค่าสัมประสิทธิ์การตอบสนองเชิงเส้นทั้งหมดจากเงื่อนไขที่เกี่ยวข้อง โดยส่วนแรกจะเริ่มจากสมการที่ 2.14 เมื่อกำหนดเงื่อนไขให้อุณหภูมิในวัสดุคงที่ ($\nabla T = 0$) จะได้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เมื่อนำสมการที่ 2.16 มาเปรียบเทียบกับกฎการนำไฟฟ้าของโอห์มในสมการที่ 2.10 จะได้ค่าของ L_{11} เป็น

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

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

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

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

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

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

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

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 $-\vec{\nabla}V$ สำหรับแทนเข้าไปในสมการที่ 2.15 จะได้เป็น

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

จากสมการที่ 2.24 แสดงให้อยู่ในรูปความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าได้เป็น

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

และแสดงให้อยู่ในรูปความหนาแน่นฟลักซ์ความร้อนรวมได้เป็น

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

2.3.2 ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [18]

การวิเคราะห์ทางความร้อนในของแข็งนั้นจะใช้สมการการแพร่ของความร้อน (Heat diffusion equation) มาอธิบาย ซึ่งสามารถแสดงในรูปทั่วไปได้คือ

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

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

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

เมื่อค่า $\dot{\mathbf{q}}$ แสดงค่าได้จาก [19] คือ

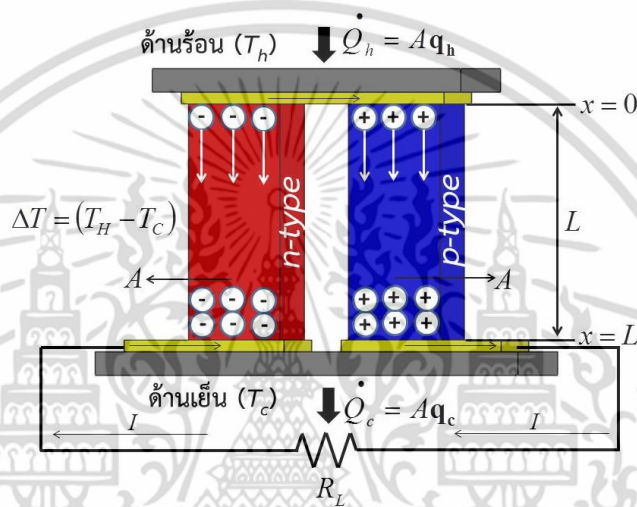
$$\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{E} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j}^2 \rho + \mathbf{j} \cdot S \vec{\nabla} T \quad (2.29)$$

เมื่อ ρ คือสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) จากนั้นนำสมการที่ 2.26 และ 2.29 แทนลงไปลงในสมการที่ 2.28 จะได้สมการการวิเคราะห์ทางความร้อนของอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาด้านนี้ เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ในเชิงวิชาการโดยไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะคงตัวเป็น

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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 “ไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริต” (Dimensionless Figure of Merit) เป็นไปตามสมการ

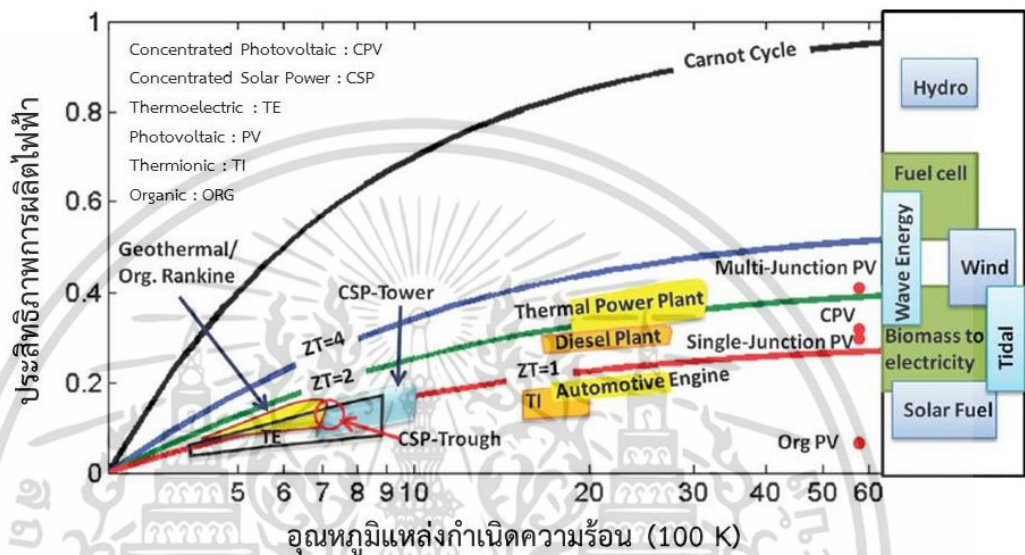
$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (2.41)$$

เมื่อ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือสภาพนำทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) κ คือสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Absolute temperature) สมการที่ 2.41 นับได้ว่ามีความสำคัญเป็นอย่างมากในวิจัยและพัฒนาทางวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดเพิ่มเติมในหัวข้อถัดไป

จากสมการที่ 2.40 นอกจากจะยังบอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้แล้วนั้น ยังสามารถแสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้าได้อีก ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงประสิทธิภาพการผันพลังงานความร้อนไปเป็นไฟฟ้า โดยเปรียบเทียบจากค่าการผันพลังงานของอุปกรณ์หรือ ZT [21]

2.4 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกจะประกอบไปด้วย ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำความร้อน และสภาพนำไฟฟ้า ที่แสดงได้ตามสมการที่ 2.40 และ 2.41 ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกสมบัติความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดังที่กล่าวไปแล้วในหัวข้อ 2.3.2 ซึ่งจะลงรายละเอียดในแต่ละส่วนดังต่อไปนี้

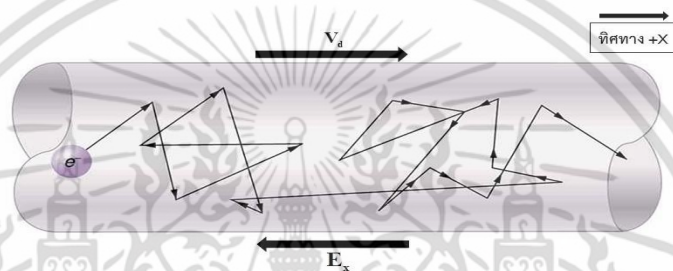
2.4.1 ความสัมพันธ์ของสภาพนำไฟฟ้า [22][23]

เริ่มต้นด้วยการพิจารณาอิเล็กตรอนในของแข็งจะมีการเคลื่อนที่อยู่เสมอเนื่องด้วยผลของพลังงานความร้อน ในสภาวะปกติอิเล็กตรอนเหล่านี้จะมีทิศทางการเคลื่อนที่แบบสุ่มเนื่องจากการชนกับโครงผลึก (Lattice) สารเจือ (Impurities) จุดบกพร่อง (Defect) ในผลึกรวมไปถึงการชนกันเอง ทำให้ระยะกระจัดสุทธิที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้เป็นศูนย์ทำให้ไม่เกิดกระแสไฟฟ้าไหล แต่ถ้ามีการป้อนสนามไฟฟ้าในทิศทาง $-x$ คือ E_x เข้าไป อิเล็กตรอนแต่ละตัวจะได้รับแรงกระทำเนื่องจากสนามไฟฟ้าทำให้ทิศทางการเคลื่อนที่เป็น $+x$ (อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า) และถ้าให้โมเมนตัมรวมของอิเล็กตรอนในแนวแกน $-x$ มีค่า p_x ที่เปลี่ยนแปลงในระยะเวลาสั้นๆ จะได้ความสัมพันธ์คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$-nq\mathbf{E}_x = \frac{d\mathbf{p}_x}{dt} \quad (2.42)$$

เมื่อ n คือความหนาแน่นอิเล็กตรอน (Electron carrier concentrations) ถ้าลองพิจารณาสมการที่ 2.42 แล้วพบว่าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่เพิ่มความเร่งคงที่ตลอดไปซึ่งเป็นสิ่งที่เป็นไปไม่ได้ แต่ในความเป็นจริงนั้นอิเล็กตรอนมีการสูญเสียพลังงานไปจากการชนกับของโฟนอน (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 ใดๆ ที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปโดยยังไม่เกิดการชน จำนวน $n(t)$ 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

อุณหภูมิของวัสดุสารกึ่งตัวนำก็มีผลต่อความหนาแน่นของพาหะ หากพิจารณาที่สภาวะสมดุลเชิงความร้อน โอกาสที่พาหะจะถูกกระตุ้นด้วยความร้อนเป็นไปตามฟังก์ชันการแจกแจงของเฟอร์มี - ดิแรก (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_1} เป็น $+\infty$ ทำให้จะ
ได้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

เมื่อ E_{vb} คือสถานะพลังงานที่ขอบล่างสุดของแถบวาเลนซ์ จากสมการที่ 2.54 และ 2.55 แทนลงในสมการที่ 2.59 จะได้เป็น

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

จะเห็นว่าขอบเขตต่ำสุดของการอินทิเกรตจะเปลี่ยนจาก E_{vb} เป็น $-\infty$ ทำให้จะได้ความหนาแน่นของโฮลเป็น

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

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 $nq\mu_e + pq\mu_h$ เมื่อพิจารณาในสารกึ่งตัวนำแบบ

อินทรีนสิกค่า $n_i = p_i$ จะได้อ่านสภาพนำไฟฟ้าเป็นไปตามสมการคือ

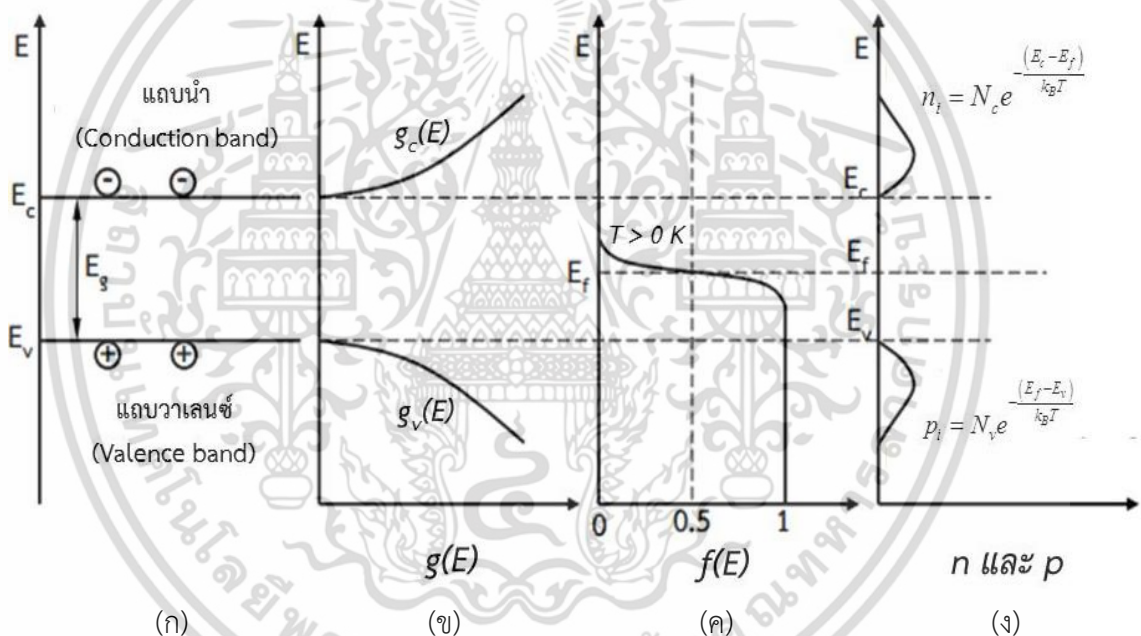
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

หรือเขียนได้เป็น

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

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



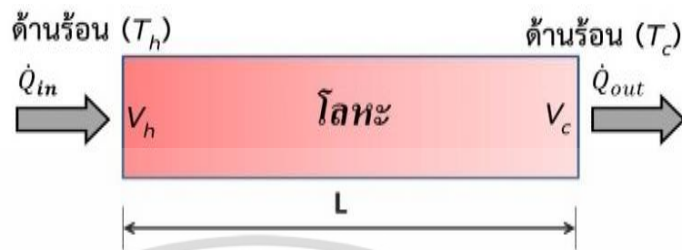
รูปที่ 2.10 ลักษณะโดอะแกร์ม (ก) แถบพลังงาน (ข) ความหนาแน่นสถานะ (ค) การกระจายตัวของฟังก์ชันเฟอร์มี-ดิแรก และ (ง) ความหนาแน่นของพาหะของวัสดุสารกึ่งตัวนำแบบอินทรีนสิก[25]

2.4.2 ความสัมพันธ์สัมประสิทธิ์ซีเบคหรือค่ากำลังทางความร้อน [26]

เริ่มด้วยการอภิปรายกำลังทางความร้อนของวัสดุจำพวกโลหะ โดยทั่วไปแล้วโลหะจะเป็นวัสดุที่มีการซ้อนทับทางสถานะพลังงาน (Degenerate) และเริ่มด้วยพิจารณาจากแท่งโลหะที่มีเกรเดียนต์อุณหภูมิแสดงได้ดังรูปที่ 2.11 โดยสมมติว่าอุณหภูมิที่ด้านหนึ่งคือ T_h และอุณหภูมิอีกด้านหนึ่งคือ T_c ($T_h > T_c$) เนื่องจากว่าค่าเฉลี่ยความเร็วของอิเล็กตรอนมีค่ามากที่ด้าน T_h ทำให้

อิเล็กตรอนเกิดการแพร่จากด้าน T_h ไปยัง T_c จึงส่งผลให้ด้าน T_h มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกและด้านอีกด้านนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

T_c มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบ เปรียบเสมือนได้ว่าแท่งโลหะมีพฤติกรรมเหมือนกับตัวเก็บประจุ (Capacitor) ความต่างศักย์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่วัดได้ ($V_h - V_c$) หากพิจารณาเปรียบเทียบกับ ศักย์ทางเคมี (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 เป็นการพิจารณาว่าอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้โดยสะดวกไม่มีสิ่งใดขวางกั้นทางด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่งเหมือนอนุภาคในแบบคลาสสิก แต่ทว่าในช่วงอุณหภูมิสูงๆ ค่าพลังงานส่งผ่านจะมีค่าน้อยกว่าพลังงานความร้อน 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 ซึ่งเป็น

ลักษณะทางอุณหพลศาสตร์จะได้เป็น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

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

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

2.4.3 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อน [14][16]

ค่าสภาพนำความร้อนมีบทบาทที่สำคัญมากในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพราะค่า ZT จะแปรผกผันกับค่าสภาพนำความร้อน การสังเคราะห์วัสดุในการวิจัยนั้นต้องการลดค่าสภาพการนำความร้อนให้มีค่าน้อยเพื่อที่จะให้วัสดุมีประสิทธิภาพสูงขึ้น ซึ่งถ้าพิจารณาในระดับมหภาค (Macroscopic) การนำความร้อนในของแข็งจะเป็นไปตามกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ตามสมการที่ 2.11 ทั้งนี้หากพิจารณาแล้วในวัสดุของแข็งการนำความร้อนของวัสดุประกอบด้วย 2 ส่วนหลักๆ คือ เกิดจากการสั่นอะตอมหรือโมเลกุลและการถ่ายโอนพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของพาหะประจุ ซึ่งแสดงผลรวมของสภาพการนำความร้อนจะได้ว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เมื่อ κ_e และ κ_{ph} คือค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนและการสั่นของโครงผลึกตามลำดับ

2.4.3.1 สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน

จากที่กล่าวในหัวข้อที่ 2.4.1 อิเล็กตรอนเป็นพาหะประจุในการนำไฟฟ้า แต่ทั้งนี้ยังสามารถนำความร้อนไปพร้อมกันได้ด้วย จากสมการที่ 2.74 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 กับสภาพนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอนในสมการที่ 2.49 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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

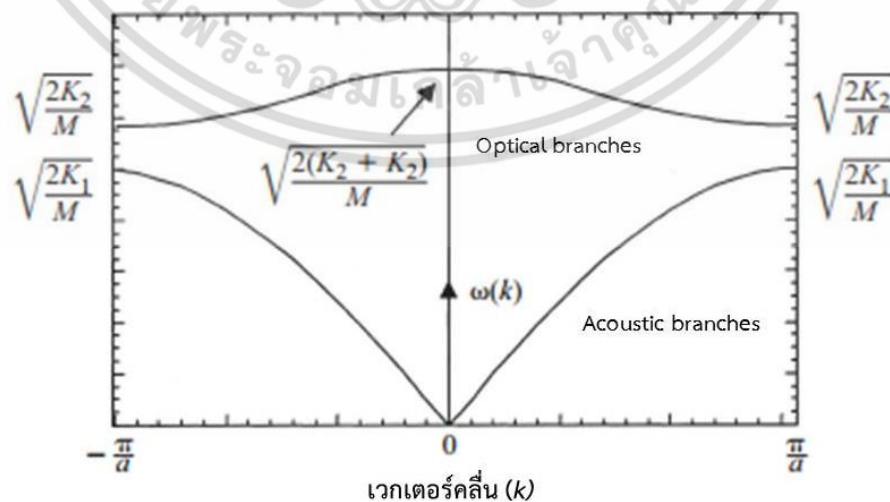
กำหนดให้ $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2$ ในสมการที่ 2.77 มีค่าคือ L_0 ซึ่งเป็นค่าคงที่ที่แสดงอัตราส่วนระหว่างสภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนกับผลคูณระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับอุณหภูมิ นำไปสู่กฎของไวต์เดอร์แมน-แฟรงค์ (Wiedemann-Franz's Law) คือ

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

เมื่อ L_0 คือ ค่าคงที่ลอเรนซ์ (Lorenz constant)

2.4.3.2 สภาพนำความร้อนจากการสั่นของโครงผลึก

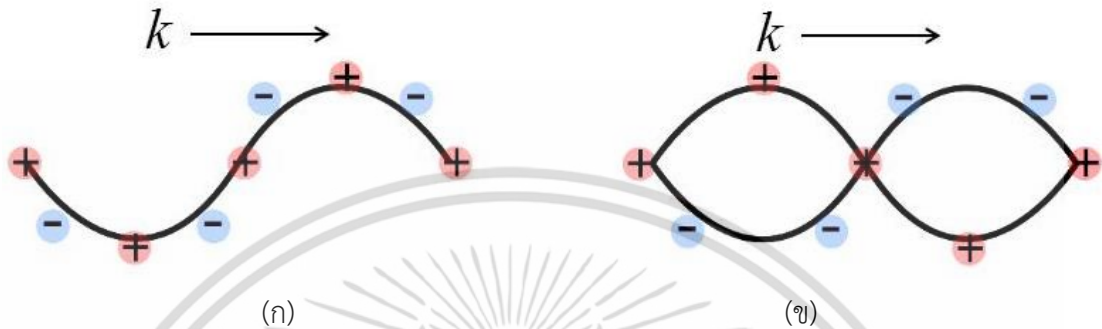
ในตอนที 2.4.3.1 ได้พูดถึงการนำความร้อนโดยพาหะประจุอิเล็กตรอนไปแล้ว ตอนนี้จะกล่าวถึงการนำความร้อนที่เกิดจากการสั่นของแลตทิซในของแข็งใดๆ เมื่ออะตอมแต่ละตัวในของแข็งมีการสั่นไปมารอบตำแหน่งสมดุล การสั่นเหล่านี้จะกระทบกับอะตอมข้างเคียงในลักษณะที่เป็นคลื่นเมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของอนุภาค ความร้อนจะถูกส่งผ่านด้วยกลุ่มคลื่นที่เกิดจากการสั่นของโครงผลึกเป็นในลักษณะอนุภาคควอนตัมที่เรียกว่าโฟนอน (Phonon) ซึ่งการกระจายของโฟนอน (Dispersion relation) ที่มีค่าความสัมพันธ์ระหว่างความถี่เชิงมุมของโฟนอน ω กับเวกเตอร์คลื่น k ของโฟนอนซึ่งจะมีค่าซ้ำเป็นคาบ ซึ่งระยะแต่ละคาบคือ $-\pi/a$ ถึง π/a โดยที่ a คือค่าคงที่โครงผลึก ทั้งนี้การกระจายโฟนอนหรือช่วงการสั่นในของแข็งทั่วไปจะมี 2 โหมดคือ อะคูสติคบรินช์ (Acoustic branches) และออปติคัลบรินช์ (Optical branches) ดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงโหมดการกระจายของโฟนอนในของแข็ง [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงการสั่นที่มีความถี่เชิงมุมต่ำจะเป็นแบบอะคูสติกรานซ์ ซึ่งแสดงการสั่นของโครงผลึกที่มีเฟสตรงกันดังรูปที่ 2.13(ก) และในช่วงการสั่นความถี่เชิงมุมสูงจะเป็นแบบออปติคอลกรานซ์ ซึ่งแสดงถึงการสั่นของโครงผลึกในเฟสตรงกันข้ามกัน พบว่าถ้าหากว่าอะตอมสองตัวมีประจุตรงกันข้ามกันจะสามารถกระตุ้นการสั่นสนามไฟฟ้าในคลื่นแสงได้จึงเป็นที่มาของชื่อออปติคอลกรานซ์ดังรูปที่ 2.13(ข)



รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะการสั่นของโฟนอน (ก) แบบอะคูสติกรานซ์ และ (ข) แบบออปติคอลกรานซ์ [31]

สภาพนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนจากสมการที่ 2.72 ในเทอมที่สองทางด้านขวาสามารถประมาณได้โดยใช้ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส (Classical kinetic theory of gases) แสดงได้คือ

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} C_{ph} l_{ph} v_{ph} \quad (2.79)$$

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 ซึ่งโดยปกติแล้วการนำความร้อนจะอาศัยโฟนอนในโหมดอะคูสติกรานซ์มากกว่าโฟนอนในโหมดออปติคอลกรานซ์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากความเร็วกลุ่มของโฟนอน (Group velocity of phonon) $\partial\omega(k)/\partial k$ ในโหมดอะคูสติก จะมีค่าสูงกว่า เมื่อพิจารณาฟลักซ์ความร้อนสุทธิที่ถูกพาด้วยโฟนอน โดยการรวมโฟนอนทุกโหมด k ที่ถูกกระตุ้นออกจากสถานะสมดุลพร้อมที่จะนำความร้อนจะได้ว่า

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

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

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

แต่ถ้าเป็นกรณีที่โฟนอนถูกรบกวนจากสมดุลโดยเกรเดียนต์อุณหภูมิ $\bar{\nabla}T$ และอยู่ภายใต้สภาวะคงที่ จะเขียนสมการของโบลต์ซมันน์เพื่อหาฟังก์ชันการกระจายโฟนอนจะได้

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

นำสมการที่ 2.83 ไปแทนในสมการ 2.81 จะได้

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

จากสมการที่ 2.84 นำไปเปรียบเทียบกับกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ในสมการที่ 2.11 จะได้ทำให้ค่าสภาพนำความร้อนจากโฟนอนคือ

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

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

คือความหนาแน่นของสถานะโฟนอน ณ สถานะ k จะได้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

ในอีกทางหนึ่งความหนาแน่นสถานะที่เป็นฟังก์ชันของเวกเตอร์คลื่นสามารถแปลงให้เป็นความหนาแน่นของสถานะในฟังก์ชันความถี่เชิงมุม ω โดยอาศัยแนวคิดของเดอบายว่าโฟนอนที่เกี่ยวข้องกับการนำความร้อนนั้น จะอยู่ในอะคูสติกบรานซ์และการกระจายของโฟนอนมีความสัมพันธ์ในลักษณะ $\omega(k) = v_g k$ 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

2.5 กลุ่มของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [32]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลุ่มทางวัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแบ่งได้เช่นเดียวกับวัสดุทั่วไปคือ โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนทั้งนี้ในสารประกอบแต่ละชนิดก็ให้ประสิทธิภาพออกมาที่ไม่เหมือนกัน แต่สามารถแสดงภาพรวมได้ดังต่อไปนี้

2.5.1 โลหะ

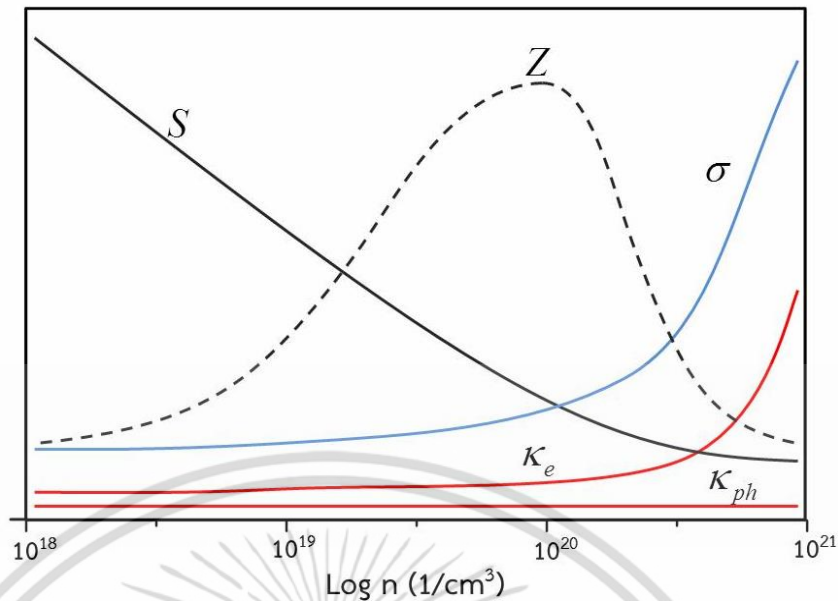
วัสดุในกลุ่มโลหะมีพาหะคืออิเล็กตรอนอิสระ (Free electron) ที่มีสถานะสูงสุดใกล้กับระดับพลังงานเฟอร์มิ (E_f) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมาจับตัวรวมกันเป็นผลึกต่างก็ทำให้อิเล็กตรอนอิสระออกมาที่ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งผลึก เมื่อมีสนามไฟฟ้ามากระทำกับอิเล็กตรอนก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่ง ได้ง่ายทำให้เกิดอิทธิพลต่อกระแส และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าต่ำที่อุณหภูมิ 300 K จะได้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริต (Z) เท่ากับ $3 \times 10^{-6} K^{-1}$ ซึ่งมีค่าน้อยมาก เช่นนั้นโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้งานด้านเทอร์โมอิเล็กทริก แต่พวกก็มีโลหะผสม (Alloy) บางชนิดที่ให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี เช่น Bi_2Te_3 $PbTe$ Mg_2Si 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 อย่างไรก็ตามอย่างไรก็ตามสภาพการนำไฟฟ้าสำหรับฉนวนค่อนข้างต่ำ โดยปกติอยู่ในระดับ $10^{-12} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ หรือต่ำกว่านั้น ทั้งหมดนี้สามารถพิจารณาได้จากตารางที่ 2.2 และรูปที่ 2.14 ซึ่งเป็นตารางเปรียบเทียบค่า Z สำหรับโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวนที่อุณหภูมิห้อง

ตารางที่ 2.2 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนที่ อุณหภูมิห้อง[32]

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



รูปที่ 2.14 การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของซีเบค (S) สภาพนำไฟฟ้า (σ) สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน (K_e) และโฟนอน (K_{ph}) ที่เป็นฟังก์ชันตามความหนาแน่นของพาหะประจุที่อุณหภูมิห้อง[14]

2.6 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแมกนีเซียมซิลิไซด์

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Mg_2Si) เป็นวัสดุจำพวกโลหะผสม ทั้งนี้ยังสามารถจัดให้อยู่ในประเภทสารประกอบซิลิไซด์ (Silicide) เนื้อหาในหัวข้อนี้จะเป็นการบรรยายภาพรวมของสารประกอบชนิดนี้ร่วมกับคุณสมบัติของ Mg_2Si แสดงได้ดังนี้

2.6.1 สารประกอบซิลิไซด์ [33]

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำพวกสารประกอบซิลิไซด์ได้มีการรายงานคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกมาตั้งแต่ปี 1958 [34] จนถึงปัจจุบันนี้ก็ยังเป็นที่สนใจในงานวิจัยอย่างต่อเนื่อง เพราะว่าคุณสมบัติหลักของสารประกอบจำพวกนี้คือให้ค่าไดแมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริต (ZT) สูง นอกจากนี้วัสดุชนิดนี้ยังมีราคาถูกและหาได้ง่าย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีเสถียรภาพที่ค่อนข้างสูง ซึ่งซิลิกอนจะเป็นธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักในสารประกอบซิลิไซด์ ทั้งนี้ซิลิกอนยังมีราคาถูกเมื่อเทียบกับธาตุตัวอื่นๆที่ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ตามรายงานของ E.N. Nikitin [34] เกี่ยวกับคุณสมบัติที่เกี่ยวข้องของทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบซิลิไซด์พบว่า มีความหนาแน่นทางสถานะสูง (High density of states) มีค่า n หรือ $p \approx 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ แต่มีสภาพคล่องต่ำ $\approx 10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ทั้งนี้สารประกอบซิลิไซด์ชนิดต่างจะมีค่าพารามิเตอร์คือ จุดหลอมเหลว (Melting point) ประเภทวัสดุ (Material type) ค่าไดแมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริตสูงสุด (ZT_{\max}) เอนทาลปี ($-\Delta H_f$) และช่องว่างพลังงาน (E_g) แสดงได้ตามตารางที่ 2.3 ดังต่อไปนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.3 พารามิเตอร์บางค่าของวัสดุซิลิไซด์ที่ใช้สำหรับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก[33]

วัสดุ	จุดหลอมเหลว (K)	ประเภท	โดเมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริก : ZT_{\max}	เอนทาลปี: $-\Delta H_f$ (kJ/mol)	ช่องว่างพลังงาน : E_g (eV)
$CrSi_2$	1763	p-type	0.25	108	0.7
$MnSi_{1.7}$	1430	p-type	0.7	33	0.66
$FeSi_2$	1490	n-type, p-type	0.2	74	0.87
Ru_2Si_3	1970	n-type, p-type	0.4, 0.3	134	1.1
$ReSi_{1.75}$	2213	p-type	0.7	70	0.16
$CoSi$	1700	n-type	0.2	100	0.016
$Mg_2(Si,Sn)$	1270	n-type, p-type	1.2, 0.2	-	0.77

ตารางที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของสารประกอบซิลิไซด์ที่ใช้สำหรับอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก[33]

วัสดุ	โครงสร้าง	ค่าคงที่โครงสร้างผลึก (nm)			มุมระหว่างผลึก : α
		a	b	c	
$CrSi_2$	Hexagonal	0.4431	-	0.6364	-
Mn_4Si_7	Tetragonal	0.5525	-	1.7463	-
$FeSi_2$	Orthorhombic	0.9863	0.7791	0.7833	-
Ru_2Si_3	Orthorhombic	1.1047	0.8957	0.5533	-
$ReSi_{1.75}$	Triclinic	0.3138	0.3120	0.7670	89.9
$CoSi$	Cubic	0.4445	-	-	-
Mg_2Si	Cubic	0.6338	-	-	-

2.6.2 เทอร์โมไดนามิกส์ของสารประกอบซิลิไซด์ [35]

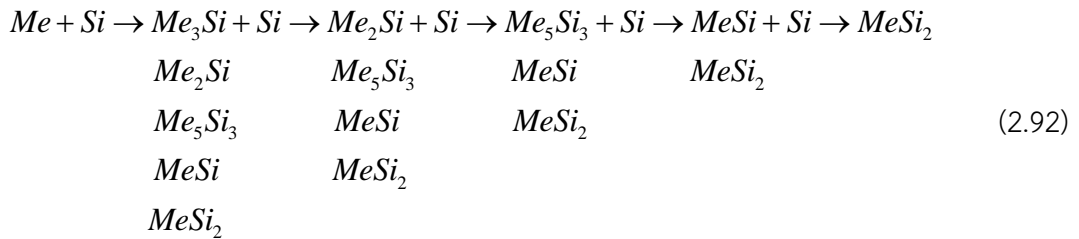
รูปแบบสมการทั่วไปของสารประกอบซิลิไซด์สามารถอธิบายได้ด้วยปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างโลหะ (Me) กับซิลิกอน (Si) ดังนี้



นอกจากนี้แล้วปฏิกิริยาของสารประกอบซิลิไซด์อาจจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีของซิลิกอนหรือโลหะกับสารประกอบซิลิไซด์ที่ขึ้นเฟสแล้วก็ได้ ในทางปฏิบัติส่วนใหญ่ที่ขึ้นเฟสของซิลิไซด์ต่างๆจะขึ้นอยู่กับปริมาณซิลิกอนว่ามีเหลือมากน้อยเพียงใด ซึ่งสามารถแสดงการเปลี่ยนแปลงเฟสต่างๆของปฏิกิริยาใน

ภาพรวมได้คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ในระบบโลหะและซิลิกอน (Metal-silicon system) นั้นสามารถที่จะมีบางเฟสหายไปหรือไปแทนที่ในตำแหน่งก็ได้ ซึ่งสามารถทำการแจกแจงรายละเอียดต่างๆจากแผนภาพเฟสไดอะแกรมของระบบสารประกอบที่สนใจได้

การวิเคราะห์ทางเทอร์โมไดนามิกส์ของปฏิกิริยาทางเคมีที่ได้กล่าวมาแล้วในสมการที่ 2.91 และ 2.92 จะกำหนดให้มีความเป็นไปได้เพื่อประมาณความน่าจะเป็นที่บางช่วงอุณหภูมิ ส่วนใหญ่ความน่าจะเป็นจะสอดคล้องกับลักษณะที่ก่อให้เกิดปฏิกิริยามีค่าเป็นลบซึ่งส่งผลทำให้เกิดผลต่างพลังงานอิสระ (Free energy) ขึ้นในระบบ ณ อุณหภูมิ T ที่ทำปฏิกิริยาจะได้ว่า[36]

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.93)$$

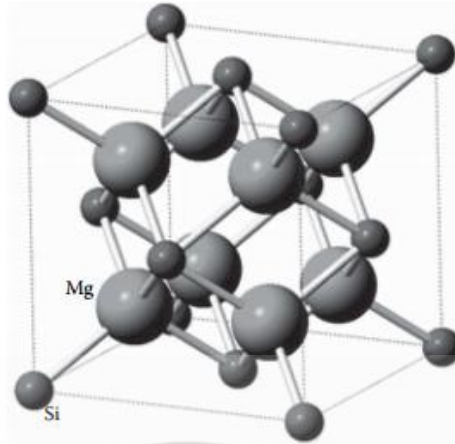
เมื่อ ΔH_{298}° และ ΔS_{298}° คือ เอนทาลปีและเอนโทรปีตามลำดับ ΔC_p คือผลต่างความจุความร้อนของสารผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น สมมติว่าผลต่างทางความจุความร้อนไม่แปรเปลี่ยนไปตามปฏิกิริยา ($\Delta C_p = \text{constant}$) จากสมการที่ 2.93 สามารถเขียนให้ง่ายขึ้นจะได้ว่า

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ - \Delta C_p [\ln(T/298) + 298/T - 1] \quad (2.94)$$

2.6.3 สมบัติของแมกนีเซียมซิลิไซด์ [35]

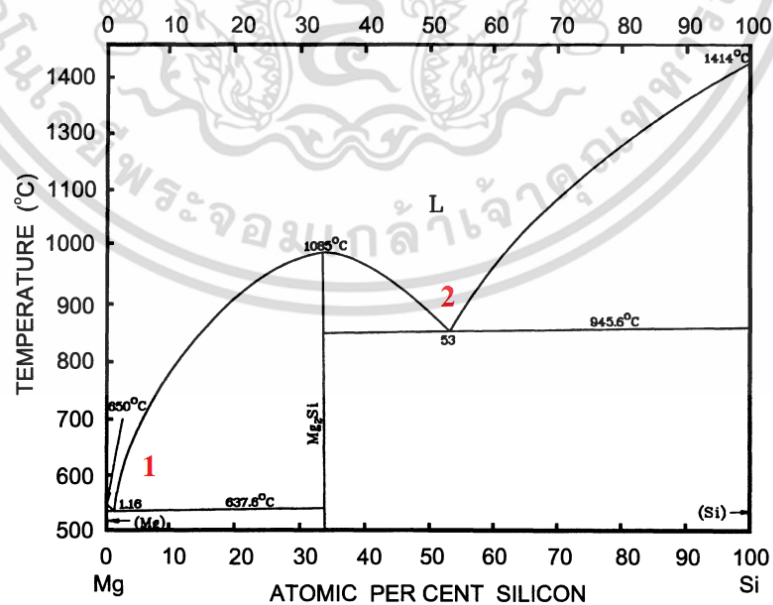
แมกนีเซียมซิลิไซด์มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เฟซเซ็นเตอร์ (Face-centered cubic : FCC) หรือที่เรียกว่าโครงสร้างผลึกประเภท CaF_2 และมี space group เป็น $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ซึ่งมีลักษณะผลึกใน 1 หน่วยเซลล์ดังรูปที่ 2.15 มีเวกเตอร์ทางตำแหน่ง (translation vector) ของระบบผลึกแบบบราวน์เวียนคือ $a_1 = a(0, 1/2, 1/2)$, $a_2 = a(1/2, 0, 1/2)$, $a_3 = a(1/2, 1/2, 0)$ เมื่อ a เป็นค่าคงที่ผลึก ค่าคงที่ระหว่างผลึกอาจจะพบได้ตั้งแต่ระยะ 0.6638 ถึง 0.6390 nm [37] อะตอมซิลิกอนแต่ละตัวนั้นจะจับกับอะตอมแมกนีเซียมอีกแปดตัวที่ตำแหน่ง $a(\pm 1/4, \pm 1/4, \pm 1/4)$ ในหน่วยเซลล์ Mg_2Si มีความหนาแน่น 1.988 g/cm³ และที่ความดัน 25×10^5 Pa และที่อุณหภูมิมากกว่า 900 °C ผลึกแบบลูกบาศก์เฟซเซ็นเตอร์ของ Mg_2Si จะเปลี่ยนรูปแบบไปเป็นแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ที่มีค่าคงที่ผลึก $a = 0.720$ nm และ $c = 0.812$ nm [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของ Mg_2Si [39]

เมื่อกลับมาพิจารณาในระบบแมกนีเซียมและซิลิกอน ($Mg-Si$ system) จะมีแผนภาพเฟส ไดอะแกรมดังรูปที่ 2.16 จากรูปแสดงให้เห็นว่า Mg_2Si มีสัดส่วนทางเคมี (Stoichiometric) เพียงอย่างเดียวในระบบ และจุดหลอมเหลวอยู่ที่ $1085^{\circ}C$ ที่จุดต่ำสุดของกราฟ (Eutectics) ทั้งสองฝั่งที่ทำให้เกิดเฟส Mg_2Si ทางด้านจุดที่ต่ำที่สุด (จุดที่ 1) ประกอบด้วยซิลิกอนโดยสัดส่วนมวล 16 % ที่ทำให้เกิดเฟส ณ อุณหภูมิ $637.6^{\circ}C$ ส่วนอีกทางด้านหนึ่ง (จุดที่ 2) ประกอบด้วยซิลิกอนโดยสัดส่วนมวล 53 % ที่ทำให้เกิดเฟส ณ อุณหภูมิ $945.6^{\circ}C$ ทั้งนี้เอนทาลปีของ Mg_2Si มีค่า -80.02 kJ/mol และ $C_p = 73.353 + (14.989 \times 10^{-3})T - (8.834 \times 10^{-5})T^2$ Jmol $^{-1}$ K $^{-1}$ ในช่วงอุณหภูมิ 298 – 873 K [40]

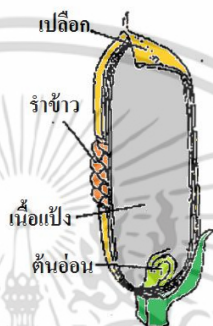


รูปที่ 2.16 เฟสไดอะแกรมของระบบ Mg_2Si [41]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 แกลบ

แกลบข้าวเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรในประเทศที่ปลูกข้าวเป็นผลผลิตหลัก โดยธรรมชาติแล้วเมล็ดข้าวจะสร้างเกาะป้องกันตัวเองระหว่างการเจริญเติบโตเป็นเปลือกแข็งที่ห่อหุ้มอยู่ภายนอกสุด ส่วนถัดมาจะเป็นเนื้อเยื่อที่เรียกว่ารำข้าว (Bran layers) ส่วนที่ลึกลงไปจะเป็นเนื้อแป้ง (Starch) และชั้นในสุดจะเป็นต้นอ่อน (Embryo) ดังรูปที่ 2.17 หลังจากการสีข้าวจะได้ส่วนที่เป็นเปลือกแข็งที่เรียกว่าแกลบ (Rich husk) ซึ่งจะนำส่วนนี้มาใช้ประโยชน์โดยเป็นสารตั้งต้นในงานวิจัยต่อไป



รูปที่ 2.17 แสดงส่วนประกอบต่างๆของเมล็ดข้าว [42]

2.7.1 องค์ประกอบของแกลบ [43]

องค์ประกอบหลักของแกลบประกอบไปด้วยสารอินทรีย์ต่างๆตามตารางที่ 2.5 นอกจากนี้แล้วยังประกอบไปด้วยสารอนินทรีย์ที่อยู่ในรูปโลหะออกไซด์ตามตารางที่ 2.6 จากตารางนี้จะเห็นว่าแกลบมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักมากถึง 21-25 % นอกจากนี้ยังประกอบไปด้วยโลหะอื่นๆซึ่งมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับซิลิกา

2.7.2 เถ้าแกลบ [44]

เถ้าแกลบคือสารอินทรีย์ที่มีในแกลบที่ได้จากการเผาต่างๆไปซึ่งจะมีปริมาณแตกต่างกันตามแหล่งเพาะปลูก จากผลการวิเคราะห์เถ้าพืชต่างๆที่ใช้ในโรงไฟฟ้าชีวมวล แกลบมีปริมาณของซิลิกาอยู่สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 86.9-97.3 % และสารประกอบออกไซด์อื่นๆในส่วนน้อยตามตารางที่ 2.7 ซึ่งคุณสมบัติของเถ้าแกลบนั้นมีลักษณะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและช่วงเวลาในการเผา โดยเถ้าแกลบที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่ำ (น้อยกว่า 500 °C) จะทำให้สารอินทรีย์เผาไหม้ไม่หมดยังหลงเหลืออยู่ แต่ถ้าเผาเถ้าแกลบที่อุณหภูมิสูง (มากกว่า 1200 °C) และใช้เวลานานพอจะทำให้ซิลิกาเป็นผลึก (Crystalline silica) ซึ่งทำให้มีความเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสม (600-1100 °C) ต่อการเผาแกลบจะทำให้ได้ซิลิกาในรูปอสัณฐาน (Amorphous silica) ซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูง โดยความว่องไวในการทำปฏิกิริยาขึ้นกับขนาดของของเถ้าแกลบ ถ้าถูกทำให้มีความละเอียดมากก็จะมีว่องไวในการทำปฏิกิริยาสูงเพราะมีพื้นที่ผิวจะเพาะ (Specific

ตารางที่ 2.5 แสดงองค์ประกอบที่เป็นสารอินทรีย์ที่พบในแกลบ [43]

องค์ประกอบสารอินทรีย์	ปริมาณ (wt%)
Cellulose	43.3
Lignin	22.0
D-Xylose	7.52
L-Arabinose	6.53
Methyl glucuronic acid	6.53
D-Galactose	2.37

ตารางที่ 2.6 แสดงองค์ประกอบโลหะออกไซด์ที่พบในแกลบ [43]

องค์ประกอบโลหะออกไซด์	ปริมาณ (wt %)
SiO ₂	21-25
Al ₂ O ₃	1.23
Fe ₂ O ₃	1.23
CaO	1.24
MgO	0.21
MnO ₂	0.074

surface area) เพิ่มขึ้นในการทำปฏิกิริยาซึ่งเป็นคุณลักษณะที่ต้องการในการใช้เป็นสารตั้งต้น ทั้งนี้ ยังพิจารณาลักษณะสีของแกลบได้เป็นอีก 2 ลักษณะหลังจากการเผาคือ

- แกลบสีดำเกิดจากการเผาที่อุณหภูมิต่ำหรือมีอากาศไม่เพียงพอ (ออกซิเจนน้อย) ทำให้เกิดปริมาณคาร์บอนหลงเหลืออยู่มาก (5-30%)
- แกลบสีขาวเกิดจากการเผาที่อุณหภูมิสูงและมีอากาศเพียงพอ (ออกซิเจนมาก) ทำให้ไม่มีปริมาณคาร์บอนหลงเหลืออยู่เลย

ตารางที่ 2.7 แสดงองค์ประกอบของแกลบหลังการเผา [44]

องค์ประกอบทางเคมี	ปริมาณ (wt%)
SiO ₂	86.9-97.3
K ₂ O	0.58-2.5
Na ₂ O	0.00-1.75
CaO	0.2-1.50
MgO	0.12-0.96
Fe ₂ O ₃	0.00-0.54
P ₂ O ₅	0.20-0.85
SO ₃	0.10-1.13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 ทบทวนงานทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ Mg_2Si ที่ใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแคลบ

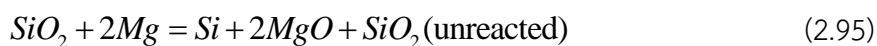
วิธีการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้เกิดเฟสของ Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์สามารถแสดงได้ตามรายงานต่อไปนี้

- T. Aizawa และ R. Song [45] ใช้การสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาทางของแข็งด้วยวิธี Bulk mechanical alloys (BMA) ณ อุณหภูมิห้อง
- W. XIONG และคณะ [46] ใช้วิธีการเตรียมด้วยกระบวนการ Hot press ที่แรงกด 0.125-1.500 Gpa โดยใช้เงื่อนไขอุณหภูมิที่ $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 40 นาทีในระบบสุญญากาศ
- J. Tani และ H. Kido [47] ใช้วิธีการเตรียมด้วยกระบวนการ Spark plasma sintering (SPS) ที่แรงกด 20-30 Mpa ในถ้วยกราฟไฟท์ โดยใช้เงื่อนไขอุณหภูมิที่ 993-153 K เป็นเวลา 5 นาทีในระบบสุญญากาศ
- Z. Shu-cai และ B. Chen-guang [48] ใช้การสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาทางของแข็งด้วยวิธี Microwave direct synthesis ที่กำลัง 2.0-3.5 kW โดยใช้เงื่อนไขอุณหภูมิที่ $580-600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 20 – 40 นาทีในบรรยากาศอาร์กอน (Ar)

จะเห็นได้วิธีการเตรียม Mg_2Si เพื่อให้เกิดเฟสนั้นมีวิธีการ เทคนิคที่หลากหลาย รวมไปถึงความพร้อมของอุปกรณ์เครื่องมือในห้องปฏิบัติการอีกด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการเตรียม Mg_2Si ด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยให้ความร้อนด้วยเตาเผาชนิดท่อควอตซ์ในระบบสุญญากาศ (Quartz Tube Vacuum Furnace) ในบรรยากาศอาร์กอน เปรียบเทียบกับการเตรียมในเตาเผาอุณหภูมิสูงในบรรยากาศปกติ

จากการศึกษารายงานของ ธนัญชัย ดาศรี [43] พบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ใช้สำหรับการเตรียมซิลิกาจากแคลบที่ได้ความบริสุทธิ์มากกว่า 99 % คือ การล้างแคลบด้วยกรด HCl เข้มข้น 1 N แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

จากการศึกษารายงานของ S. Bose และ H. N. Acharya [49] ได้ทำการเตรียม Mg_2Si ด้วยกระบวนการ Alloying โดยนำซิลิกาจากแคลบที่ถูกเตรียมไว้ในจำนวนที่พอเหมาะและผงแมกนีเซียมบริสุทธิ์ (>99%) จากนั้นผ่านการผสมและอัดให้แน่นแล้วปิดทับด้วย MgO ภายในถ้วยเผาสาร (Crucible) และนำไปเผาในเตาที่อุณหภูมิ $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซิลิกาในรูปอสัณฐานจะถูกรีดิวซ์ไปเป็นรูปซิลิกอนดังสมการต่อไปนี้



จากสมการที่ 2.95 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยกรด HCl และ HF เพื่อกำจัด MgO และ SiO_2 ตามลำดับ จากนั้นนำซิลิกอนที่ได้และผงแมกนีเซียมบริสุทธิ์ (>99%) ทำการผสมให้เข้ากันแล้วเผาในเตาที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในบรรยากาศแก๊สไนโตรเจนซึ่งจะได้



ในงานวิจัยนี้จะทำการสกัดซิลิกอนจากซิลิกาที่ถูกเตรียมตามเงื่อนไขในรายงานของ ธัญชัย ดาศรี [43] โดยใช้โลหะ Mg เป็นตัวรีดิวซ์เช่นเดียวกับสมการที่ 2.95 ซึ่งการทำปฏิกิริยาจะถูกเตรียมในระบบเตาเผาชนิดท่อควอตซ์ในระบบสุญญากาศและเตาเผาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้า (Induction Furnace) ที่อุณหภูมิประมาณ 600 °C ทั้งในบรรยากาศปกติและบรรยากาศอาร์กอน เพื่อศึกษาหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียมเพื่อให้เกิดเฟสของ Si กับ MgO และไม่ต้องการให้เกิดเฟสของ SiO₂ จากนั้นนำไปล้างด้วยกรด HCl เพื่อกำจัด MgO ให้เหลือเพียง Si ที่สกัดได้จากแคลบเพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg₂Si ซึ่งแสดงรายละเอียดทั้งหมดได้ในบทถัดไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในส่วนแรกของบทนี้เป็นการนำผงแมกนีเซียม (Mg) ทำปฏิกิริยากับซิลิกอน (Si) ที่เตรียมในบรรยากาศปกติและบรรยากาศแก๊สเฉื่อย เพื่อให้เห็นถึงการเกิดเฟสของสารประกอบแมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg_2Si) รวมถึงตรวจวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ส่วนถัดมาจะเป็นการสังเคราะห์ซิลิกา (SiO_2) บริสุทธิ์จากแกลบ (Rich husks) แล้วนำ SiO_2 ที่ได้จากแกลบเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยาร่วมกับตัวรีดิวซ์ผงแมกนีเซียม หลังจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในระบบเตาเผาชนิดท่อควอตซ์สุญญากาศและเตาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าเพื่อศึกษาการเกิดเฟสของ Si ในแต่ละเงื่อนไขที่ได้กำหนดขึ้นมา เมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสมนำสารผลิตภัณฑ์มาล้างด้วยกรดเพื่อกำจัดเฟสของแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ออกให้เหลือแต่เพียง Si บริสุทธิ์สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si ต่อไป

3.1 วัสดุุดิบและสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- แกลบ จากหมู่บ้านพัฒนานิคม ตำบลผ่านศึก อำเภออรัญประเทศ จังหวัดสระแก้ว
- ผงแมกนีเซียม : Mg (20 – 230 mesh, reagent grade, 98%) ผลิตโดยบริษัท Sigma Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ผงซิลิกอน : Si (-325 mesh, 99% trace) ผลิตโดยบริษัท Aldrich chemistry ประเทศสหรัฐอเมริกา
- น้ำกลั่นและน้ำปราศจากไอออน (Deionize water)
- เอทิลแอลกอฮอล์ (CH_3CH_2OH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 เปอร์เซ็นต์
- กรดไฮโดรคลอริก : HCl เข้มข้น 12 โมล
- แก๊สอาร์กอน (Ar) ความบริสุทธิ์ 99.99%

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

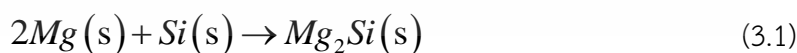
- ภาชนะสำหรับเผาสาร (Crucible) ได้แก่ ถ้วยอะลูมินาปริมาตร 50 mL และ 200 mL กระบะอะลูมินาขนาด กว้าง×ยาว×สูง : $35.0 \times 6.5 \times 2.0 \text{ cm}^3$ และถ้วยสแตนเลสปริมาตร 30 mL
- เครื่องแก้ว ได้แก่ ปีกเกอร์ปริมาตร 100 mL, 500 mL และ 1000 mL (PYREX, Germany) ขวดแก้วใส่สารขนาด 100 mL (SCOTT DURAN, Germany) กรวยกรอง กรวยแก้ว และ แท่งแก้วสำหรับผสมสาร
- ภาชนะพลาสติก ได้แก่ ถังขนาด 5 L ขวดพลาสติก 50 mL และกระบอกตวง

เอกสารนี้เป็นเอกสารของกรมเจ้าท่า กระทรวงคมนาคม เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม รุ่น Pioneer ผลิตโดยบริษัท OHAUS การค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- กล้องตรวจจับอินฟราเรด รุ่น E-40 บริษัท เทอร์โมสแกน ประเทศไทย
- ตู้อบสารผลิตโดยบริษัท Memmert ประเทศเยอรมันนี
- เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) รุ่น C-MAG HS7 ผลิตโดยบริษัท IKA ประเทศจีน
- เตาเผาอุณหภูมิสูง (High Temperature Furnace) ผลิตโดยบริษัท VESSTAR ประเทศอังกฤษ
- เตาเผาชนิดท่อควอตซ์ในระบบสุญญากาศ (Quartz Tube Vacuum Furnace)
- ระบบเตาเผาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้า (Induction Furnace) รุ่น M-Series ผลิตโดยบริษัท CEP ประเทศไทย
- เตาไมโครเวฟ 800 W รุ่น ME711K ผลิตโดยบริษัท Samsung ประเทศเกาหลี
- ปีมสุญญากาศรุ่น E2M28-21 ผลิตโดยบริษัท Edwards ประเทศอังกฤษ
- ท่อควอตซ์ทนอุณหภูมิสูงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.0 cm
- กระดาษกรองเบอร์ 42 ยี่ห้อ Whatman ประเทศอังกฤษ
- แท่งอัดไฮดรอลิกขนาด 30 ตัน ผลิตโดยบริษัท KC HYDRAURIC ประเทศไทย
- บล็อกสำหรับอัดและขึ้นรูปสาร ได้แก่ แบบรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 1.0 และ 2.0 cm
- เครื่องผสมสาร ยี่ห้อ ROCKLABS ประเทศนิวซีแลนด์
- ตู้ดูดควัน (Fume hood) ผลิตโดยบริษัท design-alternative ประเทศไทย
- ครกชนิด agate
- กระดาษลิตมัส ผลิตโดยบริษัท Precision Laboratories ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3 กระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์

กระบวนการเตรียมและสังเคราะห์เพื่อให้เกิด Mg_2Si นั้น เริ่มแรกต้องเตรียมสารตั้งต้น Mg บริสุทธิ์ 98% กับ Si บริสุทธิ์ 99% ทำการผสมตามสัดส่วนโมล (Stoichiometric ratio) ในเครื่องผสมสารตามสมการเคมีต่อไปนี้



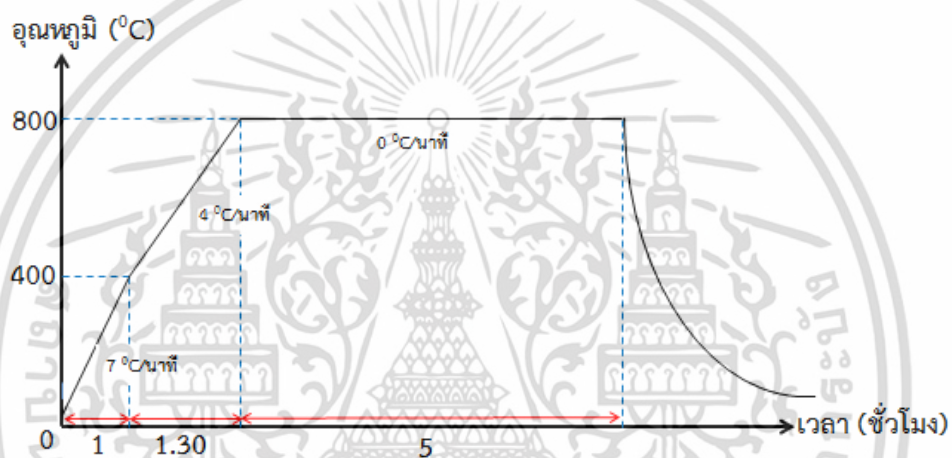
เมื่อผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วก็นำมาอบในเตาอบที่อุณหภูมิ $100^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้น จากนั้นแบ่งสารที่ผสมและอบแล้วปริมาณ 7.5 g มาอัดขึ้นรูปในบล็อกที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 2.0 cm ที่แรงอัด 5,000 kPa เป็นเวลา 10 นาทีจะได้เม็ดสารดังรูปที่ 3.1 เม็ดสารที่ได้จะถูกนำไปเผาแคลไซน์ในเงื่อนไขเดียวกันทั้งหมดตามรูปที่ 3.2 โดยส่วนที่หนึ่งจะถูกเตรียมในเตาเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิสูงร่วมกับบรรยากาศปกติและส่วนที่สองเตรียมในระบบเตาเผาชนิดท่อควอตซ์สูญญากาศ ร่วมกับบรรยากาศอาร์กอนที่มีอัตราการไหล 0.1 L/min ดังรูปที่ 3.3(ก) และ 3.3(ข) ตามลำดับ



รูปที่ 3.1 เม็ดสารตั้งต้น $2\text{Mg}+\text{Si}$ ที่ผ่านการผสมและอัดแล้ว



รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงอุณหภูมิกับเวลาที่ใช้เผาแคลไซน์ของเม็ดสารตั้งต้น $2\text{Mg} + \text{Si}$



(ก)



(ข)

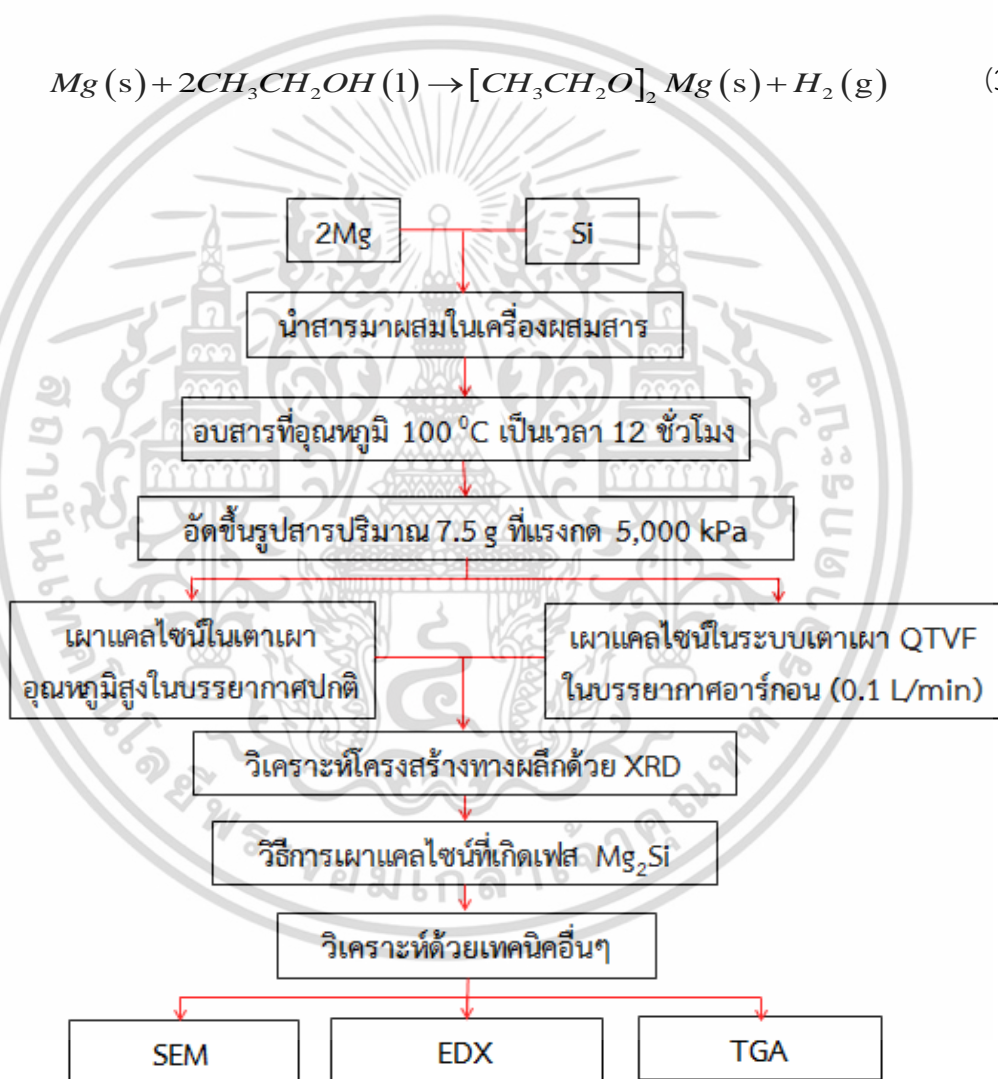
รูปที่ 3.3 (ก) เตาเผาอุณหภูมิสูง และ (ข) ระบบเตาเผาท่อควอตซ์สูญญากาศ

หลังจากผ่านการแคลไซน์นำสารทั้งสองส่วนมาทำการบดให้ละเอียดแล้วส่งตรวจวิเคราะห์โครงสร้างทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction : XRD) และนำผลที่ได้มาวิเคราะห์เปรียบเทียบกันว่าในวิธีการใดที่ทำให้เกิดเฟสของ Mg_2Si ขึ้น นอกจากนี้เมื่อทราบเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการที่ทำให้เกิดเฟส Mg_2Si แน่นอ่อนแล้วก็เตรียมสารตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์เพิ่มเติมได้แก่ การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope : SEM) เทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer : EDX) และเทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis : TGA)

หมายเหตุ

- ในการเตรียมสารเพื่อสังเคราะห์ Mg_2Si ไม่สามารถเตรียมด้วยวิธีการ Ball milling ได้เนื่องจากว่า Mg ทำปฏิกิริยากับเมทิลแอลกอฮอล์ทำให้เกิดแก๊สไฮโดรเจน (H_2) [50] ตามสมการเคมีต่อไปนี้



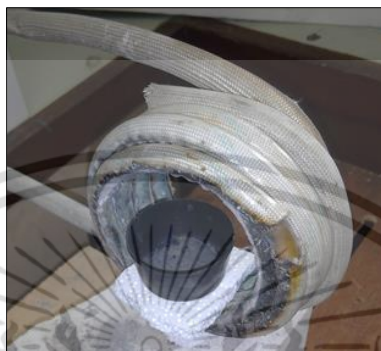
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงกระบวนการเตรียมและวิเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si

3.4 การเผาซินเตอร์ Mg_2Si สำหรับวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

ในหัวข้อนี้จะเลือกวิธีการเผาซินเตอร์เม็ด Mg_2Si ที่ใส่ไว้ในถ้วยสแตนเลส โดยมีระบบเตาแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าที่ทำให้เกิดความร้อนขึ้นอย่างรวดเร็ว (Quench) ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ขั้นตอน เอกสารนี้ ดังต่อไปนี้ เอกสารนี้ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.1 การวัดอุณหภูมิบนถั่วสแตนเลส

กล้องตรวจจับรังสีอินฟราเรดหรือกล้องการถ่ายภาพเชิงความร้อน (Thermography) ได้นำมาใช้ในการตรวจจับอุณหภูมิที่พื้นผิวของถั่วสแตนเลส และทำการบันทึกภาพไว้ที่ระยะเวลาต่างๆ ในขณะที่เตาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าทำงาน โดยจ่ายกระแสไฟฟ้าขนาด 0.5 A, 1.0 A, 1.5 A และ 2.0 A ผ่านขดลวดทองแดงเหนี่ยวนำพร้อมด้วยระบบน้ำหล่อเย็นดังรูปที่ 3.5



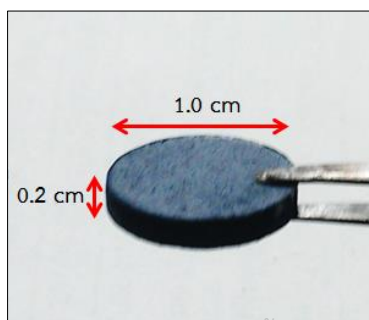
รูปที่ 3.5 แสดงการจัดวางถั่วสแตนเลสสำหรับวัดอุณหภูมิบนพื้นผิว ในขณะระบบเตาเผาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าทำงาน

หมายเหตุ

- การวัดอุณหภูมิบนผิวถั่วสแตนเลสจะทำการวัดโดยปราศจากท่อควอตซ์ เพราะถ้าใส่ร่วมเข้าไประบบจะทำให้กล้องถ่ายภาพเชิงความร้อนเก็บข้อมูลอุณหภูมิบนพื้นผิวของท่อควอตซ์แทนที่จะอ่านบนถั่วสแตนเลส

3.4.2 ขั้นตอนการเผาซินเตอร์ Mg_2Si

เมื่อได้ Mg_2Si จากหัวข้อที่ 3.3 แล้ว แบ่งสารออกมาปริมาณ 0.5 g นำไปใส่บล็อกอัดสารที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 cm จากนั้นอัดขึ้นรูปที่แรงกด 5,000 kPa เป็นเวลา 10 นาที จะได้เม็ดสารดังรูปที่ 3.6(ก) เสร็จแล้วนำไปเผาซินเตอร์ในระบบเตาเผาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนดังรูป 3.6(ข) โดยใช้อุณหภูมิบนพื้นผิวสแตนเลสประมาณ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยใช้เงื่อนไขเวลาหาได้จากหัวข้อที่ 3.4.1 สุดท้ายส่งวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกคือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) และสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) ด้วยเครื่อง ZT-Meter รุ่น LTZ



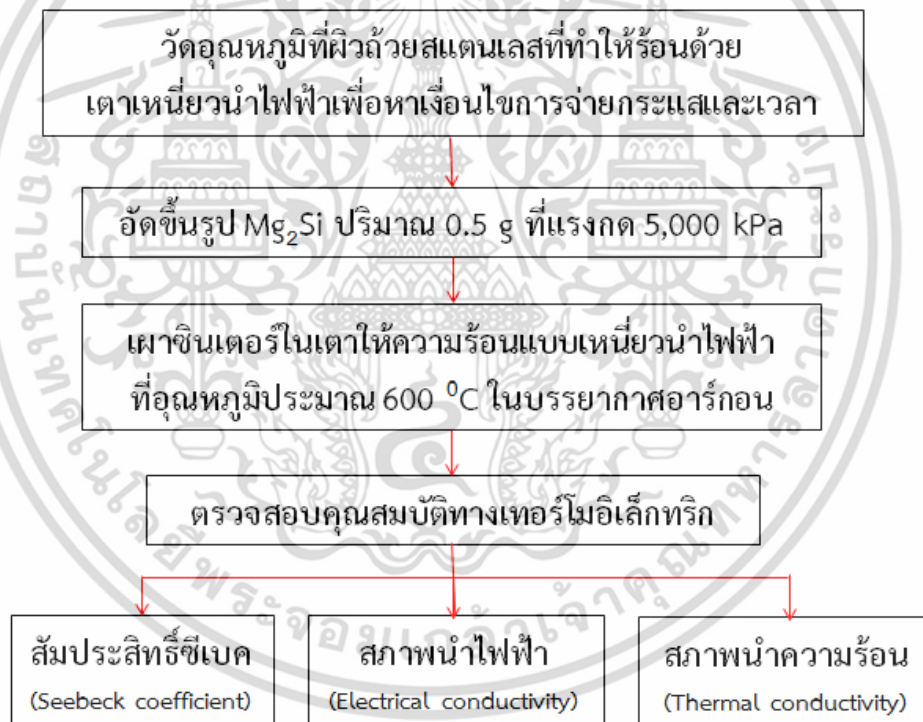
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
(ก)

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

รูปที่ 3.6 (ก) เม็ดสาร Mg_2Si ที่อัดขึ้นรูปแล้ว และ (ข) การเผาซินเตอร์ Mg_2Si ในระบบเตาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าพร้อมกับระบบท่อควอตซ์สุญญากาศในบรรยากาศอาร์กอน



รูปที่ 3.7 แผนผังแสดงกระบวนการเตรียมและวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ Mg_2Si

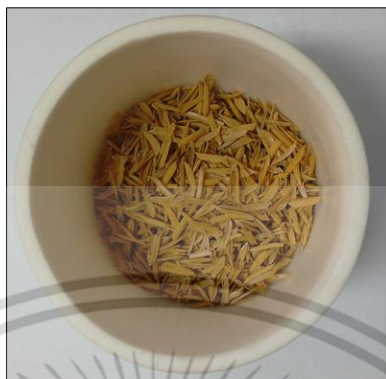
3.5 ขั้นตอนการเตรียม SiO_2 จากแคลบ

ในการเตรียม SiO_2 จากแคลบหรือเถ้าแคลบที่มีลักษณะสีขาวมีขั้นตอนการเตรียมและการวิเคราะห์ออกเป็น 3 ส่วนดังต่อไปนี้

3.5.1 การเตรียมแคลบ

นำแคลบมาคัดแยกเศษใบไม้ กิ่งไม้ เมล็ดข้าว กรวด หรือสิ่งปลอมปนอื่นๆ ที่ติดมาด้วย เมื่อเสร็จแล้วแบ่งแคลบมา 100 g มาล้างในน้ำกลั่น 2 L เพื่อขจัดสิ่งสกปรกอื่นๆ แล้วนำไปอบแห้งในไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

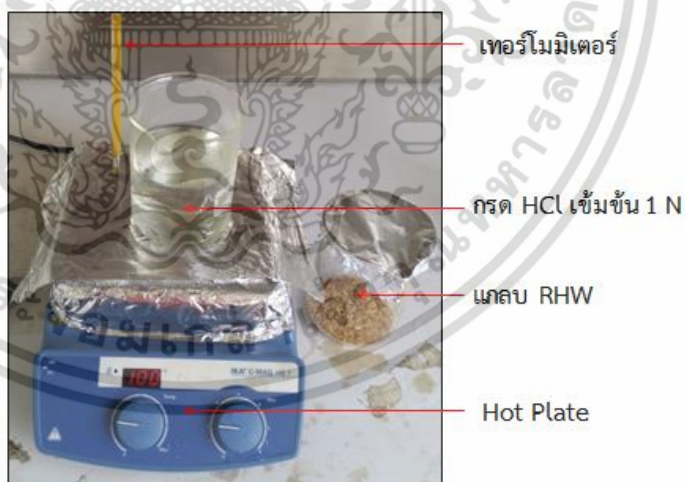
เตาไมโครเวฟ แล้วนำไปเก็บในภาชนะที่ปิดมิดชิด แกลบส่วนนี้จะเรียกโดยย่อว่า “RHW” แบ่ง
แกลบ RHW มาปริมาณ 10 g ใส่ในถ้วยอะลูมิเนียมขนาด 200 mL ดังรูปที่ 3.8 ทำการวิเคราะห์
ลักษณะทางกายภาพและน้ำหนักที่หายไปของแกลบในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 100 -1000 °C



รูปที่ 3.8 แกลบ RHW ก่อนการเผาในช่วงอุณหภูมิ 100 -1000 °C

3.5.2 การรีฟลักซ์ (Reflux) แกลบ

เริ่มแรกเตรียมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) เข้มข้น 1 N ปริมาตร 500 mL สำหรับ
รีฟลักซ์แกลบ RHW จำนวน 30 g เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 90 °C ดังรูปที่ 3.9 เสร็จแล้วนำ
แกลบมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลาง แกลบในส่วนนี้จะเรียกโดยย่อว่า “RHR”



รูปที่ 3.9 อุปกรณ์สำหรับรีฟลักซ์แกลบ RHW

3.5.3 การเผาแกลบ

นำแกลบ RHW และ RHR อย่างละ 50 g นำแต่ละส่วนแยกใส่กระบะอะลูมิเนียมดังรูปที่ 3.10
จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ [43] หลังจากการเผาเสร็จ
ทำการบดให้ละเอียด เพื่อวิเคราะห์โครงสร้างทางผลึกวิทยา สัณฐานวิทยาและปริมาณโลหะที่
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

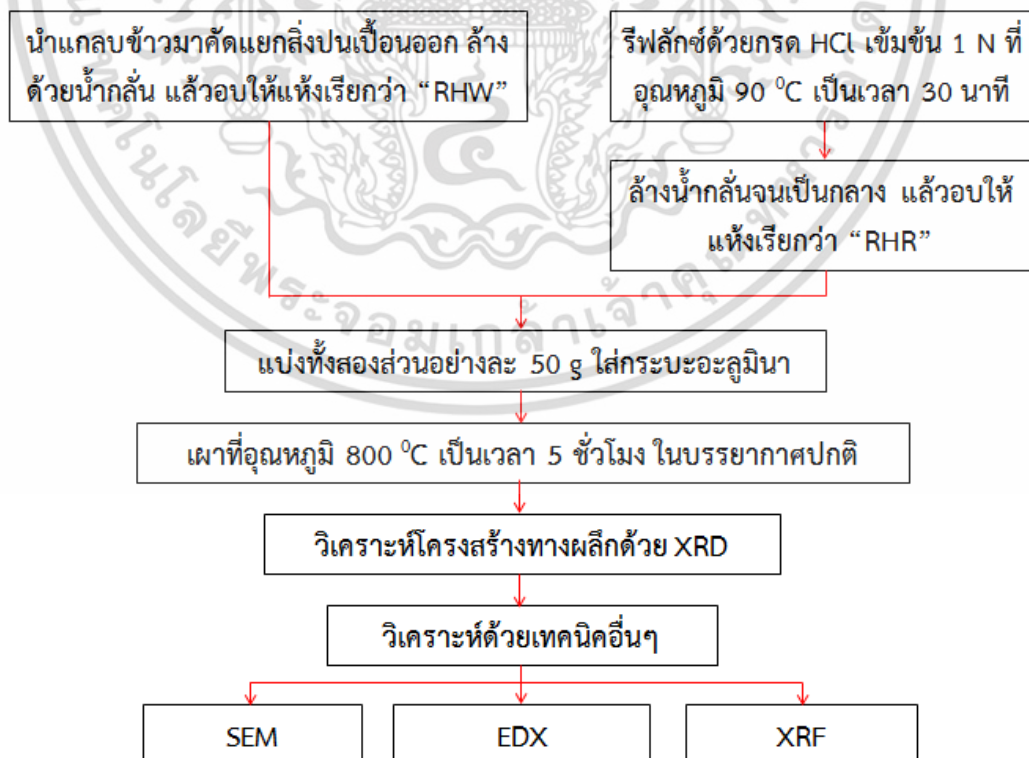
เจือปนด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) ตามลำดับ ท้ายสุดนำผลที่ได้มาวิเคราะห์และเปรียบเทียบกัน



รูปที่ 3.10 แกลบ RHW และ RHR ในกระบะอะลูมินาก่อนการเผา

หมายเหตุ

- RHW ย่อมาจาก Rice Husks Water และ RHR ย่อมาจาก Rice Husks Reflux
- แกลบที่เผาในชั้นตอนนี้มีปริมาณมากจึงต้องใช้กระบะอะลูมินาเพื่อให้แกลบมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับอากาศมากที่สุด ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ซึ่งทำให้ได้ SiO_2 ที่มีความบริสุทธิ์สูง

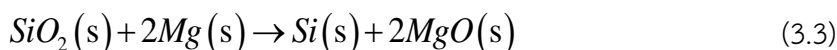


รูปที่ 3.11 แผนผังแสดงกระบวนการเตรียม SiO_2 จากแกลบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การสกัด Si โดยใช้ SiO₂ ที่เตรียมได้จากแคลบ

กระบวนการเตรียมและสังเคราะห์เพื่อให้เกิด Si นั้น เริ่มแรกนำสารตั้งต้น Mg บริสุทธิ์ 98% สำหรับเป็นตัวรีดิวซ์ O₂ ออกจาก SiO₂ ที่สกัดได้จากแคลบ ทำการผสมตามสัดส่วนโมลในเครื่องผสมสารตามสมการเคมีต่อไปนี้



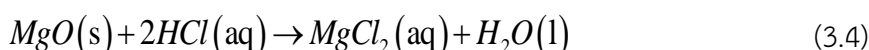
เมื่อผสมจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วก็นำมาอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อกำจัดความชื้น จากนั้นแบ่งสารที่ผสมและอบแล้วปริมาณ 2 g มาอัดขึ้นรูปในบล็อกรูปที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 2.0 cm ที่แรงอัด 5,000 kPa เป็นเวลา 10 นาทีจะได้เม็ดสารดังรูปที่ 3.12 จากนั้นเม็ดสารตัวอย่างแต่ละตัวจะถูกนำไปเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขการเผาแคลไซน์

เงื่อนไขที่	ระบบเตาเผาแบบ	สภาวะ	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)
1	ท่อควอตซ์สุญญากาศ	บรรยากาศปกติ	600	180
2	ท่อควอตซ์สุญญากาศ	บรรยากาศอาร์กอน (อัตราการไหล 0.1 L/min)	600	180
3	เหนียวนำไฟฟ้า	บรรยากาศปกติ	≈ 600	3
4	เหนียวนำไฟฟ้า	บรรยากาศอาร์กอน (อัตราการไหล 0.1 L/min)	≈ 600	3

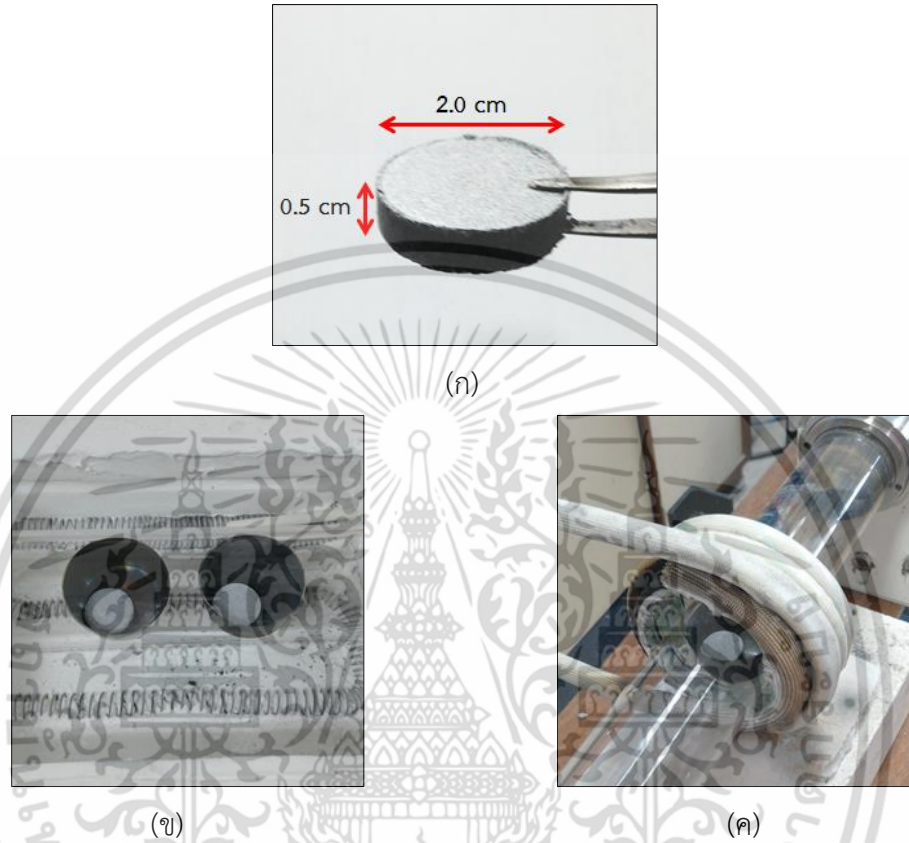
เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ตามตารางที่ 3.1 เรียบร้อยแล้วนำสารตัวอย่างที่ 1, 2, 3 และ 4 ไปวิเคราะห์โครงสร้างทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิค XRD นำผลที่ได้ของแต่ละตัวอย่างมาเปรียบเทียบในการหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดเฟสของ Si เมื่อได้เงื่อนไขที่ดีที่สุดในการเตรียม Si แล้วให้ทำการสังเคราะห์สารเพิ่ม

นำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ตามสมการที่ 3.3 จำนวน 1 g มาต้มในกรด HCl เข้มข้น 1 N ปริมาณ 10 ml เป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 90 °C ซึ่งเป็นการกำจัด MgO ตามสมการเคมีต่อไปนี้ [51]

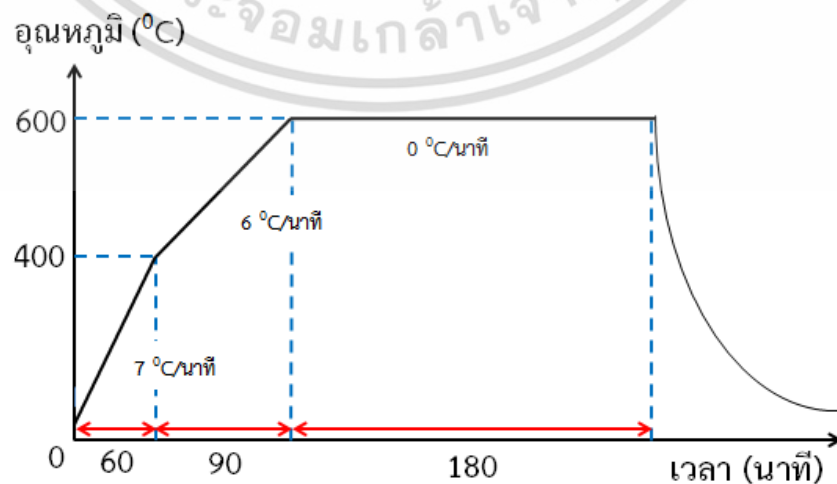


เสร็จแล้วนำสารละลายที่ได้ไปกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 42 ปล่อยให้แห้งจนตกตะกอน จากนั้นล้างทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพเป็นกลาง ปล่อยให้แห้งจนตกตะกอนอีกเช่นกันแล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง สุดท้ายนำผงตะกอนมาบดให้ละเอียดเพื่อตรวจสอบไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์โครงสร้างทางผลึกวิทยา สัณฐานวิทยา และองค์ประกอบธาตุ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer : EDX) ตามลำดับ

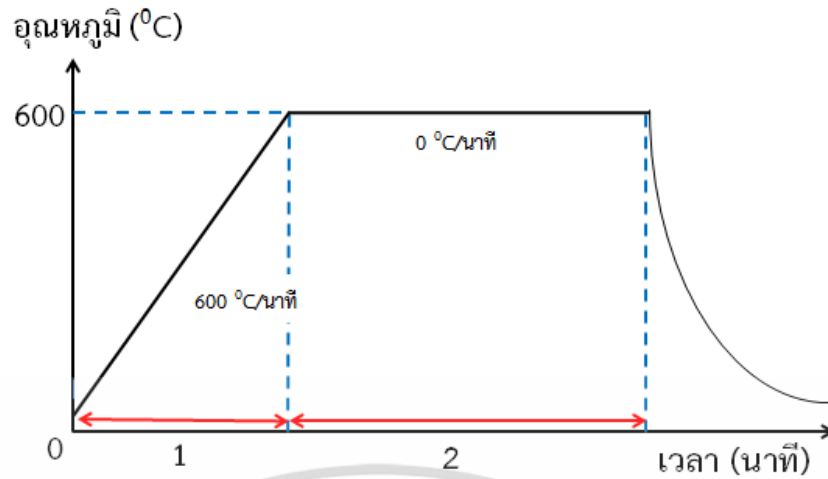


รูปที่ 3.12 (ก) เม็ดสารตั้งต้น SiO_2+2Mg ที่ผ่านการผสมและอัดแล้ว (ข) การเผาแคลไซน์เม็ด SiO_2+2Mg ในระบบเตาเผาแบบท่อควอตซ์สูญญากาศ และ (ค) เตาแคลไซน์เม็ด SiO_2+2Mg ในระบบเตาเผาแบบเหนียวนำไฟฟ้า



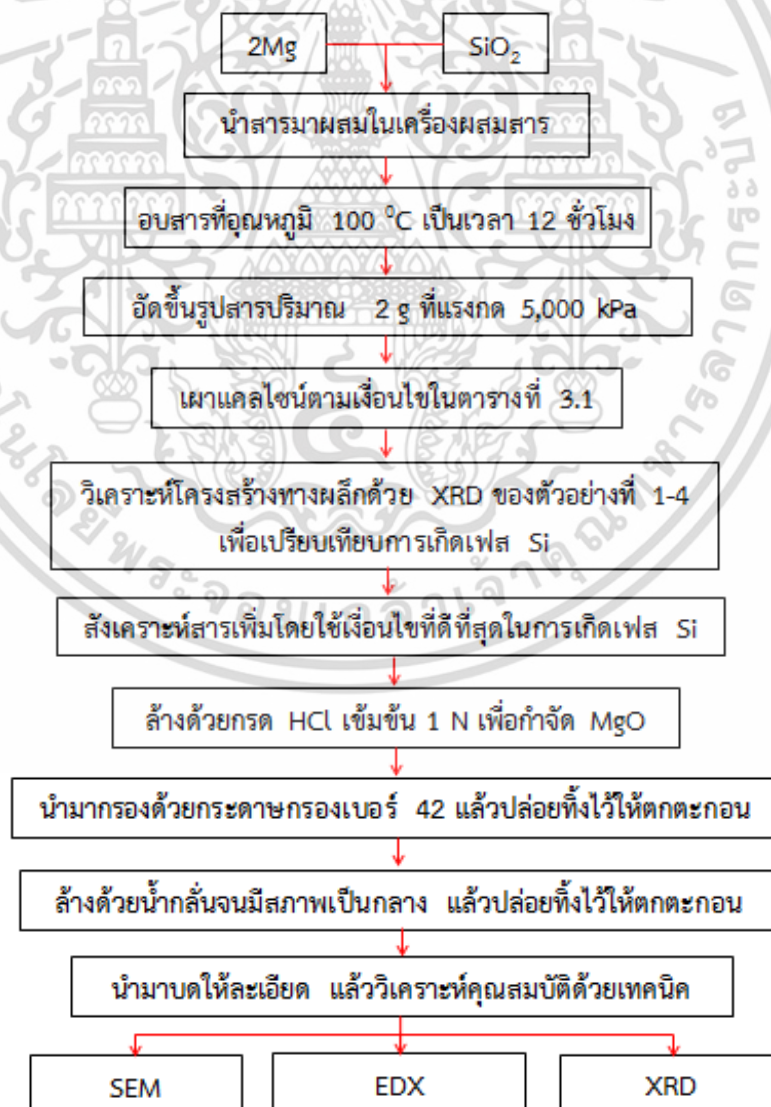
(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

รูปที่ 3.13 แผนภาพแสดงอุณหภูมิกับเวลาที่ใช้เผาแคลไซน์ของเม็ดสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg}$ ใน (ก) ระบบเตาเผาแบบท่อควอตซ์สุญญากาศ และ (ข) ระบบเตาเผาแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้า



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครูใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 3.14 แผนผังแสดงกระบวนการสกัด Si จาก SiO_2 ที่เตรียมจากแคลส

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 เทคนิคการตรวจสอบที่เกี่ยวข้อง

3.7.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction : XRD)

เทคนิคการตรวจสอบทางผลึกวิทยา (Crystallography) ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือที่เรียกโดยย่อว่า “XRD” เพื่อที่จะบอกลักษณะทางโครงสร้างทางผลึกและเป็นตัวบ่งชี้คุณลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดโดยเทียบกับค่ามาตรฐาน เทคนิคนี้จึงถือได้ว่าเป็นการตรวจสอบหลักในงานวิจัยครั้งนี้ เพื่อยืนยันผลหลังจากการสังเคราะห์ว่าเป็นไปตามที่คาดหวังหรือไม่ ในการตรวจสอบครั้งนี้ได้ใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-Ray Diffractometer) รุ่น XRD-6100 ของบริษัท SHIMADZU ดังรูปที่ 3.12 ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ภายใต้เงื่อนไขการทดสอบที่จะสแกนมุม $2\theta = 10 - 80$ องศา เพิ่มมุมครั้งละ 0.02 องศา/วินาที



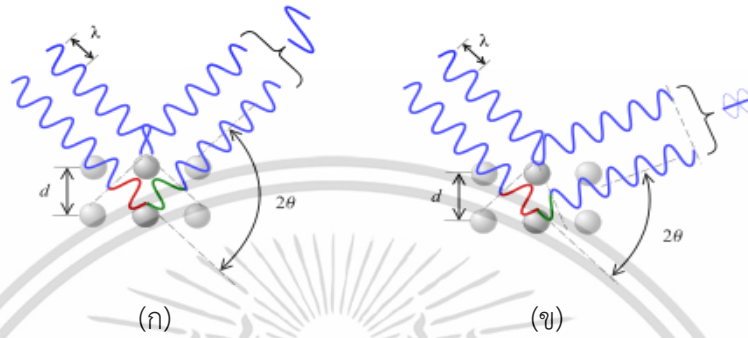
รูปที่ 3.15 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น XRD-6100 ของบริษัท SHIMADZU [52]

3.7.1.1 หลักการของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [16][23][53]

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง $0.1 - 100 \text{ \AA}$ และมีความถี่ในช่วง $10^{16} - 10^{22} \text{ Hz}$ ค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1895 โดย Wilhelm Conrad Röntgen นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ที่พบรังสีนี้โดยบังเอิญขณะศึกษากระแสผ่านก๊าซในหลอดรังสีแคโทด [7] ทั้งนี้คุณสมบัติของรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับระยะห่างระหว่างระนาบ (Plan) ของอะตอมในผลึก เมื่อเกิดการตกกระทบกับอะตอมที่มีการจัดเรียงตัวกันเป็นระเบียบในทิศทางทำมุมที่เหมาะสมจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) ขึ้น ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับการจัดเรียงอะตอมและยังสามารถนำมาคำนวณย้อนกลับสำหรับใช้จำลองภาพการจัดเรียงอะตอมใน 3 มิติได้อีกด้วย

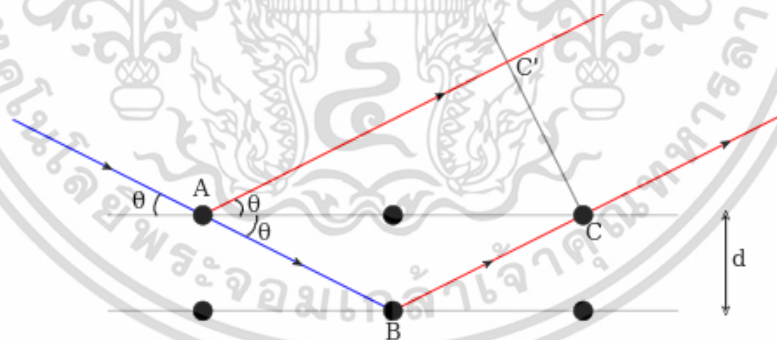
การที่เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนขึ้นนั้น สามารถอธิบายปรากฏการณ์การที่เกิดขึ้นด้วยทฤษฎีทางคลื่นคือ เมื่อยังรังสีเอกซ์ที่มีทิศทางเดียวไปตกกระทบทำมุมกับอะตอมในผลึก จะทำให้เกิดแรงกระทำต่ออิเล็กตรอนอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าของคลื่น ดังนั้นกลุ่มของอิเล็กตรอนจะสั่นตามจังหวะความถี่ของคลื่นรังสีเอกซ์ และจะแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าออกมาตามจังหวะการสั่นของอิเล็กตรอน โดยรังสีที่แผ่ออกมามีความยาวคลื่นหรือความถี่เท่ากับความยาวคลื่นรังสีเอกซ์ที่ตก

กระทบ เสมือนกับอะตอมเป็นแหล่งกำเนิดคลื่น ถ้าหากพิจารณาจะพบว่าคลื่นที่แผ่ออกมานั้นมีผลต่างของทางเดิน (Path difference) ของรังสีเอกซ์ตามเส้นสีเขียวและสีแดงตามรูปที่ 3.16 ถ้าคลื่นรังสีเอกซ์ที่ยิ่งเข้ามาแล้วทำมุมเหมาะสมกับระนาบอะตอมจะทำให้เกิดการเสริมกัน และในกรณีที่ยิ่งเข้ามาแล้วทำมุมไม่เหมาะสมกับระนาบอะตอมจะทำให้เกิดการหักล้างกัน ดังรูปที่ 3.16(ก) และ 3.16(ข) ตามลำดับ



รูปที่ 3.16 แสดงผลต่างทางเดิน (Path difference) ของรังสีเอกซ์ที่
(ก) เสริมกัน และ (ข) หักล้างกัน [53]

ในปี 1913 William Lawrence Bragg ได้อธิบายรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้นจากรังสีเอกซ์ ส่งผลให้ได้รับรางวัลโนเบลร่วมกับ William Henry Bragg (บิดา) ในปี 1915 ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้ตามรูปที่ 3.17



รูปที่ 3.17 แสดงไดอะแกรมผลต่างทางเดิน (Path difference) ของรังสีเอกซ์ [53]

จากรูปที่ 3.17 เมื่อเส้นสีน้ำเงินแทนด้วยรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบและสะท้อนออกไปเมื่อชนกับอะตอมที่อยู่คนละระนาบห่างกันเป็นระยะ d ตามเส้นสีแดงทั้งสอง ทำให้มีผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์เป็น

$$(AB + BC) - (AC') \quad (3.5)$$

คลื่นสะท้อนรังสีเอกซ์ทั้งสองจะต้องมีเฟสตรงกันหรือเสริมสร้างกัน โดยมีเงื่อนไขว่าผลต่างทางเดินเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า แสงจะต้องมีค่าเป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบคือ ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$(AB + BC) - (AC') = n\lambda \quad (3.6)$$

แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุมของ AB BC และ AC ได้คือ

$$AB = BC = d/\sin \theta \quad \text{และ} \quad AC = 2d/\tan \theta \quad (3.7)$$

เมื่อพิจารณาเส้นทางของ AC' จะได้ว่า

$$AC' = AC \cdot \cos \theta \quad (3.8)$$

นำ AC ในสมการที่ 3.7 แทนลงในสมการที่ 3.8 จะได้เป็น

$$AC' = \left(2d/\sin \theta\right) \cos^2 \theta \quad (3.9)$$

นำสมการที่ 3.7 ในส่วนของ AB และ BC และสมการที่ 3.9 แทนลงไปในสมการที่ 3.6 จะได้เป็น

$$\left(2d/\sin \theta\right) - \left(2d/\sin \theta\right) \cos^2 \theta = 2d/\sin \theta (1 - \cos^2 \theta) = n\lambda \quad (3.10)$$

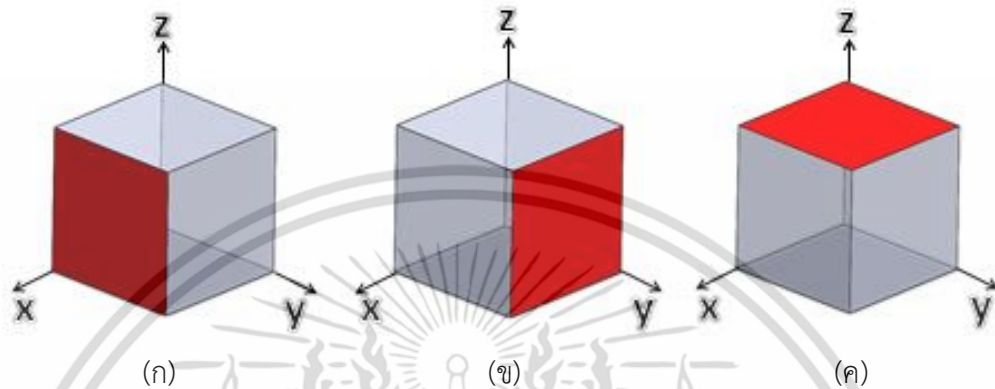
ในการพิสูจน์ผลต่างทางเดินของรังสีเอกซ์ที่กล่าวมา เป็นการแสดงให้เห็นระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมใน 2 มิติเท่านั้น แต่ในความเป็นจริงอะตอมจัดเรียงตัวกันใน 3 มิติและในแต่ละโครงสร้างมีหลากหลายระนาบที่แตกต่างกัน ซึ่งจะต้องระบุระนาบเหล่านี้ด้วยดัชนีมิลเลอร์ (Miller Indices) เขียนได้เป็น (hkl) โดยที่ h k และ l เป็นเลขจำนวนเต็มส่วนกลับของจุดตัดของระนาบที่ตัดแกน x y และ z หรือแกนเวกเตอร์หนึ่งหน่วยของทั้งสามตามลำดับ ตัวอย่างเช่นถ้ามีจุดตัด $(1, \infty, \infty)$ $(\infty, 1, \infty)$ และ $(\infty, \infty, 1)$ จะมีดัชนีมิลเลอร์เป็น (100) (010) และ (001) แสดงได้ดังรูปที่ 3.18(ก) 3.18(ข) และ 3.18(ค) ตามลำดับ

เมื่อจัดรูปสมการที่ 3.10 ให้อยู่ในรูปอย่างง่าย และต้องพิจารณาระยะห่างระหว่างระนาบใน 3 มิติที่ระบุด้วยดัชนีมิลเลอร์จะเขียนได้เป็น d_{hkl} จะเป็นไปตามความสัมพันธ์ตามกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) คือ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับอาจารย์ผู้สอนที่มหาวิทยาลัยราชภัฏวไลยอลงกรณ์ จังหวัดปทุมธานี ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
เมื่อ d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ หน่วย อังสตรอม (Å)
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ซึ่งจะเท่ากับ
มุมตกกระทบ หน่วย องศา (Degree)
- n คือ ลำดับการเลี้ยวเบน โดยที่เป็นจำนวนเต็มบวกตั้งแต่ 1, 2, 3, ...
- λ คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ หน่วย อังสตรอม (\AA)



รูปที่ 3.18 แสดงระนาบผลึกในโครงผลึกแบบลูกบาศก์ (ก) ระนาบ (100) (ข) ระนาบ (010) และ (ค) ระนาบ (001) [23]

สำหรับการหาค่าคงที่ของโครงผลึก (Lattice constant) ของ Mg_2Si , MgO และ Si ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Face – Centered Cubic (FCC), Simple Cubic (SC) และ Diamond Cubic ตามลำดับ สามารถคำนวณหาจากสูตรระยะห่างระหว่างระนาบสำหรับผลึกในระบบลูกบาศก์ (cubic system) ซึ่งมีค่าคงที่โครงผลึก $a=b=c$ จะได้ความสัมพันธ์คือ

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.12)$$

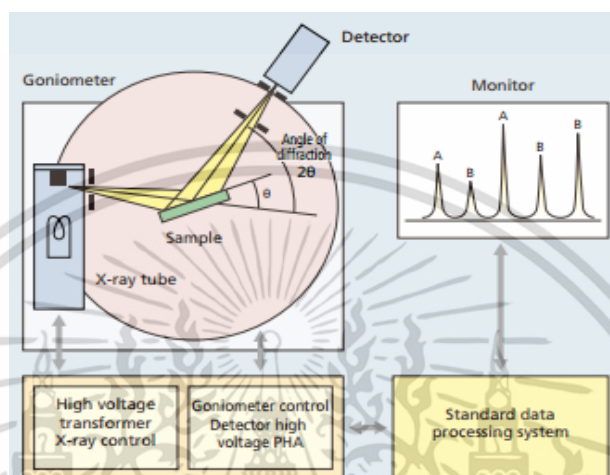
เมื่อ a คือ ค่าคงที่โครงผลึก หน่วย อังสตรอม (\AA)

h, k และ l คือ ดัชนีมิลเลอร์ หน่วย ไม่มี

3.7.1.2 ส่วนประกอบของเครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ (XRD) และการวิเคราะห์ผลรูปแบบการเลี้ยวเบน

องค์ประกอบหลักที่สำคัญของเครื่อง XRD ที่ใช้ในงานวิจัยมี 3 ส่วนคือ 1) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดี่ยว (X-ray tube) ชนิด $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ที่มีความยาวคลื่น $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ 2) แผงวางสารตัวอย่างที่สามารถเลื้อนปรับมุม (2θ) ได้ 3) ตัวตรวจจับค่าความเข้มรังสีเอกซ์ (Detector) ที่สะท้อนมาจากสารตัวอย่างในค่ามุมต่างๆ เพื่อไปประมวลผลยังจอมอนิเตอร์ (Monitor) ให้เห็นเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนที่เกิดขึ้น แล้วเทียบกับค่ามาตรฐาน (Standard data) ที่นักวิทยาศาสตร์ได้เอกลำดับเป็นเอกสารที่ส่งเวียนเพื่อใช้ในการแข่งขันเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ดูแลเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รวบรวมข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบต่างๆสำหรับเป็นฐานข้อมูลโดยองค์กรที่ชื่อว่า JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction) ทำให้ทราบถึงชนิดของสารตัวอย่างที่ทำการตรวจสอบ นอกจากนี้ยังมีอุปกรณ์สำหรับสนับสนุนการทำงานได้แก่ หม้อแปลงที่ให้ศักย์ไฟฟ้าสูง (High voltage transformer) สำหรับจ่ายให้หลอดรังสีเอกซ์ ระบบควบคุมการวัดมุม (Goniometer control) สำหรับแท่งวางสารตัวอย่าง ทั้งหมดนี้แสดงได้ดังรูปที่ 3.19



รูปที่ 3.19 แสดงองค์ประกอบและการทำงานของเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟกโทมิเตอร์ [52]

นอกจากนี้แล้วผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่รายงานมายังสามารถบอกถึงการชนิดของการจัดเรียงตัวของโครงสร้างอะตอมได้อีกด้วย โดยพิจารณาเงื่อนไขจากดัชนีมิลเลอร์ แสดงตัวอย่างของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ได้ตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 โครงสร้างผลึกในระบบลูกบาศก์จากเงื่อนไขดัชนีมิลเลอร์ [53]

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 $h+k+l \neq 4n$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7.2 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning Electron Microscope : SEM) และการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer : EDX) [54][55]

เทคนิคการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยา (Morphology) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดหรือที่เรียกโดยย่อว่า “SEM” เพื่อที่จะได้เห็นลักษณะ ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของสารที่เกิดจากภาพเชิงอิเล็กตรอน นอกจากนี้ในเครื่อง SEM ยังสามารถวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานหรือที่เรียกโดยย่อว่า EDX ได้อีก เพื่อบอกปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารที่ตรวจสอบ ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เครื่อง SEM รุ่น EVO MA10 ของบริษัท ZEISS ดังรูปที่ 3.20 ที่วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รูปที่ 3.20 เครื่อง Scanning Electron Microscope และ Energy Dispersive X-Ray Spectrometer รุ่น EVO MA10 ของบริษัท ZEISS

3.7.2.1 หลักการของเทคนิคการสร้างภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

เมื่อยิงลำอิเล็กตรอนตกกระทบบนผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง (Specimen) จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron beam) กับอะตอมของวัสดุตัวอย่าง แล้วทำให้เกิดสัญญาณต่างๆออกมาหลายชนิด แต่ในส่วนนี้จะให้ความสนใจกับสัญญาณ 3 ชนิดคือ 1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) 2) อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ (Backscattered electrons) และ 3) รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเฉพาะตัว (Characteristic X-ray) ตามรูปที่ 3.21 ซึ่งสัญญาณที่ 1) และ 2) เป็นการนำไปใช้ในการสร้างภาพเชิงอิเล็กตรอน ส่วนสัญญาณที่ 3) บอกปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

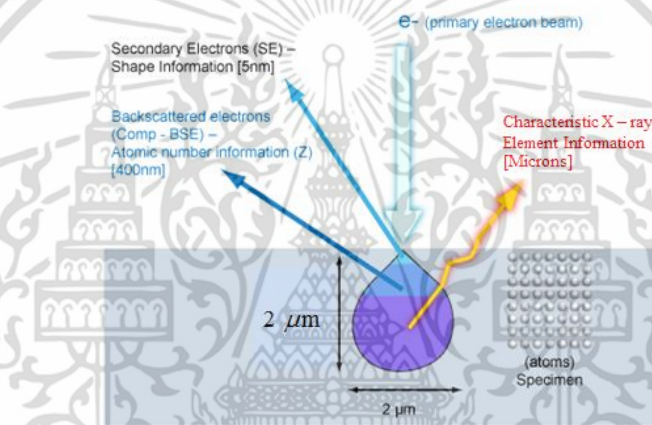
- อิเล็กตรอนทุติยภูมิเป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชั้นแถบการนำ (Conduction band) หรืออิเล็กตรอนอิสระ (Free electrons) ซึ่งไม่ต้องใช้พลังงานสูง สามารถหลุดออกจากผิวได้ที่มีความลึกประมาณ 5 nm ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 – 50 eV อิเล็กตรอนชนิดนี้จะใช้ในการสร้างภาพที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง

- อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับเป็นอิเล็กตรอนที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิวิ่งเข้าชนกับชั้นสารตัวอย่างที่มีความลึกประมาณ 400 nm โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมเพียงบางส่วน แล้วเกิดการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์หรือการเขียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระเจิงกลับออกมาจากชิ้นงาน ซึ่งพลังงานของอิเล็กตรอนชนิดนี้จะมีค่าตั้งแต่พลังงานของอิเล็กตรอนปฐมภูมิไปจนถึงพลังงานอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับมานั้นจะขึ้นกับเลขมวลอะตอม (Atomic number : Z) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงาน ดังนั้นอิเล็กตรอนชนิดนี้จึงสามารถใช้สร้างภาพที่แสดงความแตกต่างของธาตุได้ โดยแสดงในรูปแบบของความเข้มและความสว่างของภาพที่เกิดขึ้นในแต่ละบริเวณ สำหรับการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในวัสดุตัวอย่าง

- รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเฉพาะตัวเกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานสูงวิ่งเข้าชนกับชิ้นสารตัวอย่างที่ความลึกประมาณ $2 \mu\text{m}$ ทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรชั้นในหลุดออกจากอะตอม ส่งผลให้อิเล็กตรอนในวงโคจรที่ระดับพลังงานสูงกว่าตกลงมาชั้นด้านล่าง เกิดการคายพลังงานในรูปรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเฉพาะ ทำให้สามารถระบุชนิดของธาตุได้ ($Z > 3$)



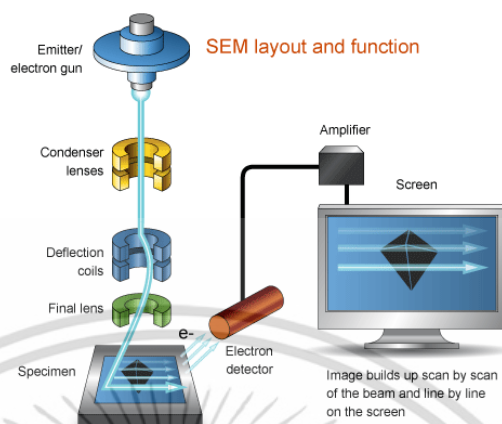
รูปที่ 3.21 แสดงการเกิดสัญญาณต่างๆหลังเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารตัวอย่างกับอิเล็กตรอนปฐมภูมิ [55]

3.7.2.2 การทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

กล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้จะประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนหรือที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาในคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating voltage) ในช่วง $0 - 30 \text{ kV}$ ซึ่งมีทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) 2 ชุดหรือมากกว่านั้น และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (Aperture) หรือช่องเปิดซึ่งมีขนาดต่างๆกันตามลักษณะการใช้งาน เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกเรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอนเพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิว

ของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกลำอิเล็กตรอนนี้จะเอกลักษณะเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว ซึ่งใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างของวัสดุที่ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า

เกิดสัญญาณต่าง ๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน และจะมีอุปกรณ์คอยตรวจจับสัญญาณ (Detector) ชนิดต่างๆ เหล่านั้นแล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนภาพหน้าจอต่อไปดังรูปที่ 3.22



รูปที่ 3.22 ส่วนประกอบภายในต่างๆของเครื่อง SEM [56]

3.7.3 เทคนิคการวิเคราะห์โดยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray Fluorescence : XRF) [57][58]

เทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการวัดปริมาณรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนซ์ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดของสารตัวอย่าง ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เครื่อง X-ray Fluorescence รุ่น SRS 3400 ของบริษัท Burker AXS ดังรูปที่ 3.23 ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

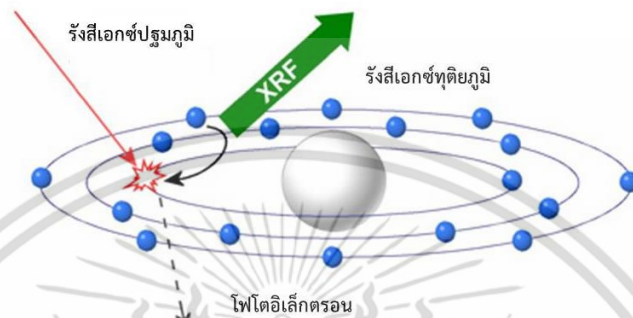


รูปที่ 3.23 เครื่อง X-ray Fluorescence รุ่น SRS 3400 ของบริษัท Burker AXS [57]

3.7.3.1 หลักการของเทคนิคการหาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

เมื่อรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary x-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า จะเป็นผลทำให้อิเล็กทรอนิกส์ในที่สุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดจากอะตอมด้านใน ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

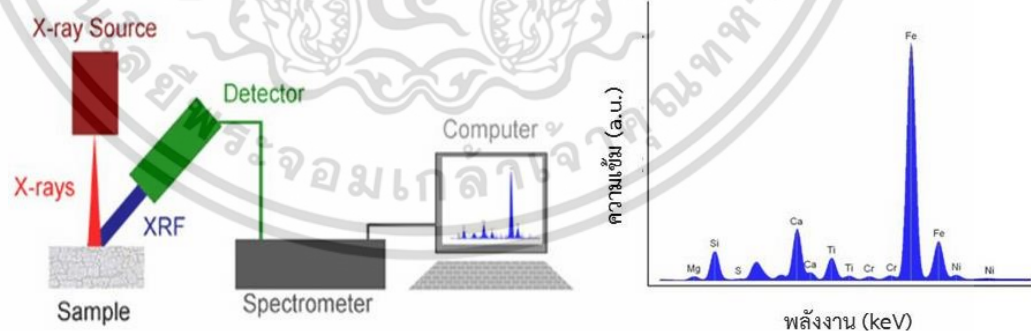
ในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (Photo electron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร อะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ (Secondary x-ray photon) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวแต่ละธาตุ ทำให้ทราบว่าเป็นธาตุชนิดใด และเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ฟลูออเรสเซนซ์” แสดงได้ดังรูปที่ 3.24



รูปที่ 3.24 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนซ์ [58]

3.7.3.2 การทำงานของเครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

เมื่อแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray source) ผลิตรังสีเอกซ์ตกกระทบสารตัวอย่างจะทำให้เกิดรังสีเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) ที่มีลักษณะเฉพาะตัวขึ้น ซึ่งจะถูกรับด้วยตัวรับ (Detector) แล้วส่งสัญญาณไปยังสเปกโตรมิเตอร์ (Spectrometer) ที่ทำการวิเคราะห์ผลร่วมกับคอมพิวเตอร์ดังรูปที่ 3.25(ก) โดยจะรายงานผลปริมาณธาตุที่พบดังรูปที่ 3.26(ข) และคิดออกมาเป็นเปอร์เซ็นต์ธาตุแต่ละชนิดที่พบในสารตัวอย่างที่ทดสอบ



(ก)

(ข)

รูปที่ 3.25 (ก) แสดงองค์ประกอบของเครื่อง XRF และ (ข) แสดงปริมาณธาตุที่พบแต่ละชนิดในตัวอย่างที่ทดสอบ[58]

3.7.4 เทคนิควิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Gravimetric Analysis : TGA) [23][59]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวทช. ให้ความสำคัญสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

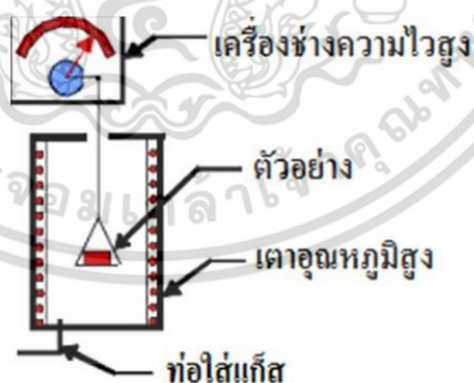
วิธีการนี้เป็นการศึกษาการเปลี่ยนแปลงของมวลของสารตัวอย่าง ณ อุณหภูมิต่างๆภายในบรรยากาศที่กำหนด ซึ่งจะใช้บ่งบอกว่าสารตัวอย่างมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเปลี่ยนแปลงสถานะเนื่องจากเกิดการสลายตัวของสาร ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ใช้เครื่อง TGA รุ่น Pyris 1 ของบริษัท Perking Elmer ดังรูปที่ 3.26 ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รูปที่ 3.26 เครื่อง TGA รุ่น Pyris1 ของบริษัท Perking Elmer [59]

3.7.4.1 การทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน

สารตัวอย่างที่เตรียมมานั้นจะถูกใส่ไว้ในจานแขวนอยู่บนเครื่องซึ่งความไวสูง ซึ่งอยู่ภายในเตาเผาที่มีลักษณะเป็นท่อที่สามารถบรรจุแก๊สตามที่ต้องการซึ่งแสดงองค์ประกอบต่างๆได้ตามรูปที่ 3.27



รูปที่ 3.27 แสดงองค์ประกอบในการทำงานของเครื่อง TGA [59]

ดังนั้น TGA จึงเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ

การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟส การแตกตัวของวัสดุ
เอกสารนี้เป็นเอกสารสิทธิ์สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการเรียนการสอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่ให้นำไปใช้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันหรือปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ทั้งนี้ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจนหรือแก๊สที่มีความว่องไวเช่น อากาศหรือออกซิเจนโดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

3.7.5 เทคนิคการวัดค่าไดแมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริต (Dimensionless Figure of Merit : zT) [60]

จากหัวข้อที่ 3.4.2 ได้ทำการเผาซินเตอร์เม็ดทรงกระบอกกลมของ Mg_2Si ที่มีความหนา 0.2 cm และมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm สำหรับตรวจสอบค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่อง ZT-meter รุ่น LTZ ของบริษัท Linseis แสดงได้ดังรูปที่ 3.28 ตามลำดับ



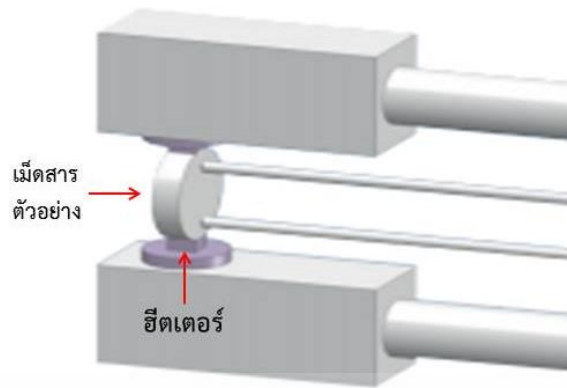
รูปที่ 3.28 เครื่องวัดค่า zT รุ่น LTZ-meter ของบริษัท Linseis [65]

3.7.5.1 หลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพความต้านทานไฟฟ้า

สารตัวอย่างถูกวางในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบน (Upper block) และบล็อกด้านล่าง (Lower block) ที่บล็อกด้านล่างได้ทำการติดตั้งฮีตเตอร์ (Heater) สำหรับจ่ายความร้อนเพื่อให้เกิดเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ดังรูปที่ 3.29 สำหรับการกำหนดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะทำการวัดผลต่างอุณหภูมิและแรงเคลื่อนไฟฟ้าเหนี่ยวนำจากความร้อน dE (ความต่างศักย์) ทั้งหมดสามารถแสดงได้ตามสมการต่อไปนี้

$$S = \frac{-dV_{th}}{dT} \quad (3.13)$$

เมื่อ dV_{th} คือความต่างศักย์เนื่องจากความร้อน และ dT คือผลต่างอุณหภูมิ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.29 แสดงการจัดวางเม็ตสารตัวอย่างสำหรับวัดค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก[60]

ในขณะที่ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้น ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าก็ถูกวัดไปพร้อมๆกันด้วย โดยมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่เข้าไปในเม็ตสารตัวอย่างจะทำให้เกิดค่าความต่างศักย์ตกคร่อมขึ้น ระหว่างเม็ตสารตัวอย่าง ทั้งนี้จะทำการหักค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากความร้อนออก สามารถแสดงการคำนวณค่าความต้านทานไฟฟ้าได้ตามสมการต่อไปนี้

$$R = \frac{dV - dE}{I} \quad (3.14)$$

เมื่อ R คือความต้านทานทางไฟฟ้า dV คือความต่างศักย์ตกคร่อม dE คือแรงเคลื่อนไฟฟ้าจากความร้อน และ I คือกระแสไฟฟ้า จากสมการที่ 3.14 สามารถคำนวณสภาพความต้านทานไฟฟ้าได้คือ

$$\rho = R \cdot \frac{A}{d} \quad (3.15)$$

เมื่อ ρ คือสภาพความต้านทานไฟฟ้าจำเพาะ A คือพื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง และ d คือระยะของเทอร์โมคัปเปิล

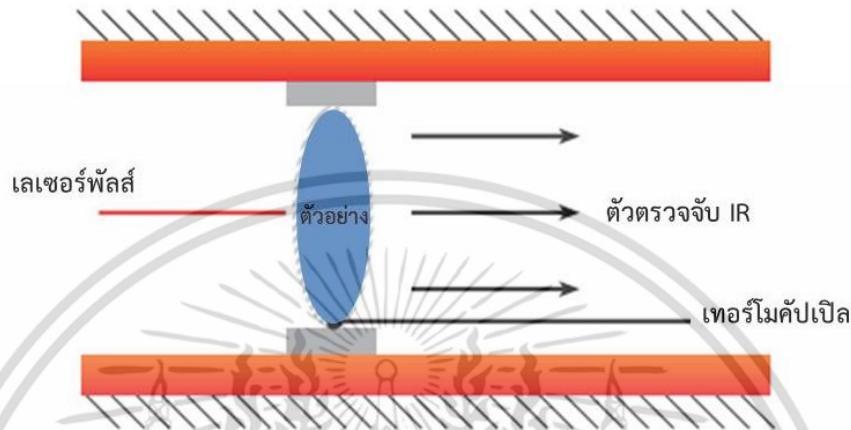
3.7.5.2 หลักการวัดค่าสภาพนำความร้อน

เม็ตสารตัวอย่างถูกจัดวางให้อยู่ในตำแหน่งแ่งวางในภายในเตาที่ได้กำหนดอุณหภูมิไว้แน่นอน ณ อุณหภูมิที่ได้กำหนดไว้สารตัวอย่างจะมีการแผ่รังสีออกมาขณะถูกยิงด้วยพัลส์ (Pulse) หรือ ซีนอนแฟลช (Xenon flash) พลังงานจากพัลส์เป็นผลทำให้อุณหภูมิที่ผิวสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ผลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นที่ผิวด้านหลังของสารตัวอย่างจะถูกวัดด้วยตัวตรวจจับรังสีอินฟราเรด (IR) ความเร็วสูงดังรูปที่ 3.30 ค่าการแพร่ทางความร้อน (Thermal diffusivity : α) และค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat : c_p) จะถูกคำนวณจากข้อมูลของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเปรียบเทียบกับเวลา [61] ดังรูปที่ 3.31 เมื่อได้ผลการคำนวณทั้งสองเป็นที่เรียบร้อยแล้วก็ทำการตรวจสอบค่า

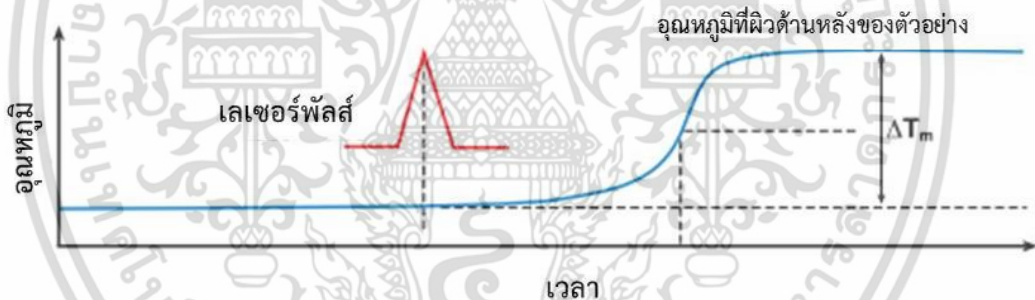
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่น (Density : ρ) ของสารตัวอย่าง ซึ่งจะสามารถคำนวณค่าสภาพนำความร้อนได้ตามสมการต่อไปนี้

$$\kappa(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T) \quad (3.16)$$



รูปที่ 3.30 หลักการและองค์ประกอบสำหรับวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง[60]



รูปที่ 3.31 แสดงอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของตัวอย่างกับเวลาถูกยิงด้วยเลเซอร์พัลส์[60]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

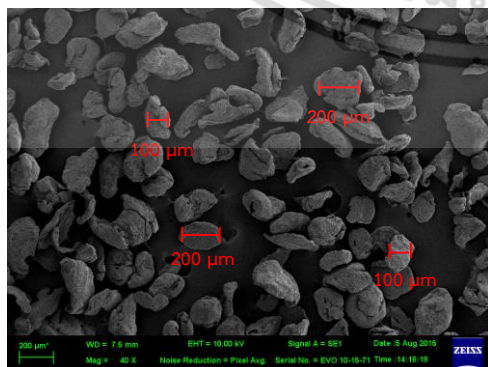
ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในส่วนของบทนี้จะเน้นกล่าวถึงผลการวิจัยและการอภิปรายผลที่ได้ โดยในส่วนแรกเป็นผลของการสังเคราะห์ที่ทำให้เกิดเฟสของแมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg_2Si) รวมไปถึงผลการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกและการวิเคราะห์อื่นๆที่เกี่ยวข้อง ส่วนที่สองเป็นผลการเตรียมซิลิกา (SiO_2) ที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.7 % จากแคลบที่ผ่านการรีฟลักซ์ (Reflux) ด้วยกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในส่วนที่สามเป็นผลของการเกิดเฟสซิลิกอน (Si) จากการนำ SiO_2 ที่ได้จากแคลบไปรีดิวซ์ร่วมกับโลหะแมกนีเซียม (Mg) ตามเงื่อนไขที่ได้กำหนดไว้ในตารางที่ 3.1 จากผลการเปรียบเทียบกับตัวอย่างทั้งหมดพบว่าตัวอย่างที่ 4 เป็นวิธีการเตรียมที่ทำให้เกิดเฟส Si ที่ดีที่สุด จึงเลือกวิธีการนี้ในการเตรียมเพื่อให้เกิดเฟสของ Si+MgO ส่วนท้ายสุดเป็นผลของการสกัด Si จากการกำจัดเฟส MgO ด้วยกรด HCl ทั้งหมดที่กล่าวมาแสดงได้ในแต่ละส่วนดังต่อไปนี้

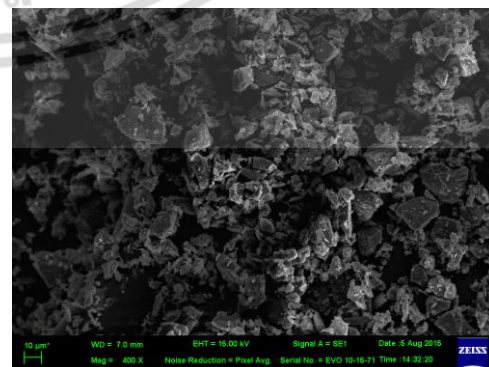
4.1 ผลการสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์

เริ่มแรกได้ทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ของสารตั้งต้น Mg, Si และ $2Mg+Si$ ในรูปที่ 4.1(ก) แสดงให้เห็นพหุผลึก (Polycrystallines) ของ Mg ที่กำลังขยาย 40 เท่า พบว่ามีขนาดในช่วง 100 – 200 μm และอยู่กันอย่างกระจายไม่เกาะรวมกลุ่มกัน ส่วนในรูปที่ 4.1(ข) แสดงให้เห็นพหุผลึกของ Si ที่กำลังขยาย 400 เท่า พบว่าไม่สามารถบอกขนาดได้ชัดเจนและอยู่เกาะติดรวมกลุ่มกัน

หลังจากเม็ดสาร $2Mg+Si$ ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วนำมาเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพระหว่างในเตาอุณหภูมิสูงร่วมกับบรรยากาศปกติและระบบเตาเผาชนิดท่อควอตซ์สุญญากาศร่วมกับบรรยากาศอาร์กอน ที่เงื่อนไขอุณหภูมิ 800 $^{\circ}C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะเห็นว่าเม็ดสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในบรรยากาศปกติมีผงสีขาวละเอียดมาเกาะรอบๆซึ่งมีลักษณะเหมือนกัน MgO [62] ดังรูปที่ 4.2(ก) ในส่วนของเม็ดสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในบรรยากาศอาร์กอนมีผงเป็นสีน้ำเงินเข้มหรือสีกรมท่าซึ่งมีลักษณะเหมือนกับ Mg_2Si [63] ดังรูปที่ 4.2(ข)



(ก)



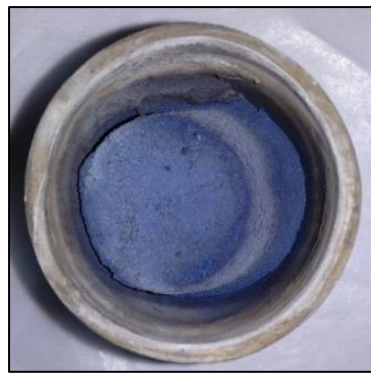
(ข)

รูปที่ 4.1 สัณฐานวิทยา (SEM) ของพหุผลึกสารตั้งต้น (ก) Mg ที่กำลังขยาย 40 เท่า และ (ข) Si ที่กำลังขยาย 400 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในเชิงวิชาการเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)



(ข)

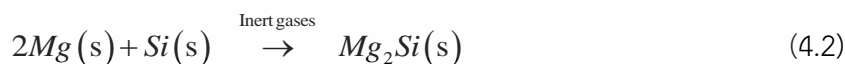
รูปที่ 4.2 เม็ดสาร $2\text{Mg}+\text{Si}$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ใน (ก) บรรยากาศปกติ และ (ข) บรรยากาศอาร์กอน

รูปที่ 4.2(ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยระบบเตาเผาอุณหภูมิสูงในบรรยากาศปกติ จากการวิเคราะห์ที่ได้พบว่ายอดพีคในแต่ละระนาบของรูปแบบการเลี้ยวเบนจะสอดคล้องกับตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนของ MgO และ Si โดยเทียบกับตำแหน่งมุมมาตรฐานของ JCPDs 45-0946 และ JCPDs 27-1402 ตามลำดับ จึงทำให้ทราบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้ได้พบเฟสของสารประกอบ MgO และเฟสของ Si ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะว่า Mg จะทำปฏิกิริยากับ O_2 ในอากาศที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตามสมการเคมีต่อไปนี้ [64]



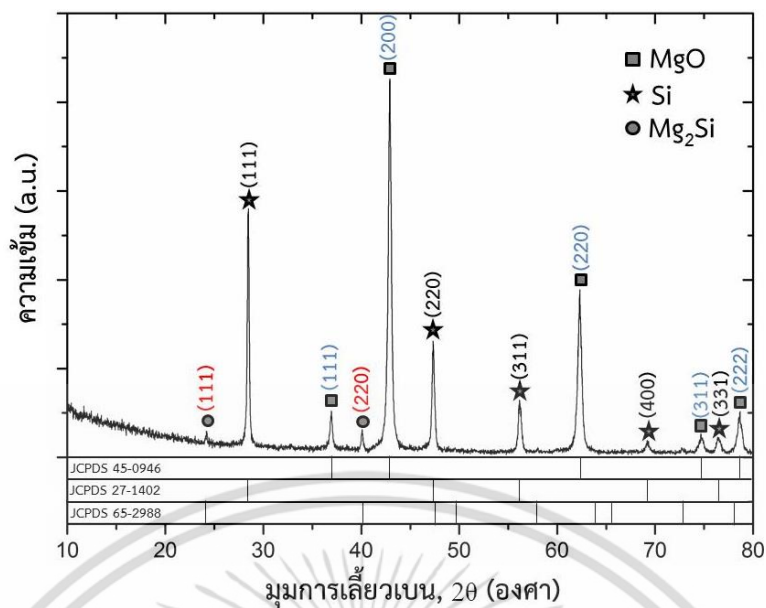
และทำให้ไม่เหลือ Mg ที่จะทำปฏิกิริยากับ Si จึงทำให้เฟสของ Si ยังคงอยู่ จึงสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ Mg_2Si จึงไม่สามารถสังเคราะห์ในบรรยากาศปกติได้

รูปที่ 4.2(ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยระบบเตาเผาที่ควอตซ์สุญญากาศในบรรยากาศอาร์กอน จากการวิเคราะห์ที่ได้พบว่ายอดพีคในแต่ละระนาบของรูปแบบการเลี้ยวเบนจะสอดคล้องกับตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนของ Mg_2Si โดยเทียบกับตำแหน่งมุมมาตรฐานของ JCPDs 65-2988 จากกราฟแสดงให้เห็นถึงการเกิดเฟสของสารประกอบ Mg_2Si เพียงเฟสเดียวเท่านั้นตามสมการเคมีต่อไปนี้

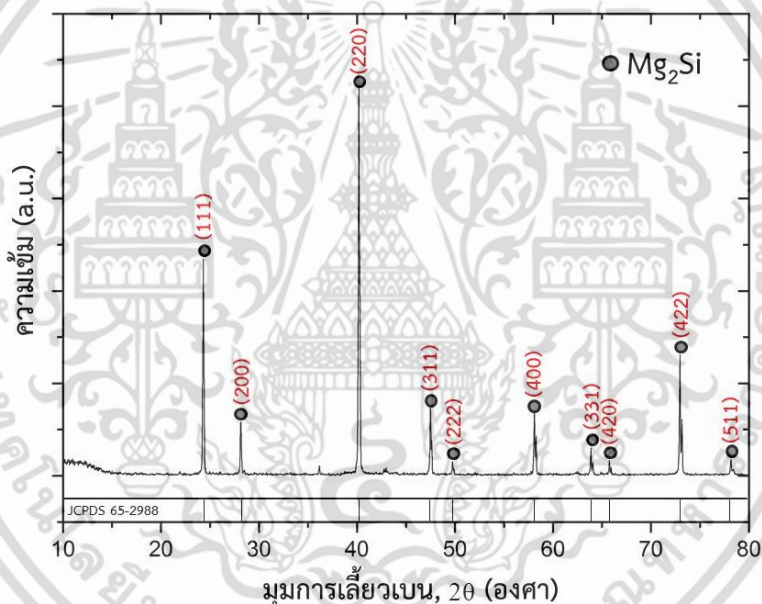


จึงสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ Mg_2Si ให้เกิดเฟสต้องทำภายใต้สภาวะเฉื่อยที่ปราศจาก O_2 เช่นในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อย (Inert gases) ตัวอย่างเช่นแก๊สอาร์กอน เป็นต้น

จากรูปที่ 4.3(ก) และ 4.3 (ข) พิจารณาเฉพาะรูปแบบการเลี้ยวเบนของ MgO และ Mg_2Si ตามลำดับ เมื่อนำมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบที่ทำให้เกิดความเข้มสูงสุด เพื่อใช้คำนวณหาระยะห่าง



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของ $2\text{Mg}+\text{Si}$ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมงใน (ก) บรรยากาศปกติ และ (ข) บรรยากาศอาร์กอน

ระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ตามสมการที่ 3.12 โดยมีเงื่อนไข $n = 1$ และรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่น $\lambda = 1.54056\text{ \AA}$ เมื่อได้ค่าระยะห่างระหว่างระนาบแล้วไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึก (a) ตามสมการที่ 3.13 โดยแทนเงื่อนไขตามดัชนีมิลเลอร์ (h, k, l) ผลที่ได้คือ MgO มีค่าคงที่โครงผลึก 4.21 \AA และมีโครงสร้างเป็นแบบ Simple cubic ซึ่งสอดคล้องตามรายงานของ A.V. Dyachenko และคณะ [65] ในส่วนของ Mg₂Si มีค่าคงที่โครงผลึกอยู่ในช่วงระหว่าง $6.33 - 6.35\text{ \AA}$ และมีโครงสร้างเป็นแบบ Face-centered cubic ซึ่งสอดคล้องตามรายงานของ Z. H. Zhu และ C. Zhu [37] รายละเอียดทั้งหมดที่กล่าวมาสามารถแสดงได้ในตารางที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

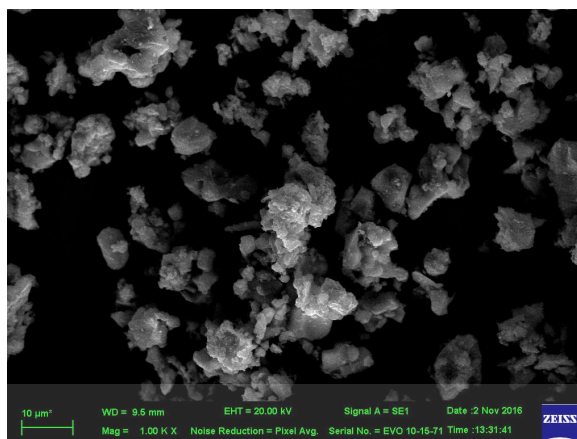
ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ ระยะห่างระหว่างระนาบและค่าคงที่โครงผลึกของ MgO

ลำดับที่	มุมการเลี้ยวเบน, 2θ (องศา)	$\sin \theta$	ระนาบ			ระยะห่างระหว่างระนาบ, d_{hkl} (Å)	ค่าคงที่โครงผลึก, a (Å)
			h	k	L		
1	36.93	0.32	1	1	1	2.43	4.21
2	42.91	0.37	2	0	0	2.11	4.21
3	62.33	0.52	2	2	0	1.49	4.21
4	74.67	0.61	3	1	1	1.27	4.21
5	78.67	0.63	2	2	2	1.22	4.21

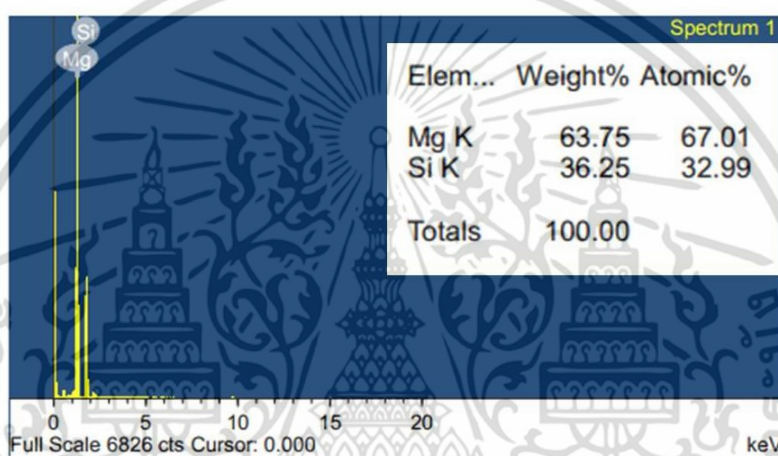
ตารางที่ 4.2 แสดงตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ ระยะห่างระหว่างระนาบและค่าคงที่โครงผลึก Mg₂Si

ลำดับที่	มุมการเลี้ยวเบน, 2θ (องศา)	$\sin \theta$	ระนาบ			ระยะห่างระหว่างระนาบ, d_{hkl} (Å)	ค่าคงที่โครงผลึก, a (Å)
			h	k	l		
1	24.32	0.21	1	1	1	3.66	6.33
2	28.16	0.24	2	0	0	3.17	6.33
3	40.20	0.34	2	2	0	2.24	6.34
4	47.48	0.40	3	1	1	1.91	6.34
5	49.76	0.42	2	2	2	1.83	6.34
6	58.08	0.49	4	0	0	1.59	6.34
7	63.88	0.51	3	3	1	1.46	6.34
8	65.76	0.54	4	2	0	1.42	6.35
9	72.96	0.59	4	2	2	1.30	6.35
10	78.16	0.63	5	1	1	1.22	6.35

หลังจากที่ทราบถึงกระบวนการเตรียมที่ทำให้เกิดเฟสของ Mg₂Si ได้แล้ว ก็ทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ดังรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นพหุผลึกของ Mg₂Si ที่กำลังขยาย 1000 เท่า พบว่ามีขนาดอยู่ในช่วง 5 – 10 μm และอยู่กันอย่างกระจายไม่เกาะรวมกลุ่มกัน จากนั้นได้ทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDX พบว่ามีปริมาณธาตุ Mg : Si เป็น 63.75 % : 36.25% หรือเฉลี่ยเป็น 2 : 1 ซึ่งสอดคล้องกับสัดส่วนโดยโมลของ Mg₂Si โดยในการวิเคราะห์ผลไม่แสดงให้เห็นถึงธาตุ O แม้แต่น้อย ดังรูปที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าระบบเตาแบบท่อควอตซ์สูญญากาศสามารถเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg₂Si บริสุทธิ์ได้

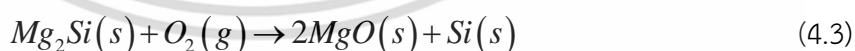


รูปที่ 4.4 สัณฐานวิทยา (SEM) ของพหุผลึก Mg_2Si ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ของ Mg_2Si

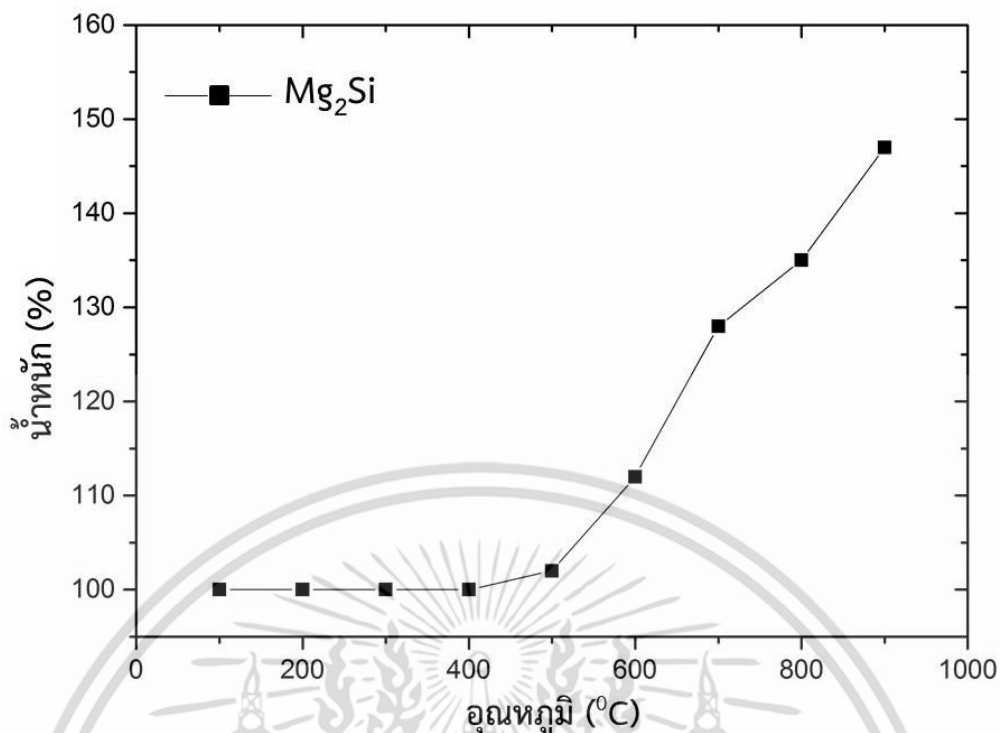
นอกจากนี้ยังได้นำ Mg_2Si ที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA ผลที่ได้คือในช่วงอุณหภูมิ 100 – 500 °C ยังไม่พบการเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก และตั้งแต่ในช่วงอุณหภูมิ 500 – 900 °C มีเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งสอดคล้องตามรายงานของ J. Tani และคณะ [66] ที่ได้นำ Mg_2Si ทางการค้าที่มีความบริสุทธิ์ > 99.5% มาเผาในบรรยากาศปกติ พบว่าที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C Mg_2Si จะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนแสดงได้ดังสมการเคมีต่อไปนี้



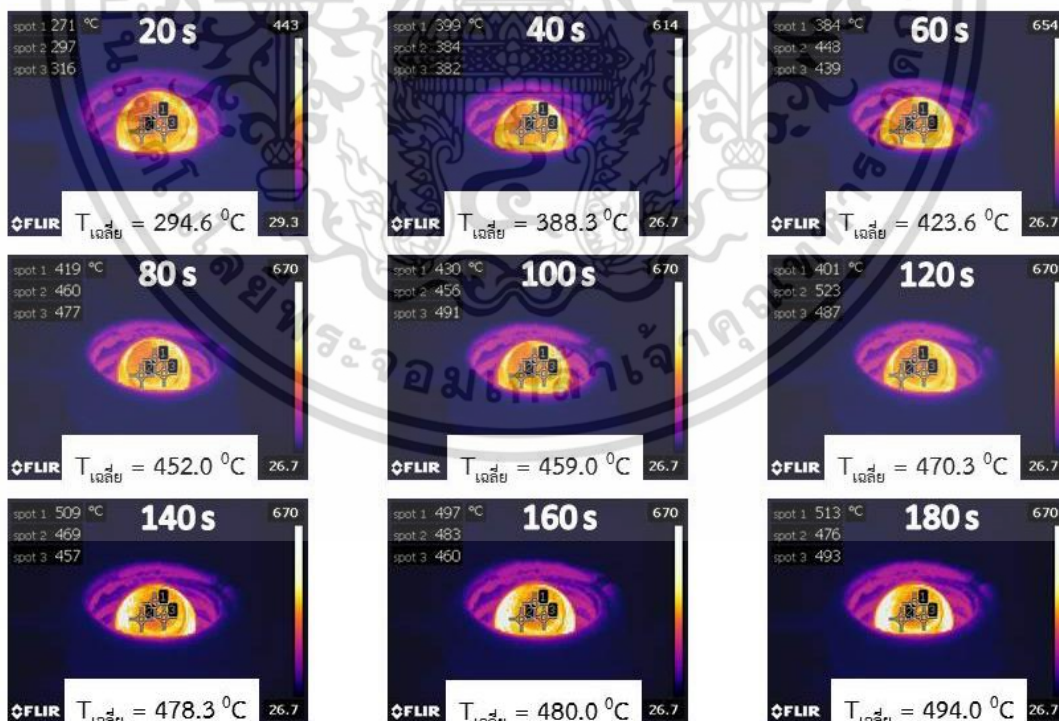
4.2 ผลการวัดอุณหภูมิบนถ้วยสแตนเลสที่ระยะเวลาต่างๆ

ความร้อนที่เกิดบนผิวถ้วยสแตนเลสรวมทำให้ร้อนด้วยเตาเหนี่ยวนำไฟฟ้า แสดงลักษณะภาพถ่ายเชิงความร้อนอุณหภูมิเฉลี่ยที่ผิว 3 จุดเมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ 1 A ในช่วงเวลา 20 – 180 วินาทีดังรูปที่ 4.7 ทั้งนี้เมื่อทำการปรับการจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ 0.5 A 1.0 A 1.5 A และ 2.0 A จะเห็นว่าในช่วงเวลา 0 - 60 วินาทีอุณหภูมิเฉลี่ยจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และหลังจากเวลา 60 - 180 วินาทีไปอุณหภูมิเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นช้าลงและจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น ทำให้สามารถบอกถึงอุณหภูมิเฉลี่ยบนพื้นผิวถ้วยสแตนเลสได้ตามเงื่อนไขการปรับกระแสไฟฟ้าแสดงได้ดังรูปที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

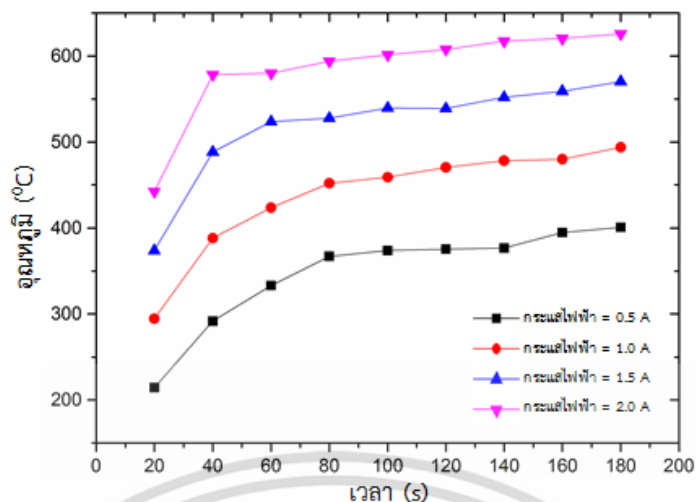


รูปที่ 4.6 กราฟวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเชิงความร้อน (TGA) ที่ช่วงอุณหภูมิ 100 - 900 °C ของ Mg₂Si



รูปที่ 4.7 ตัวอย่างภาพถ่ายเชิงความร้อนของอุณหภูมิเฉลี่ย 3 จุดบนผิว ถ้วยสแตนเลสที่เงื่อนไขการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ 1.0 A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



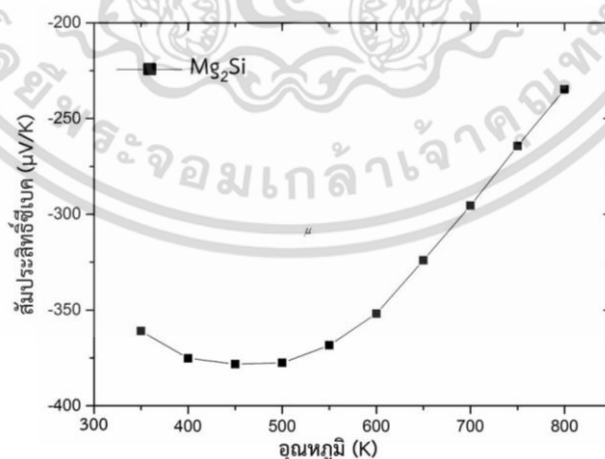
รูปที่ 4.8 อุณหภูมิเฉลี่ย 3 จุดบนผิวถ้วยสแตนเลสเมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าค่าต่างๆ

4.3 ผลการวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ Mg_2Si

เม็ดทรงกระบอกกลมของ Mg_2Si ที่มีความหนา 0.2 cm มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.0 cm และมีน้ำหนัก 0.5 g ถูกนำไปตรวจวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสามค่าและได้ทำการคำนวณค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแสดงผลที่ได้ดังต่อไปนี้

4.3.1 ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า และสภาพนำความร้อนของ Mg_2Si

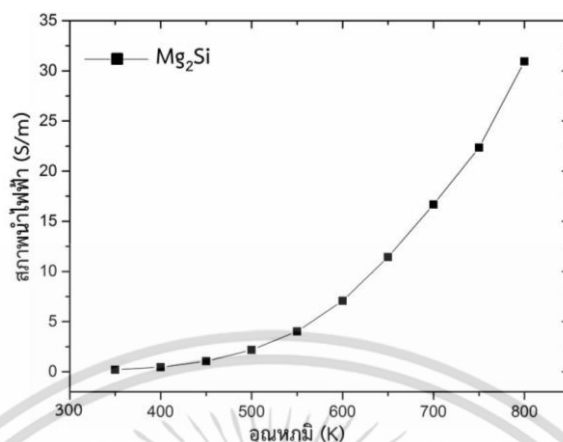
การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะใช้สมการที่ 3.13 ในการคำนวณผลที่ได้จากการวัด แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับอุณหภูมิในช่วง 350 – 800 K ได้ตามรูปที่ 4.9 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 400 – 500 K จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดอยู่ที่ $-370 \mu V/K$ และในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นจะมีค่าลดลงเนื่องจากความหนาแน่นของพาหะอิเล็กตรอนที่เพิ่มขึ้น (n) ตามสมการที่ 2.71 โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จะสอดคล้องตามรายงานของ Z. Shu-cai และ B. Chen-guang[48] และ H.L. Gao และคณะ[67]



รูปที่ 4.9 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับช่วงอุณหภูมิ 350 – 800 K ของ Mg_2Si

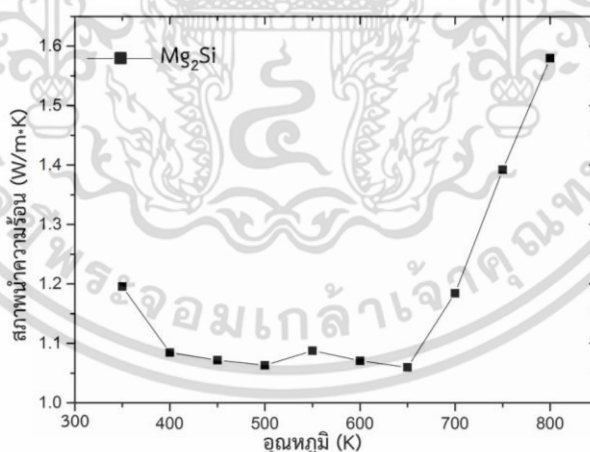
การวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าจะใช้สมการที่ 3.15 ในการคำนวณผลที่ได้จากการวัด และได้คำนวณแสดงเป็นค่าสภาพนำไฟฟ้ากับอุณหภูมิในช่วง 350 – 800 K ได้ตามรูปที่ 4.10 พบว่าในช่วงอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้า (σ) ก็เพิ่มขึ้นตามสมการที่ 2.63 และยังพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าเมื่อไม่ต่ำกว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปรียบเทียบกับกับรายงานของ J. Tani และ H. Kido[68][69] และ S.W. You และ I.H. Kim[70] ยังมีค่าที่ต่ำกว่าอยู่ประมาณ $10^1 - 10^2$ S/m ที่ช่วงอุณหภูมิเดียวกัน



รูปที่ 4.10 ค่าสภาพนำไฟฟ้ากับช่วงอุณหภูมิ 350 – 800 K ของ Mg₂Si

การวัดค่าสภาพความร้อนจะใช้สมการที่ 3.16 ในการคำนวณผลที่ได้จากการวัด โดยค่าความหนาแน่นของเม็ด Mg₂Si ที่ใช้มีค่าประมาณ 1.39 g/cm³ ซึ่งคิดได้เป็น 70.20 % เมื่อเทียบกับความหนาแน่นในเชิงทฤษฎี (1.98 g/cm³) [38] สามารถแสดงค่าสภาพความร้อนกับอุณหภูมิในช่วง 350 – 800 K ได้ตามรูปที่ 4.11 พบว่าค่าสภาพนำความร้อนที่ช่วงอุณหภูมิ 350 – 650 K มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 650 – 800 K ผลที่ได้มีแนวโน้มเป็นไปตามรายงานของ N. Satyala และ D. Vashae [71]



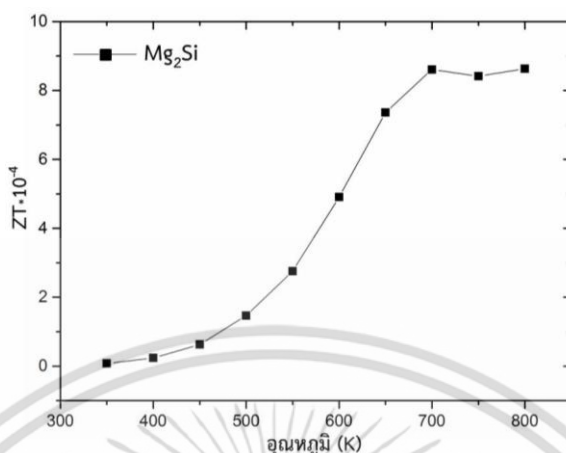
รูปที่ 4.11 ค่าสภาพนำความร้อนกับช่วงอุณหภูมิ 350 – 800 K ของ Mg₂Si

4.3.2 ผลการคำนวณค่าไดแมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริทของ Mg₂Si

การคำนวณค่าไดแมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริทหรือ zT นั้นจะคำนวณตามที่ได้พิสูจน์ไว้ในสมการที่ 2.41 จากผลที่ได้ในหัวข้อ 4.3.2 จะได้ค่า zT ในช่วงอุณหภูมิ 350 – 700 K ตามรูปที่ 4.12 พบว่าค่า zT ที่ได้จะเพิ่มขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 350 – 700 K และจะมีค่าคงในช่วงอุณหภูมิ 700 – 800 K แสดงให้เห็นว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg₂Si มีประสิทธิภาพสูงสุดที่อุณหภูมิประมาณ 700 K จากการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เปรียบเทียบกับรายงานของ H.L. Gao และคณะ[67] J. Tani และ H. Kido[68][69] และ S.W. You และ I.H. Kim[70] แสดงให้เห็นว่าค่าไดแมนชั้นฟีกเกอร์ออฟเมอร์ริตที่ได้ยังมีค่าต่ำ ($zT \approx 10^{-4}$)

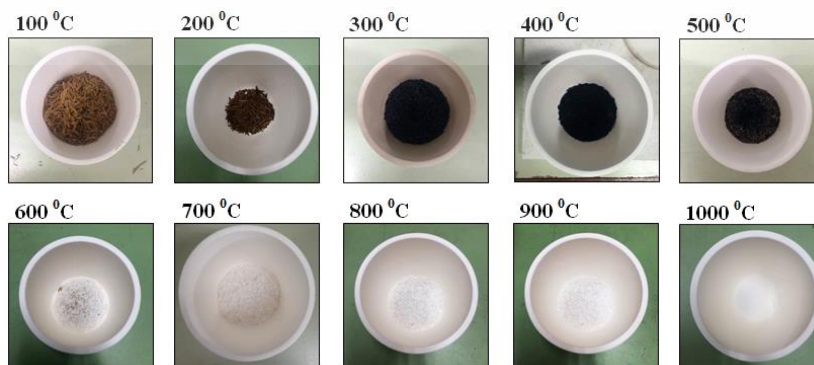


รูปที่ 4.12 ค่า zT กับช่วงอุณหภูมิ 350 – 800 K ของ Mg_2Si

4.4 ผลการเตรียม SiO_2 บริสุทธิ์จากแกลบ

เริ่มแรกจะเป็นผลการศึกษาลักษณะทางกายภาพของแกลบที่ผ่านการเผาในช่วงอุณหภูมิในช่วง 100 – 1000 °C พบว่าที่ช่วงอุณหภูมิ 200 – 500 °C แกลบมีลักษณะเป็นสีดำเนื่องจากสารอินทรีย์ในแกลบยังสลายตัวไม่หมด และตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 600 °C ขึ้นไปแกลบจะมีลักษณะเป็นสีขาวเนื่องจากสารอินทรีย์สลายตัวไปหมดจึงไม่เกิดเขม่าสีดำขึ้นแสดงได้ดังรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่าช่วงอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมในการเตรียมแกลบเพื่อให้เกิดซิลิกาอยู่ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไป ทั้งนี้ก่อนและหลังการเผาได้มีการชั่งน้ำหนักของแกลบตามตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าช่วงอุณหภูมิที่ 200 – 400 °C แกลบมีน้ำหนักหายไปเป็นอย่างมากอันเนื่องมาจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ และที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 °C ขึ้นไปแกลบมีน้ำหนักที่คงเหลือคิดเป็น 18 % จากน้ำหนักเริ่มต้น

แกลบที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่น (RHW) และแกลบที่ล้างด้วยกรด HCl เข้มข้น 1 N (RHR) แล้วอบให้แห้ง จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 100 เท่าจะแสดงให้เห็นถึงพื้นผิวของแกลบ RHW และ RHR ได้ดังรูปที่ 4.14(ก) และ 4.14(ข) ตามลำดับ จะเห็นว่าแกลบ RHR จะมีลักษณะพื้นผิวที่ไม่มีหนามขนาดเล็กเกาะอยู่เหมือนกับแกลบ RHW จากนั้นแกลบ RHW และ RHR ถูกเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติจะได้แกลบที่มีลักษณะ



รูปที่ 4.13 ลักษณะทางกายภาพของแกลบที่ถูกเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 100 – 1000 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้กับโรงเรียนเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

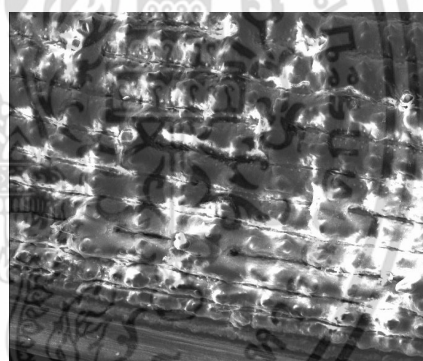
ตารางที่ 4.3 แสดงน้ำหนักของแกลบก่อนเผาและหลังเผาที่ช่วงอุณหภูมิ 100 – 1000 °C

อุณหภูมิการเผา (°C)	น้ำหนัก (g)		น้ำหนักที่เหลือ (%)
	ก่อนเผา	หลังเผา	
100	10	9.80	98.0 %
200	10	9.12	91.2 %
300	10	4.77	47.7 %
400	10	2.15	21.5 %
500	10	1.98	19.8 %
600	10	1.87	18.7 %
700	10	1.82	18.2 %
800	10	1.79	17.9 %
900	10	1.77	17.7 %
1000	10	1.77	17.7 %

ทางกายภาพเป็นสีขาวดังรูปที่ 4.15(ก) และ 4.15(ข) ตามลำดับ ถ้าหากพิจารณาให้ละเอียดแล้วจะพบว่า แถ้แกลบ RHR จะมีความขาวมากกว่าแถ้แกลบ RHW



(ก)



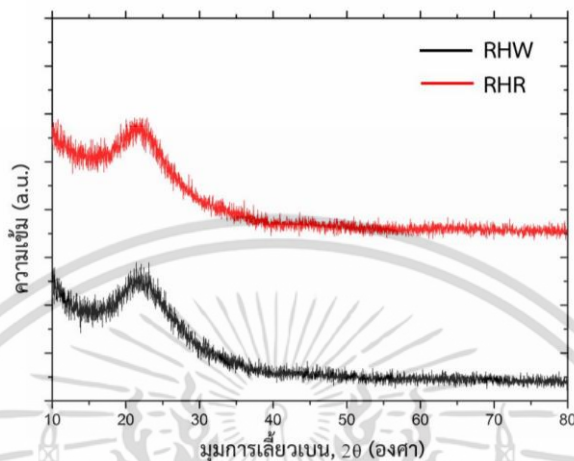
(ข)

รูปที่ 4.14 สัณฐานวิทยา (SEM) ที่ผิวของแกลบ (ก) RHW และ (ข) RHR ที่กำลังขยาย 100 เท่า



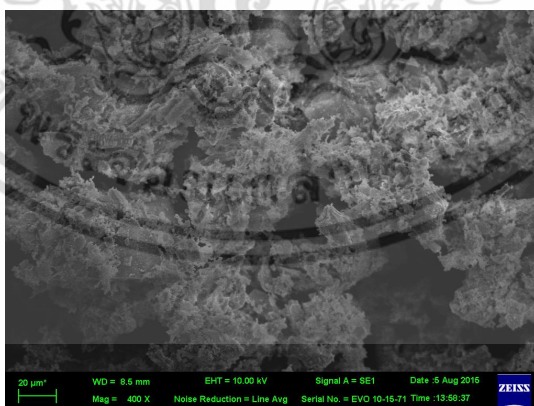
รูปที่ 4.15 ลักษณะแถ้แกลบ RHW และ RHR ที่ผ่านการเผาด้วยอุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้เช่าได้เห็นว่าไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิค XRD ของแก้วเคลือบ RHW และ RHR ที่เผาตามเงื่อนไขที่กล่าวมาแล้วนั้น พบว่าทั้งคู่จะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนแบบฐานกว้าง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงลักษณะความเป็นโครงสร้างอสัณฐาน โดยมีตำแหน่งยอดฟิวดการเลี้ยวเบนอยู่ที่ตำแหน่งประมาณ 22 องศา แสดงได้ตามรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของ RHW และ RHR ที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

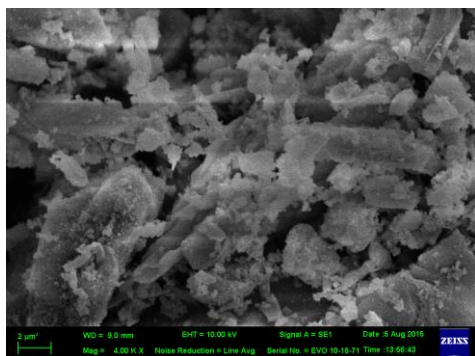
ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ของแก้วเคลือบ RHR ที่กำลังขยาย 400 เท่าดังรูปที่ 4.17 จะพบว่ามึลักษณะเป็นรูพรุน (Porous) ซึ่งเป็นคุณลักษณะเฉพาะตัวของ SiO₂ ที่สกัดได้จากเคลือบเช่นเดียวกับรายงานของ J. Umeda และคณะ [72] นอกจากนี้หากพิจารณาแก้วเคลือบ RHW และ RHR ที่กำลังขยายเพิ่มขึ้น 4,000 เท่าดังรูปที่ 4.18(ก) และ 4.18(ข) ตามลำดับ จะพบว่าอนุภาคอยู่กันอย่างกระจัดกระจายและมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน



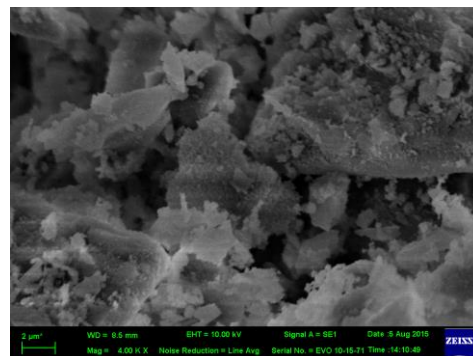
รูปที่ 4.17 แสดงสัณฐานวิทยา (SEM) ของแก้วเคลือบ RHR ที่กำลังขยาย 400 เท่า

การตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDX ของแก้วเคลือบ RHW ดังรูปที่ 4.19(ก) พบว่ามีปริมาณธาตุ C : O : Si เป็น 12.37 % : 53.40 % : 34.23 % และทำการตรวจสอบแก้วเคลือบ RHR ดังรูปที่ 4.19 (ข) พบว่ามีปริมาณธาตุ O : Si เป็น 61.31 % : 38.69 % โดยทั้งสองมีค่าเฉลี่ยของธาตุ Si : O เป็น 2 : 1 ซึ่งสอดคล้องกับสัดส่วนโดยโมลของ SiO₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

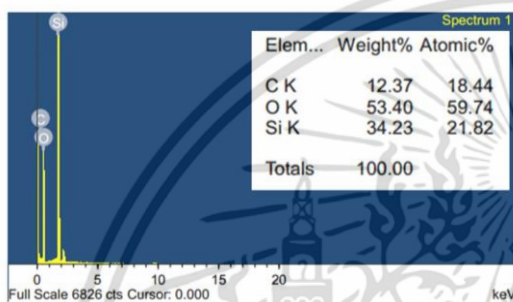


(ก)

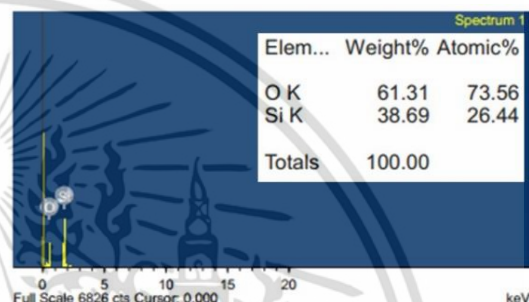


(ข)

รูปที่ 4.18 สัณฐานวิทยา (SEM) ของเถ้าแกลบ (ก) RHW และ (ข) RHR ที่กำลังขยาย 4000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.19 สเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ของ (ก) RHW และ (ข) RHR

เถ้าแกลบ RHW และ RHR ถูกนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ตามตารางที่ 4.4 พบว่าเถ้าแกลบ RHR ที่ผ่านการล้างด้วยกรดก่อนเผาจะประกอบไปด้วย SiO_2 99.7 % มากกว่าเถ้าแกลบ RHW ที่ผ่านการล้างด้วยน้ำกลั่นที่ประกอบไปด้วย SiO_2 97.0 % ดังนั้นเถ้าแกลบ RHR ที่ประกอบไปด้วยซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูง จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสกัดซิลิกอนในหัวข้อถัดไป

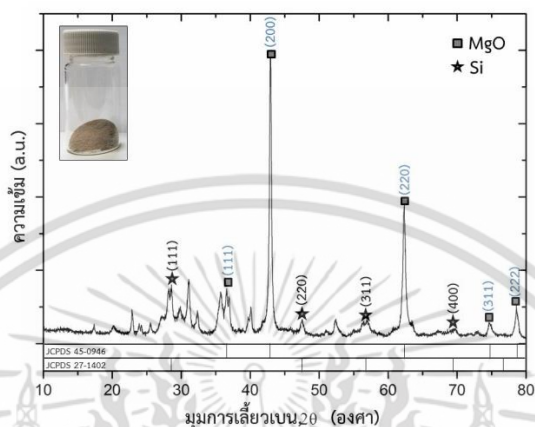
ตารางที่ 4.4 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ RHW และ RHR

สารประกอบ	ปริมาณ (wt%)	
	เถ้าแกลบ RHW	เถ้าแกลบ RHR
Na_2O	0.65	ไม่พบ
MgO	0.30	ไม่พบ
Al_2O_3	0.11	0.16
SiO_2	97.00	99.7
P_2O_5	0.58	ไม่พบ
SO_3	0.35	ไม่พบ
K_2O	0.47	ไม่พบ
CaO	0.49	0.03

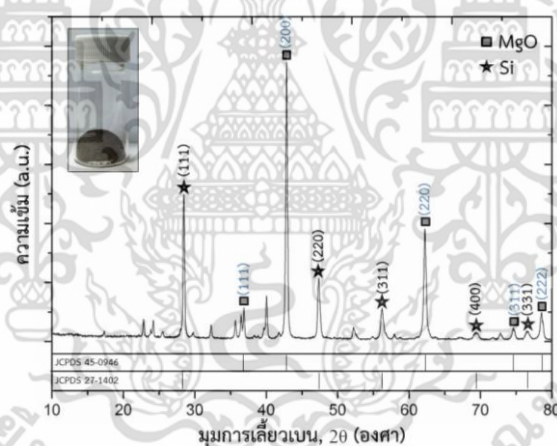
4.5 ผลการสกัด Si โดยใช้ SiO_2 ที่เตรียมได้จากแกลบ

4.5.1 ผลการเตรียมเพื่อให้เกิดเฟสของ Si ที่เหมาะสม

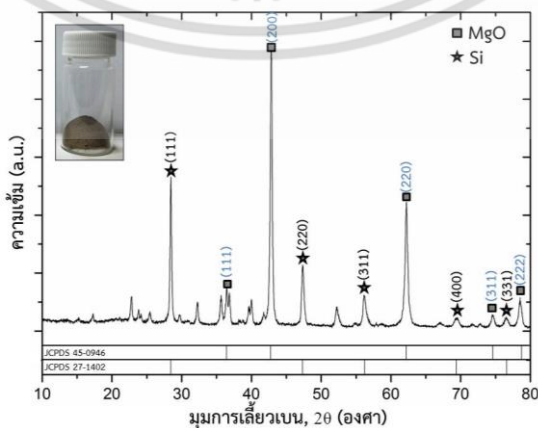
ซิลิกาจากแกลบ RHR ถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับตัวรีดิวซ์โลหะ Mg แสดงได้ตามสมการที่ 3.3 และนำไปเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขในตารางที่ 3.1 จากนั้นนำตัวอย่างทั้ง 4 เงื่อนไขไปตรวจสอบเฟสและโครงสร้างทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิค XRD แสดงผลได้ตามรูปที่ 4.20 – 4.23



รูปที่ 4.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเม็ด SiO_2+2Mg ตามเงื่อนไขที่ 1

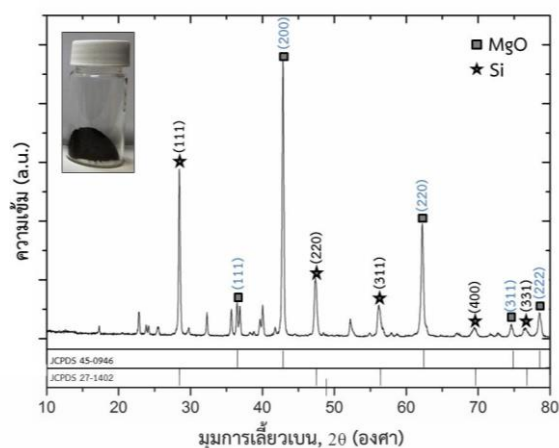


รูปที่ 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเม็ด SiO_2+2Mg ตามเงื่อนไขที่ 2



รูปที่ 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเม็ด SiO_2+2Mg ตามเงื่อนไขที่ 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

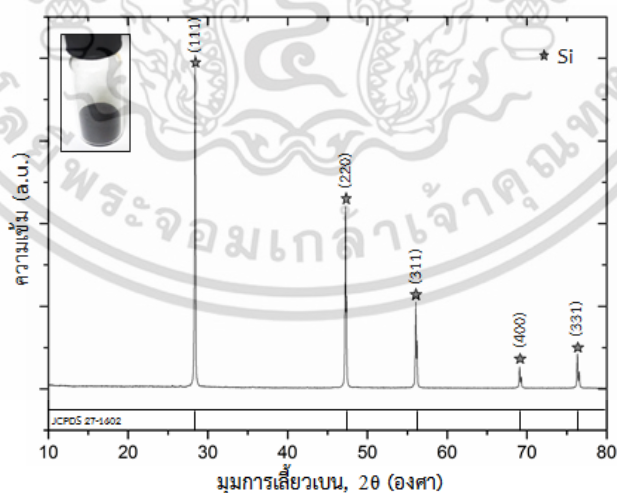


รูปที่ 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของเม็ด SiO_2+2Mg ตามเงื่อนไขที่ 4

จากรูปที่ 4.20 แสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของ MgO เป็นหลัก และเกิดเฟสของ Si เพียงเล็กน้อย และเมื่อมาพิจารณารูปที่ 4.21 – 4.23 จะแสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของ Si และ MgO ทั้งหมด จากการวิเคราะห์ที่ปัจจัยที่เกี่ยวข้องทั้งหมดพบว่าเงื่อนไขที่ 4 คือการเตรียมในเตาให้ความร้อนแบบเหนียวนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิประมาณ $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 3 นาทีในบรรยากาศอาร์กอน เป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการใช้เตรียมเพื่อให้เกิดเฟสของ Si และ MgO

4.5.2 ผลการสกัด Si จากเกลบ

จากหัวข้อที่ 4.5.1 เมื่อได้เงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมแล้วจะได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีเฟสของ Si และ MgO แล้ว นำไปต้มด้วยสารละลายกรดเข้มข้น 1 N ที่อุณหภูมิ $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อกำจัดเฟสของ MgO ตามสมการที่ 3.4 จากนั้นนำไปผ่านกระดาษกรองแล้วอบให้แห้ง นำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบเฟสและโครงสร้างทางผลึกวิทยาด้วยเทคนิค XRD แสดงผลได้ดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ของ Si จากเกลบ

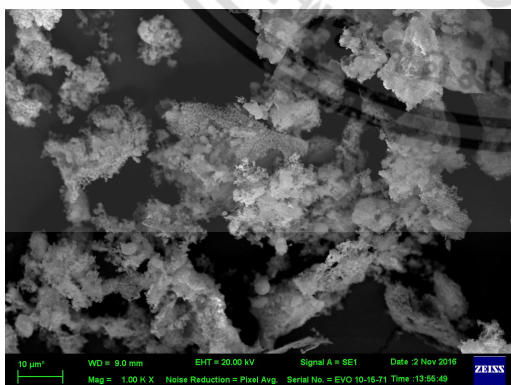
จากรูปที่ 4.24 จะไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของ MgO พบเพียงแต่รูปแบบการเลี้ยวเบนของ Si จากการวิเคราะห์ที่ได้พบว่ายอดพิคในแต่ละระนาบของรูปแบบการเลี้ยวเบนจะสอดคล้องกับตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนของ Si โดยเทียบกับตำแหน่งมุมมาตรฐานของ JCPDs 27-1402 ทั้งนี้หากพิจารณาเฉพาะเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบการเลี้ยวเบนของ Si ที่ได้ เมื่อนำมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบที่ทำให้เกิดความเข้มสูงสุด เพื่อใช้คำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ (d_{hkl}) ตามสมการที่ 3.12 โดยมีเงื่อนไข $n = 1$ และรังสีเอกซ์มีความยาวคลื่น $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ เมื่อได้ค่าระยะห่างระหว่างระนาบแล้วไปคำนวณหาค่าคงที่ของโครงผลึก (a) ตามสมการที่ 3.13 โดยแทนเงื่อนไขตามดัชนีมิลเลอร์ (h,k,l) ผลที่ได้คือ มีค่าคงที่โครงผลึกอยู่ประมาณ 5.4 \AA และมีโครงสร้างเป็นแบบ Diamond face-centered cubic สามารถแสดงได้ตามตารางที่ 4.5

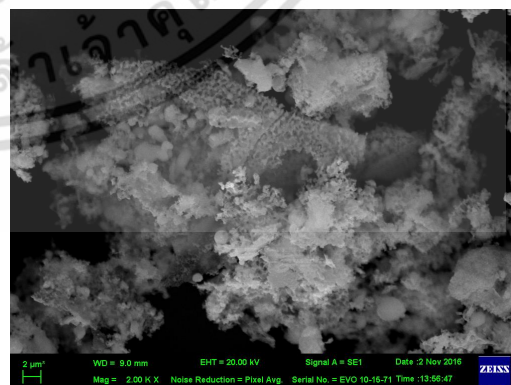
ตารางที่ 4.5 แสดงตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนในแต่ละระนาบ ระยะห่างระหว่างระนาบและค่าคงที่โครงผลึกของ Si ที่ได้จากแถบ

ลำดับที่	มุมการเลี้ยวเบน, 2θ (องศา)	$\sin \theta$	ระนาบ			ระยะห่างระหว่างระนาบ, d_{hkl} (\AA)	ค่าคงที่โครงผลึก, a (\AA)
			h	K	l		
1	28.40	0.25	1	1	1	3.14	5.44
2	47.26	0.40	2	2	0	1.92	5.44
3	56.06	0.47	3	1	1	1.64	5.44
4	69.10	0.57	4	0	0	1.36	5.44
5	76.34	0.62	3	3	1	1.25	5.44

ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ของ Si จากแถบที่กำลังขยาย 1000 และ 2000 เท่า ดังรูปที่ 4.25(ก) และ 4.25(ข) พบว่ามีขนาดอยู่ในช่วง $1 - 10 \mu\text{m}$ และอยู่กันอย่างกระจายและเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มเล็ก จากนั้นได้ทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDX ดังรูปพบว่ามีปริมาณธาตุ O : Si เป็น $9.82\% : 90.81\%$ โดยในการวิเคราะห์ผลปรากฏให้เห็นถึงธาตุ O แสดงให้เห็นถึงว่ายังมี SiO_2 หลงเหลืออยู่ โดยปริมาณ Si ที่เตรียมได้ในกระบวนการนี้ในแต่ละครั้งมีปริมาณน้อยเนื่องจากกระบวนการกรอง ไม่เพียงพอสำหรับการเตรียม Mg_2Si



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.25 สัณฐานวิทยา (SEM) ของ Si จากแถบที่กำลังขยาย (ก) 1000 เท่า และ (ข) 2000 เท่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.26 สเปกตรัมการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDX) ของ Si จากแคลบ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

- 1) การสังเคราะห์เพื่อให้เกิดเฟสของ Mg_2Si จากสารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์นั้นไม่สามารถเตรียมเพื่อให้เกิดเฟสได้ในบรรยากาศปกติ โดยในงานวิจัยนี้จะใช้การเตรียมในระบบเตาเผาชนิดท่อควอตซ์สูญญากาศร่วมกับบรรยากาศอาร์กอน ที่เงื่อนไขอุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ผลที่ได้คือเกิดเฟสของ Mg_2Si จากการยืนยันด้วยเทคนิค XRD และ EDX ทั้งนี้ยังได้นำ Mg_2Si ที่ได้ไปวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเทคนิค TGA แสดงให้เห็นว่า Mg_2Si เมื่ออยู่ในบรรยากาศปกติจะทำปฏิกิริยากับ O ที่อุณหภูมิตั้งแต่ $500\text{ }^{\circ}C$ และผลการวัดค่า zT ของ Mg_2Si ที่ได้จะมีค่าสูงสุด 8×10^{-4} ที่อุณหภูมิ 700 K ซึ่งถือว่ายังมีค่าที่ต่ำอันเป็นผลมาจากค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำ
- 2) แกลบถูกนำมาเผาเพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพในช่วงอุณหภูมิ $100 - 1000\text{ }^{\circ}C$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิตั้งแต่ $600\text{ }^{\circ}C$ ขึ้นไปจะให้เถ้าแกลบเป็นลักษณะสีขาวและมีน้ำหนักที่เหลือคิดได้เป็น 18 % จากน้ำหนักเริ่มต้น ต่อมานำแกลบไปล้างด้วยน้ำกลั่น (RHW) และแกลบที่ผ่านการรีฟลักซ์ด้วยกรด HCl (RHR) ทั้งสองถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยเถ้าแกลบทั้งสองมีลักษณะโครงสร้างทางผลึกเป็นอสัณฐานตามการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF แสดงให้เห็นว่าเถ้าแกลบ RHW และ RHR มีปริมาณซิลิกา 97.0 % และ 99.7 % ซึ่งผลของการรีฟลักซ์ด้วยกรด HCl จะทำให้ได้ปริมาณ SiO_2 ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า
- 3) ซิลิกาจากเถ้าแกลบ RHR ถูกนำมารีดิวซ์กับโลหะ Mg เพื่อให้เกิดเฟสของ Si โดยใช้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน พบว่าการเตรียมในเตาให้ความร้อนแบบเหนี่ยวนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิประมาณ $600\text{ }^{\circ}C$ เป็นเวลา 3 นาทีในบรรยากาศอาร์กอนเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุด และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกไปล้างด้วยกรด HCl เพื่อกำจัดเฟสของ MgO และนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบแต่เพียงเฟสของ Si นอกจากนี้ยังได้นำ Si ที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิค EDX ซึ่งปรากฏให้เห็นถึงธาตุ O แสดงให้เห็นถึงว่ายังมี SiO_2 หลงเหลืออยู่ ทั้งนี้ Si ที่ได้ยังมีปริมาณน้อยไม่เพียงพอสำหรับการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si ในปริมาณมากเนื่องจากกระบวนการกรอง

5.2 ข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัย

- 1) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si ที่เตรียมได้ให้ค่า zT ต่ำเนื่องจากค่าสภาพนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของเม็ด Mg_2Si ที่เตรียมได้ ซึ่งมีค่า 70.20 % เมื่อเทียบกับในเชิงทฤษฎี ดังนั้นจึงต้องหาวิธีการขึ้นรูปเพื่อให้ได้ความหนาแน่นที่สูงขึ้นเช่น วิธีการ Hot press เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2) การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นต้องทำการเจือโลหะบางประเภทลงไป เช่น Al Sb และ Sn เป็นต้น
- 3) การสกัด Si จากที่ได้ยังมีเฟสของ SiO_2 หลงเหลืออยู่ซึ่งสามารถทำการกำจัดได้ด้วยกรด HF หรือในกระบวนการรีดิวซ์ให้ทำการเติมโลหะ Mg ที่มากกว่าสัดส่วนโมลเล็กน้อย เพื่อให้โลหะ Mg ทำปฏิกิริยากับ SiO_2 ได้หมด



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] ทวีวัฒน์ สุภารส และคณะ. 2546. การอนุรักษ์พลังงานในโรงงานอุตสาหกรรม. ในบทเรียนเครือข่ายอินเทอร์เน็ต กรุงเทพฯ : สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะครุศาสตร์อุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [2] Ioffe, A. F. 1950. **Energetic basis of thermoelectrical cells from semiconductors**. Academy of Sciences of the USSR, Moscow.
- [3] Zhao, L. D. Zhang, B. P. Liu, W. S. and Zhang, J. F. 2009. "Effects of annealing on electrical properties of n-type Bi₂Te₃ Fabricated by Mechanical Alloying and spark plasma sintering." *Journal of Alloys and Compounds*. 467(1-2) : 91-97.
- [4] Han, C. Li, Z. and Dou, S. 2014. "Recent progress in thermoelectric materials." *Chinese Science Bulletin*. 59 (18) : 2073-2091.
- [5] Sin-wook, Y. Kwan-ho, P. Il-ho, K. Soon-mok, C. Won-seon, S. and Sun-uk, K. 2012. "Solid-State Synthesis and Thermoelectric Properties of Al-Doped Mg₂Si." *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*. 41(6) : 1675-1679.
- [6] Aizawa, T. Song, R. and Yamamoto, A. 2005. "Materials Transactions, Solid-State Synthesis of Thermoelectric Materials in Mg-Si-Ge System." *Thermoelectric Conversion Materials*. 46(7) : 1490-1496
- [7] J-Y, Jung. K-H, Park. and I-H, Kim. 2011. "Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg₂Si Prepared by Solid-State." *Materials Science and Engineering*. 18 : 142006-142009
- [8] LIU, W. ZHANG, Q. TANG, X. LI, H. and SHARP, J. 2013. "Thermoelectric Properties of Sb-Doped Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}." *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*. 40(5) : 201-204
- [9] www.egr.msu.edu/~hogant/Group%20Web%20Page/Research%20page.htm
- [10] <https://www.alphabetenergy.com/thermoelectrics-timeline/>
- [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] เจริญ 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. ผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuCrO₂ ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่เผยแพร่สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [17] Onsager, L. 1913. Recipocal 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] วรารุฒิ เถาลัดดา. 2552. **ออฟโตอิเล็กทรอนิกส์**. 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] Bennia K. 1976. **Fundamentals of Thermoelectricity**. Great Britain : Clays Ltd, St lves plc.
- [28] Ashcroft, N.W. and Mermin N.D. 1976. **Solid State Physics**. United state 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 สวงนชีพ. 2558. การประดิษฐ์และการหาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์แคลเซียมโคบอลไทด์. สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [33] Fedorov, M. I. 2009. "Thermoelectric silicides. : past present and future." *Journal of Thermoelectricity*. 2 : 51 - 60.
- [34] Nikitin, E.N.1958. "Study of temperature dependencies of electrical conductivity and thermal power of Silicides." *Zhurnal Tekhnicheskoy Fiziki*. 23 : 28
- [35] Borisenko, V.E. 2000. **Silicide semiconductor**. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag.
- [36] Schlesinger, M.E. 1990. "Thermodynamics of solid transition-metal silicides." *Chem. Rev.* 90(4) : 607-628.
- [37] LaBotz, R.J., Mason, D.R. and O'Kane, D.F. 1963. "The thermoelectric properties of mixed crystals of $Mg_2Ge_xSi_{1-x}$." *Electrochem. Soc.* 110(2) : 127-134.
- [38] Canon, P. and Conlin, E.T. 1964. "Magnesium compounds: new dense phases." *Science*. 145(7) : 487-489.
- [39] Yi, T.H., Chen, S.P., Li, S. et al., 2012. "Synthesis and characterization of Mg_2Si/Si nanocomposites prepared from MgH_2 and silicon, and their thermoelectric properties." *J. Mater. Chem.*, 22 : 24805–24813.
- [40] Zephirov, P. 1965. "Thermodynamic Properties of inorganic matter." Atomizdat, Moscow, Russian.
- [41] Massalski, T.B., Okamoto, H., Subramanian, P.R. and Kacprzak L. 1990. *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition* American Society for Metals, Metals Park, OH. 1-2.
- [42] พัทธ์ชัย อยู่มี. 2557. รายงานการวิจัย เรื่องการเตรียมซิลิกอนไดออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์จาก แกลบในจังหวัดพิษณุโลก. มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม.
- [43] ธนัญชัย ดาศรี. 2546. **การเตรียมซิลิกอนจากแกลบ**. สาขาวิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [44] Pode, R. 2016. "Potential applications of rice husk ash waste from rice husk biomass power plant." *Renewable and sustainable reviews*. 53 : 1468-1485
- [45] Aizawaa, T. and Song R. 2006. "Mechanically induced reaction for solid-state synthesis of Mg_2Si and Mg_2Sn ." *Intermetallics*. 14 : 382–391.
- [46] XIONG, W., QIN X. and WANG L. 2007. "Densification Behavior of Nanocrystalline Mg_2Si Compact in Hot-pressing." *J. Mater. Sci. Technol.* 23(5) : 595-598.
- [47] Tani, U. and Kido, H. 2008. "First-principles and experimental studies of impurity doping into Mg_2Si ." *Intermetallics*. 16 : 418-423

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [48] Shu-cai Z. and Chen-guang, B. 2011. "Microwave direct synthesis and thermoelectric properties of Mg_2Si by solid-state reaction." Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 21 : 1785-1789
- [49] Bose, S. and Acharya, H.A. 1993. "Electrocal, thermal, thermoelectric and related properties of magnesium silicide semiconductor prepared from rice husk." Journal of materials science. 28 : 5461-5468
- [50] Joseph, J., Singh S.C. and Gupta V.K. 2009. "Morphology Controlled Magnesium Ethoxide: Influence of Reaction Parameters and Magnesium Characteristics." Journal of Particulate Science and Technology. 27(6) : 528-541
- [51] Taylor, K. and Wells, L.S. 1983. "STUDIES OF HEAT OF SOLUTION OF CALCIUM AND MAGNESIUM OXIDES AND HYDROXIDES." Part of Journal of Research of the National Bureau of Standards. 21 : 133-149
- [52] <http://www.shimadzu.com/an/elemental/xrd/enviropack.html>
- [53] https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law
- [54] อับสร บุญยั้ง. 2559. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราดเพื่องานวิจัยและงานภาคอุตสาหกรรม : ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์
- [55] <https://www.surfgroup.be/semedx>
- [56] <http://science.howstuffworks.com/scanning-electron-microscope2.htm>
- [57] วัชรระ สิริพิพัฒน์กุล. 2556. เอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์. ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [58] <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/x-ray-fluorescence-the-basic-process/>
- [59] สุดใจ แก้วหนู. 2556. การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน. ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [60] https://www.linseis.com/fileadmin/user_upload/Brochures/Diffusivity/LINSEIS_LZT-Meter.pdf
- [61] เฉลิมพล รุจรดาวงศ. 2557. ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบดีลาฟอสไซท์ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ ($x = 0.00 - 0.05$). สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- [62] https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_oxide
- [63] https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_silicide
- [64] โกศลย์ คูสำราญ และ สุวรรณ คูสำราญ (แปล). 2553. พจนานุกรมเคมี. กรุงเทพฯ : นานมีบุ๊คส์พับลิเคชั่นส์.
- [65] Dyachenko, A.V., Opanasuyk, A.S., Kurbatov, D.I., Bolshanina, S.B. and Kuznetsov, V.M. 2014. "Structural Properties of Magnesium Oxide Thin Films Deposited

เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- by Spray Pyrolysis Technique.” NANOMATERIALS: APPLICATIONS AND PROPERTIES. 3(1) : 01PCSI05-1 - 01PCSI05-4.
- [66] Tani, J., Takahashi, M. and Kido, H. 2011. “Thermoelectric properties and oxidation behaviour of Magnesium Silicide.” Materials Science and Engineering. 18 : 1-4.
- [67] GAO, H.L., LIU, X.X., ZHU, T.J., YANG S.H. และ ZHAO X.B. 2011. “Effect of Sb Doping on the Thermoelectric Properties of $Mg_2Si_{0.7}Sn_{0.3}$ Solid Solutions.” Journal of ELECTRONIC MATERIALS. 40(5) : 830-834.
- [68] Tan, J. and Kido, H. 2005. “Thermoelectric properties of Bi-doped Mg_2Si semiconductors.” Physica B. 364 : 218–224.
- [69] Tan, J. and Kido, H. 2008. “Thermoelectric properties of Al-doped $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ (<0.1).” Journal of Alloys and Compounds. 466 : 335–340.
- [70] You, S.W. and Kim, I.H. 2010. “olid-state synthesis and thermoelectric properties of Bi-doped Mg_2Si compounds.” Current Applied Physics. 11 : S392 - S395
- [71] Satyalla, N. and Vashaee, D. 2016. “Modeling of Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide (Mg_2Si).” Journal of Electronic materials.
- [72] Umeda, J., Kondoh, K. and Yoshisada, M. 2007. “ Process parameters optimization in preparing high-purity amorphous silica originated from rice husks.” Materials Transactions. 48(12) : 3095-3100.

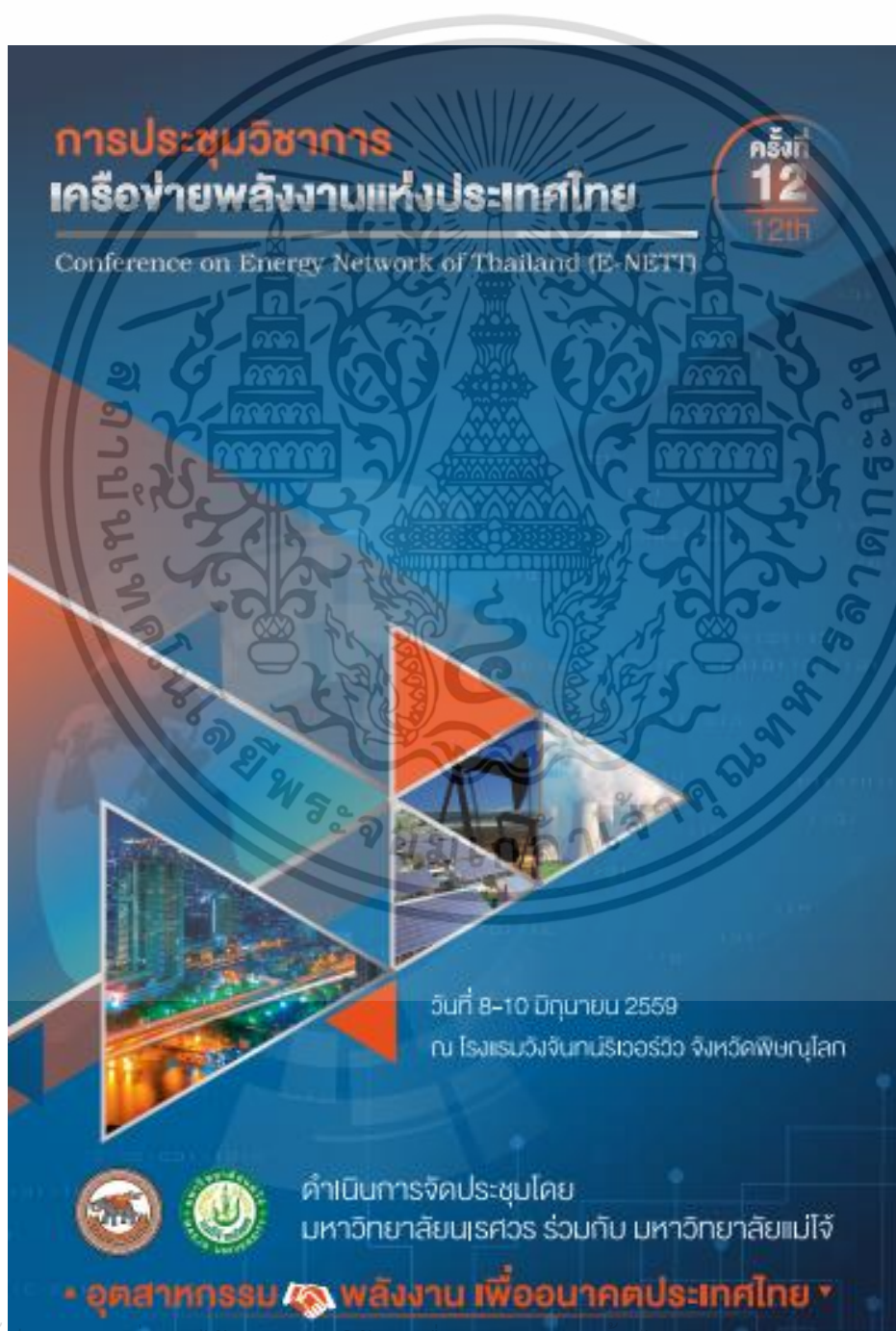


ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก. การประชุมวิชาการ

พลกฤษณ์ ไคว้เจริญ เฉลิมพล รุจรดาวงค์ และเชรชชฐา รัตนพันธ์. 2559. “การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโดยใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแกลบข้าว” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 12. ณ โรงแรมวังจันทร์ริเวอร์วิว จังหวัดพิษณุโลก (บรรยายผลงานวิชาการ)



เอกสารนี้เป็นเอกสารทบทวนเนื้อหาเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[6] K. Qiu, A.C.S. Hayden, 2007, Thermophotovoltaic power generation systems using natural gas-fired radiant burners, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol.91, pp 588-596.

[7] E. KILL, 1974, Unique correlations between blackbody radiation and optimum energy gap for a photovoltaic conversion device, *Conf. Rec. 10th IEEE Photovoltaics Specialists Conf.*, pp103-106

ENET12-EM-227

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg₂Si โดยใช้สารตั้งต้น SiO₂ สกัดจากแกลบข้าว
Synthesis of Thermoelectric Material Mg₂Si Using SiO₂ Extrated
Form Rice Husk as a Starting Material

ชุตานนท์ ฟ้าวงษ์วิญ เชนินพร บุรณศิริ และเชษฐา วัฒนสินธุ์*

ภาควิชาฟิสิกส์ และวิทยาศาสตร์ สอนวิชาฟิสิกส์และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพมหานคร 10520
*E-mail: chaturuttanapung@gmail.com, chaturang@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

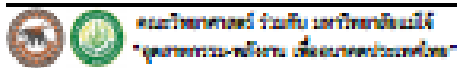
สารประกอบแมกนีเซียมซิลิไซด์ (Mg₂Si) ซึ่งเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีความน่าสนใจมาก เพราะมีประสิทธิภาพสูงมากสำหรับการผันพลังงานความร้อนเป็นอิเล็กทริก สารประกอบ Mg₂Si สังเคราะห์ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีปฏิกิริยาในของแมกนีเซียม (Mg) และซิลิกอน (Si) บัญชี โดยถูกเตรียมได้ในระบบเตาหลอดสูญญากาศ (quartz tube vacuum furnace) ในบรรยากาศอาร์กอน แกลบที่ล้างด้วยน้ำร้อน (RHW) และรีฟลักซ์ด้วยกรด HCl เข้มข้น 1 N (RHR) ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ น้ำแกลบ RHW และ RHR ถูกนำไปตรวจสอบหาผลึกวิทยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) พบว่าทั้งกรณีมีลักษณะโครงสร้างเป็นอสัณฐาน (amorphous) เป็นรูพรุน (porous) และมีองค์ประกอบเป็นซิลิกา (SiO₂) > 95 % ตามลำดับ นอกจากนี้ Mg₂Si จะถูกสังเคราะห์ด้วย SiO₂ จากทางเคมี (Alchich chemistry : powder, 0.007 μm) และจาก น้ำแกลบ RHW และ RHR กับผง Mg บัญชีในสัดส่วน (SiO₂:4Mg) ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากการตรวจสอบด้วย XRD ได้พบว่าทั้ง 3 สารตัวอย่าง ปรากฏผลการเลี้ยวเบนของ Mg₂Si ขึ้นมา ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการดังกล่าวสามารถสังเคราะห์สารประกอบ Mg₂Si ได้ ซึ่งเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถถูกประยุกต์นำไปใช้ทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริก

คำสำคัญ: แกลบ, เทอร์โมอิเล็กทริก, แมกนีเซียมซิลิไซด์ และอะลูมิเนียมซิลิไซด์

Abstract

Magnesium silicide (Mg₂Si) compound is interesting in thermoelectric materials because of high energy efficiency for conversion heat into electricity. The Mg₂Si compound was prepared by solid state reaction method in the quartz tube vacuum furnace in argon atmosphere. The starting was used starting materials of magnesium (Mg) powder and silicon (Si) powder from commercial material and SiO₂ from Rice husks and commercial material. Rice husks washed (RHW) was prepared by using distilled water and Rice Husks Reflux (RHR) was refluxed by using concentrated HCl acids 1 N and then they were burnt at a temperature of 800 °C for 5 hours in air. RHW-ash and RHR-ash were investigated the crystallography with measurements of X-ray diffraction (XRD). The morphology was evaluated by scanning electron microscope (SEM) and the composition of the elements in the samples was characterized by X-ray fluorescent (XRF). The results were found that the RHW and RHR structure displayed an amorphous structure, porosity and composed of silica > 95%. Furthermore, the Mg₂Si was

452



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

synthesized from SiO₂ of commercial (Aldrich chemistry powder, 0.007 μm) and from RHW-ash and RHR-ash with pure Mg powder in ratio of SiO₂:4Mg at a temperature of 800 °C for 2 hours. The results showed that the three samples were investigating by XRD appeared the diffraction peaks Mg₂Si in all samples. This pointed out that this process can synthesis the Mg₂Si compound for thermoelectrics materials.

Keywords: Amorphous silica, Magnesium silicide, Rice husks and Thermoelectric

1. บทนำ

วัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials) เป็นวัสดุที่สามารถนำไปประยุกต์เป็นอุปกรณ์ผลิตพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า และ สัมผัสกับความร้อนจากพลังงานไฟฟ้าได้เป็นความเย็น โดยสำหรับการผลิตความร้อนนั้นสามารถใช้ความร้อนที่เหลือทิ้งจากกระบวนการต่าง ๆ หรือความร้อนจากแหล่งกำเนิดอื่นเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ [1] ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีค่าสัมประสิทธิ์การสัมประสิทธิ์ของวัสดุได้จากค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ ซึ่งประกอบด้วย 3 ค่า ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient : S) ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity : σT) และค่าสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity : κ) โดยมีความสัมพันธ์กันในรูปแบบสมการที่

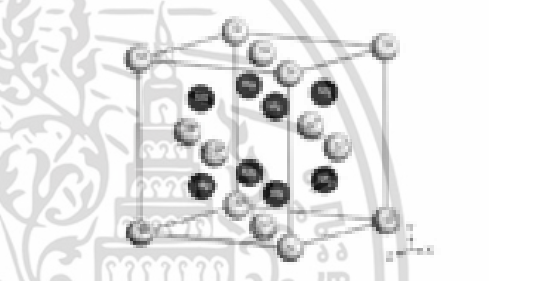
$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$$
 โดยที่ ZT เป็น Dimensionless

Figure of Merit จะเก็บได้ว่าวัสดุที่มีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดียิ่งขึ้นสามารถถูกพิจารณาได้จากค่า ZT

ในวัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดหนึ่งมีสารประกอบสารประกอบ Bi₂Te₃ ซึ่งถูกนำมาใช้สร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกอย่างแพร่หลาย [2,3] เพราะมีประสิทธิภาพดีสูง (ZT = 0.9) ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 350 K. แต่ที่วัสดุชนิดนี้ยังมีข้อเสียในเรื่องของสารตั้งต้น Te ที่มีความหายากและยังเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จึงทำให้มีการวิจัยเพื่อหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดใหม่ ๆ ขึ้นมาแทน เช่นสารประกอบประเภทซิลไซด์ (silicide) ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีธาตุซิลิกอน (Si) เป็นหลักเช่น CrSi, FeSi, Ru₂Si, CoSi และ Mg₂Si เป็นต้น มีรายงานว่า สารประกอบแมกนีเซียมซิลไซด์ (Mg₂Si) มีประสิทธิภาพเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีมาก มีค่า ZT สูงมาก (ZT = 0.9 ที่ 550 C) [5,6] และยังมีราคาถูก ทนทาน เพราะเป็นธาตุที่พบมากในเปลือกโลก และเป็นธาตุที่ไม่พิษ ทั้งยังทนทานความร้อนได้สูงถึง 550 C สัมผัสงานได้ดีที่อุณหภูมิสูง [4] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจในการสังเคราะห์สารประกอบ Mg₂Si สำหรับเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [5,6] แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ Mg₂Si ให้ได้สารประกอบที่บริสุทธิ์ขึ้นทำได้ยาก เพราะสาร Mg เองจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศที่เวลาเกิดเป็น MgO ก่อนที่จะเกิดเป็น Mg₂Si ดังนั้นในการเตรียม

สารประกอบดังกล่าวจึงต้องเตรียมภายในระบบสุญญากาศหรือในบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยเท่านั้น [7]

Mg₂Si มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ทรงเส้นตรง (face-centered cubic : fcc) หรือที่เรียกว่าโครงสร้างประเภท CaF₂ และมี space group เป็น Fm3m ซึ่งมีลักษณะผลึกใน 1 หน่วยเซลล์ดังรูปที่ 1 มีเวกเตอร์ทางด้านหนึ่ง (translation vector) ของระบบผลึกแบบบราวน์เรียกว่า a_n=a(0, 1/2, 1/2), a_n=a(1/2, 0, 1/2), a_n=a(1/2, 1/2, 0) เมื่อ a เป็นค่าของผลึก ค่าคงที่ของพารามิเตอร์ของผลึกจะอยู่ระหว่าง 0.6638 ถึง 0.6990 nm [5] ผลของซิลิกอนแต่ละตัวนั้นจะจับ



รูปที่ 1 โครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ของ Mg₂Si [8]

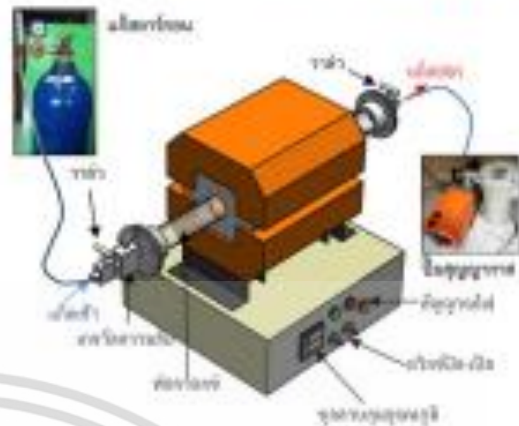
กับอะตอมแมกนีเซียมอีกแปดตัวที่ด้านหนึ่ง a(± 1/4, ± 1/4, ± 1/4) ในหน่วยเซลล์ Mg₂Si มีความหนาแน่น 1.988 g/cm³ แก๊สซิลิกา (rice husks) เป็นวัสดุที่ได้จากการแยกผลึกนำทิ้งไปใช้ประโยชน์หลากหลายด้านเช่น เชื้อเพลิงในโรงไฟฟ้าชีวมวล ชุดสารกรรมสีแบบดีและคอนกรีต เป็นต้น จากงาน [9] พบว่าผลกอนีจะมีองค์ประกอบเป็นสารอินทรีย์ 70 % และสารอนินทรีย์ 30 % โดยในสารอนินทรีย์นั้นมีซิลิกา (SiO₂) ในรูปอสัณฐาน (amorphous silica) 15 – 20 % เมื่อถูกผ่านความร้อนแล้วนำไปเผาในเรือนโซลที่เหมาะสม [10] จะทำได้ดี SiO₂ บริสุทธิ์ > 95% จากการศึกษาของนักวิทยาศาสตร์ในปฏิกิริยา SiO₂+4Mg ที่อุณหภูมิ 1000-1300 K. สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยา 2MgO+Mg₂Si ได้ [11]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจนำ SiO₂ บริสุทธิ์ที่สกัดได้จากผลกอนข้าวมาเป็นสารตั้งต้น ร่วมกับ Mg เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ Mg₂Si สำหรับเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก การสังเคราะห์นั้นได้ถูกเตรียมในระบบสุญญากาศ (quartz tube vacuum furnace) ที่ถูกสร้างขึ้นในห้องปฏิบัติการวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าทการวิจัยและพัฒนา
สังเคราะห์สารประกอบ Mg₂Si เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็ก
ทริกและการสังเคราะห์สารตั้งต้น SiO₂ จากกากอบข้าว
เพื่อผลิตสาร Mg₂Si มีความเป็นไปได้สูงมากและเหมาะสม
กับประเทศไทยเป็นอย่างยิ่ง เพราะในประเทศไทยมีกากอบข้าว
หรือกากอบเม้าเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก ซึ่งถ้านำมาสังเคราะห์
Mg₂Si ได้แล้วจะเป็นการสร้างมูลค่าเพิ่มได้ใช้ทาง เพราะใช้วัสดุ
เหลือทิ้งจากการเกษตรมาพัฒนาเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มี
ประสิทธิภาพสูง ได้วัสดุเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
และกระตุ้นการวิจัยไทย โดยใช้ประโยชน์จากวัสดุพื้นฐานที่มี
มากภายในประเทศ



รูปที่ 2 แสดงระบบเตาหลอมสังเคราะห์

2. การทดลอง

ได้ทำการสังเคราะห์ Mg₂Si และ SiO₂ ดังนี้

2.1 ใช้สารตั้งต้น Mg และ Si บริสุทธิ์จากการค้า มาใช้
สังเคราะห์สารประกอบ Mg₂Si โดยเตรียมส่วนผสมด้วยวิธี
ปฏิกิริยาแข็ง (solid-state reaction) ตามสมการปฏิกิริยาเคมี
ดังนี้

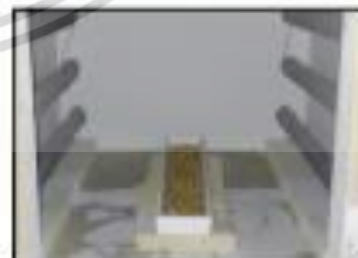


สารตั้งต้น Mg บริสุทธิ์ (20 – 230 mesh, reagent
grade, 98%) และ Si บริสุทธิ์ (325 mesh, 99% trace) ถูก
นำมาผสมและบดให้เป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นนำสารที่ผสม
กับแล้วบดออกเป็นสองส่วนคือ ส่วนแรกนำไปสังเคราะห์ใน
ระบบเตาความดันสูงในบรรยากาศปกติ ส่วนที่สองนำไป
สังเคราะห์ในระบบเตาหลอมสังเคราะห์ ในบรรยากาศที่
ลดความดันที่ความดัน 760 mmHg ดังรูปที่ 2 โดยทั้งสองส่วนถูก
เผาภายใต้เงื่อนไขเดียวกันคือที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา
2 ชั่วโมง และในขั้นตอนสุดท้ายได้นำสารที่ผ่านการสังเคราะห์
แล้วมาทำการบดให้ละเอียดเพื่อนำไปตรวจสอบสมบัติทางอิเล็ก
ทริก

โครงสร้างทางเคมีที่ทราบของสารดังกล่าวข้างต้น
ได้ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray
diffraction : XRD) (เริ่มต้นตั้งแต่ 10 - 80 องศาโดยที่มุมที่
คือ 0.02 องศาในาที และใช้ฐานข้อมูลการตรวจสอบโครงสร้าง
ของสารเคมีในอิเล็กทรอนิกส์แบบส่องกราด (Scanning electron
microscope : SEM)

2.2 การเตรียม SiO₂ บริสุทธิ์จากกากอบ

นำกากอบมาคัดแยกสิ่งแปลกปลอมที่ปะปนอื่นๆ ออกไป
จากนั้นนำน้ำร้อนมาล้างทำความสะอาดแล้วนำไปอบให้แห้ง
กากอบส่วนนี้จะถูกเรียกว่า RHW (Rice Husks Water) กากอบ
ส่วนนี้จะถูกนำไปบดเพื่อป้อนเข้าสู่เครื่อง (Refined) ใน
บรรยากาศกรด HCl ความเข้มข้น 8 M ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็น
เวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำกากอบมาล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีสภาพ
เป็นกากอบแล้วนำไปอบให้แห้งอีกครั้ง กากอบส่วนนี้จะถูกเรียกว่า
RH (Rice Husks Refined) กากอบทั้งสองส่วนนี้จะถูกนำไปเผา
ที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมงที่บรรยากาศปกติ [10]
ที่นี้ก่อนการเผาควรจัดการหาขนาดของกากอบให้มีพื้นที่ผิวมาก
ที่สุดดังรูป 3 เพราะถ้าจะได้ใช้ทำปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่อุณหภูมิ
ไม่เกิดสน้ำขึ้นซึ่งจะลดความบริสุทธิ์ของ SiO₂ ที่สกัดได้



รูปที่ 3 การเตรียมกากอบก่อนการเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างทางผลึกวิทยาและสิ่งฐานวิทยาของแก้ว
ผสม RHW และ RHR ได้ถูกตรวจสอบเช่นเดียวกับหัวข้อ
2.1 นอกจากนี้ยังตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค
การวิเคราะห์ใช้การสเปกตรัมเอกซเรย์ (X-ray fluorescence :
XRF)

2.3 การสังเคราะห์ Mg_2Si จาก SiO_2 ได้จากผสม
ซัง SiO_2 สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ Mg_2Si ตาม
สมการปฏิกิริยาดังนี้



โดยสารตั้งต้นที่นำมาใช้สามารถผสมได้ดังตารางที่ 1
โดยในแต่ละตัวอย่างจะถูกนำไปสังเคราะห์ในระบบเตาเคลือบ
สุญญากาศที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีสภาวะ
การไหลของแก๊สอาร์กอนในเคลือบ 0.1 ลิตร/นาที เมื่อ
พิจารณาโดยไม่สนใจการสังเคราะห์ Mg_2Si ในส่วนนี้เปรียบเทียบกับ
หัวข้อ 2.1 จะใกล้เคียงกัน เพื่อแสดงให้เห็นว่าผลของสัดส่วนแก๊ส
เนื่องจากการปฏิกิริยาระหว่าง Mg กับ O_2 เป็นการลด
พลังงานที่ได้จากการระเบิดขึ้น [12] จึงไม่พบองค์ประกอบใน
ระบบปิด ตัวอย่างที่ 1, 2 และ 3 ถูกนำผลตรวจสอบโครงสร้าง
ทางผลึกวิทยาด้วย XRD โดยนำผลทั้ง 3 มาวิเคราะห์
เปรียบเทียบกัน

ตารางที่ 1 แสดงสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิต Mg_2Si

ตัวอย่างที่	สารตั้งต้น	
	SiO_2	$4Mg$
1	Aldrich chemistry : powder, 0.007 μm	Sigma - Aldrich (20 - 230 mesh, reagent grade, 98%)
2	น้ำแก้ว RHW	
3	น้ำแก้ว RHR	

3. ผลการทดลอง

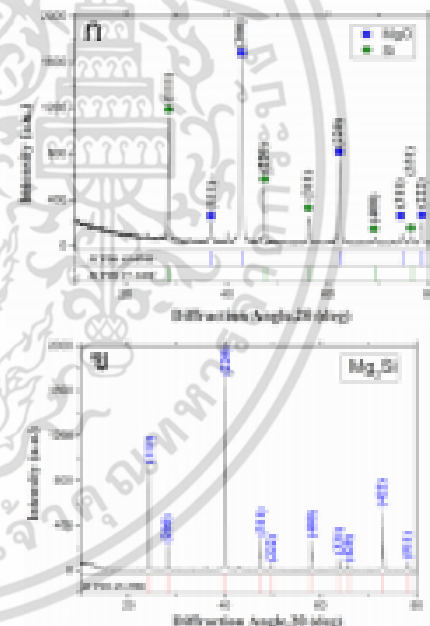
3.1 โครงสร้างทางผลึกและสิ่งฐานวิทยาของ Mg_2Si
จากสารตั้งต้นบริสุทธิ์ (ข้อ 2.1)

รูปที่ 4(ก) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
ของสารประกอบที่ถูกสังเคราะห์ในระบบเตาสุญญากาศใน
บรรยากาศปกติ จากรูปได้แสดงให้เห็นรูปแบบการเลี้ยวเบน
ของรังสีเอกซ์ ของ Mg และ Si บริสุทธิ์ จากการวิเคราะห์ได้พบ
ทิศทางเลี้ยวเบนต่างๆจะสอดคล้องกับส่วนที่ทิศทางเลี้ยวเบน
ของ MgO และ Si โดยเทียบกับทิศทางฐานของ JCPDS 65-
0946 และ JCPDS 27-1402 ตามลำดับ จึงทำให้รู้ว่าการ

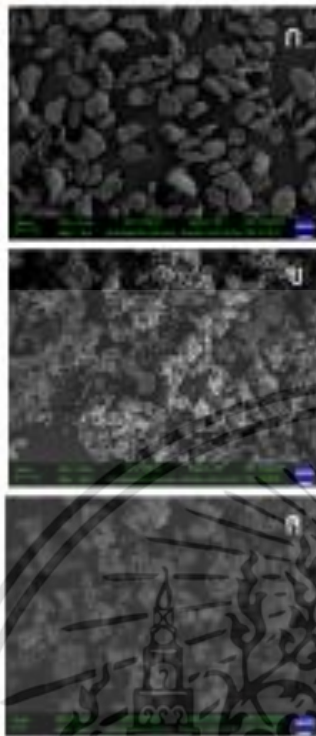
สังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้ได้พบผลของสารประกอบ MgO และ
ผลของ Si ซึ่งเป็นสารตั้งต้นยังคงมีอยู่ ที่เป็นเช่นนี้ก็เพราะว่า
 Mg จะทำปฏิกิริยากับ O ในอากาศที่อุณหภูมิ $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13] ทำ
ให้ไม่เหลือ Mg ที่จะทำปฏิกิริยากับ Si ส่วนเหตุนี้การสังเคราะห์
 Mg_2Si จึงไม่สามารถสังเคราะห์ในบรรยากาศปกติได้

รูปที่ 4(ข) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของ
สารประกอบ ที่เป็นสารที่ด้วยระบบเตาสุญญากาศจาก
รูปแบบที่ได้เห็นว่าเป็นรูปแบบการ XRD ของ Mg และ Si บริสุทธิ์
จากการวิเคราะห์ทิศทางเลี้ยวเบนต่างๆ จะสอดคล้องกับ
ส่วนที่ทิศทางเลี้ยวเบนของ Mg_2Si โดยเทียบกับทิศทางฐาน
ของ JCPDS 65-2988 โดยจากการพบผลที่ได้เห็นถึงผลของ
สารประกอบ Mg_2Si เห็นผลชัดเจนทำนองว่า

สิ่งฐานวิทยาในระดับจุลภาคของสารตั้งต้น Mg_2Si และ
สารประกอบ Mg_2Si ถูกใช้เพื่อศึกษา SEM แสดงให้เห็นรูปที่ 5
โดยที่พหุผลึกของ Mg และ Si มีขนาด $200\text{ }\mu\text{m}$ และ $20\text{ }\mu\text{m}$
ตามลำดับ ส่วนของพหุผลึกของ Mg_2Si มีขนาดอยู่เฉลี่ยอยู่
ในช่วง $1-10\text{ }\mu\text{m}$

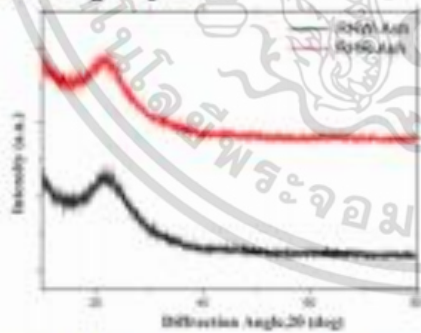


รูปที่ 4 แสดงทิศทางเลี้ยวเบนของ Mg กับ Si ที่ถูกสังเคราะห์
ใน (ก) เตาสุญญากาศ และ (ข) เตาเคลือบสุญญากาศ



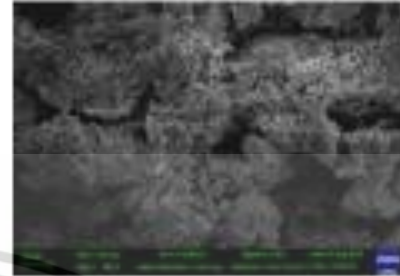
รูปที่ 5 แสดงโครงสร้างผิวของซิลิกา (ก) MgSi (ข) Si และ (ค) MgSi

3.2 คุณสมบัติของ SiO₂ จากแกลบ
ผลการวิเคราะห์ที่เสนอและโครงสร้างของแกลบ RHW และ RHR ที่เผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิของ 20 °C ที่กำหนดประมาณ 22 องศา และที่ฐานนี้กว้าง แสดงให้เห็นถึงลักษณะความเป็นโครงสร้างของแกลบดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์แกลบ RHW และ RHR

ตามรูปที่ 7 เมื่อนำแกลบ RHW ไปตรวจสอบทาง
เชิงฐานวิทยาศาสตร์ว่ามีลักษณะเป็นรูพรุน (porous) ซึ่งเป็น
คุณสมบัติเฉพาะตัวของ SiO₂ ที่สกัดจากแกลบ [9]



รูปที่ 7 แสดงลักษณะทางเชิงฐานวิทยาศาสตร์ของแกลบ RHW

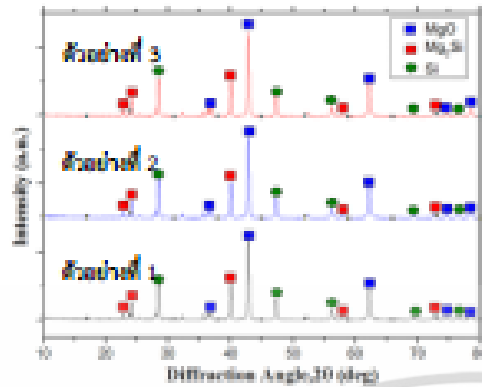
แกลบ RHW และ RHR ถูกนำไปวิเคราะห์ที่
องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค XRF ตามตารางที่ 2 พบว่า
แกลบ RHW ที่ผ่านการล้างด้วยกรดก่อนการย่อยประกอบไป
ด้วย SiO₂ 99.7 % มากกว่า RHR ที่ผ่านการล้างด้วยน้ำก่อนที่
ประกอบไปด้วย SiO₂ 97 %

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของแกลบ RHW
และ RHR

สารประกอบ	ปริมาณ (wt%)	
	แกลบ RHW	แกลบ RHR
Na ₂ O	0.654	ไม่พบ
MgO	0.303	ไม่พบ
Al ₂ O ₃	0.105	0.156
SiO ₂	97.0	99.7
P ₂ O ₅	0.576	ไม่พบ
SO ₃	0.349	ไม่พบ
K ₂ O	0.471	ไม่พบ
CaO	0.489	0.0068

3.3 โครงสร้างทางเคมีของ MgSi จาก SiO₂
จากรูปที่ 8 แสดงผลการเปรียบเทียบของสารตัวอย่างที่ 1
2 และ 3 ที่ถูกเตรียมในเงื่อนไขเดียวกันทั้งหมด จากการ
วิเคราะห์ผลการเปรียบเทียบพบว่าเกิดผลของ MgO MgSi และ
Si ขึ้น โดยที่ 3 ตัวอย่างเกิดผลขึ้นในลักษณะเดียวกันทั้งหมด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 8 แสดงผลการวิเคราะห์ของตัวอย่างที่ 1 2 และ 3

4. สรุปผลการทดลอง

บทความนี้เป็นการศึกษาเกี่ยวกับ Mg₂Si โดยใช้สารตั้งต้น SiO₂ บริสุทธิ์ที่สกัดได้จากถ่านหิน โดยใช้เงื่อนไขในการผลิตแบบต่างๆ



เตรียมในระบบเคลือบสุญญากาศซึ่งสามารถทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ของ Mg₂Si ขึ้นได้ สำหรับ SiO₂ จากถ่านหินที่เตรียมได้จากห้องปฏิบัติการมีโครงสร้างเป็นอสัณฐาน มีลักษณะเป็นรูพรุน มีความบริสุทธิ์ 97% (RHV) และ 99.7% (RHV) จากนั้นสารตั้งต้น SiO₂ ได้จากทางการค้า (Alchich chemistry) เข้ามาจน RHV และ RHV ค่าขณะเป็นตัวอย่างที่ 1 2 และ 3 ตามลำดับเช่นกัน Mg บริสุทธิ์ สำหรับการเตรียมแต่ละตัวตามเงื่อนไขที่กล่าวมาเพื่อเปรียบเทียบกัน พบว่าในตัวอย่างได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่เหมือนกัน จึงไม่ได้ผลิตผลของ Mg₂Si และ MgO ขึ้นซึ่งเป็นไปตามเงื่อนไข นอกจากนี้ยังพบผลของ Si ที่น่าจะเป็นการทำปฏิกิริยากับ Mg ไม่หมด โดยส่วนนี้ควรจะใช้เวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น รวมถึงวิธีการกำจัด MgO ออกจาก Mg₂Si ซึ่งจะต้องทำการศึกษาต่อไปในอนาคต

5. ทิศทางการพัฒนา

ขอขอบคุณกองทุนวิจัยคณะวิทยาศาสตร์ และกองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และคณะวิทยาศาสตร์ฝ่ายบริหารศูนย์พัฒนาศึกษาในระดับัณฑิตศึกษา

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Pei, Y.Z, Shi, X.Y, Lalonde, A, Wang, H, Chen, L.D, Snyder, G.J. (2010). Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. Nature, Vol. 473, pp.66-69.

[2] Lin, W. P, Wasolowski, D. E. and Lee, C. C. (2011). Barrier/Bonding Layers on Mismath Telluride (Bi₂Te₃) for high temperature thermoelectric modules. Journal of Materials Science, Vol. 22(9), pp.1313-1320.

[3] Zhao, L. D, Zhang, B. P, Liu, W. S. and Zhang, J. F. (2009). Effects of annealing on electrical properties of n-type Bi₂Te₃ Fabricated by Mechanical Alloying and spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 467(1-2), pp.91-97.

[4] Fedorov, M. I. (2009). Thermoelectric silicides : past, present and future. Journal of Thermoelectricity, no. 2, pp.51-60.

[5] Labatz, R. J, Mason, D. R, O'Kane, D. F. (1963). The thermoelectric properties of mixed crystals Mg₂Ge_{1-x}Si_x. J. Electrochem. Soc., Vol. 110, pp.127-134.

[6] Nikolau, M. C. (1976). Material for direct thermoelectric energy conversion with a high figure of merit. IEEE, Arlington, Texas, pp.59-63.

[7] Zaitsev, V. K, Fedorov, M. I, Gureva, E. A, Eremini, S, Konstantinov, P. P, Samunia, A. Y, Udemikov, M. V. (2006). Highly effective Mg₂Si-δSn thermoelectric. Physical Review-B, vol 74(4), pp. 045207-1 – 045207-5

[8] Lee, P.M. (1964). Electronic structure of magnesium silicide and magnesium germanide. Phys. Rev, Vol. 135(4A), pp.A1116-A1114.

[9] Umeda, J, Kondoh, K, Yoshitada M. (2007). Process parameters optimization in preparing high-purity amorphous silica originated from rice husks. Materials Transactions, Vol. 48, No. 12, pp.3095-3100.

[10] Swatsitang, E, Srijanani, S, Arayarat, P. (2004). Technical Digest of the International PVSEC- 14, Bangkok, Thailand.

[11] Nadiradze, A, Baratashvili, I, Pulariani, I, Ukleba, K. (2009). Thermodynamic probability of realization of the process of silicon dioxide reduction by magnesium at high temperature. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences, Vol. 3, no. 2, pp. 95-99.

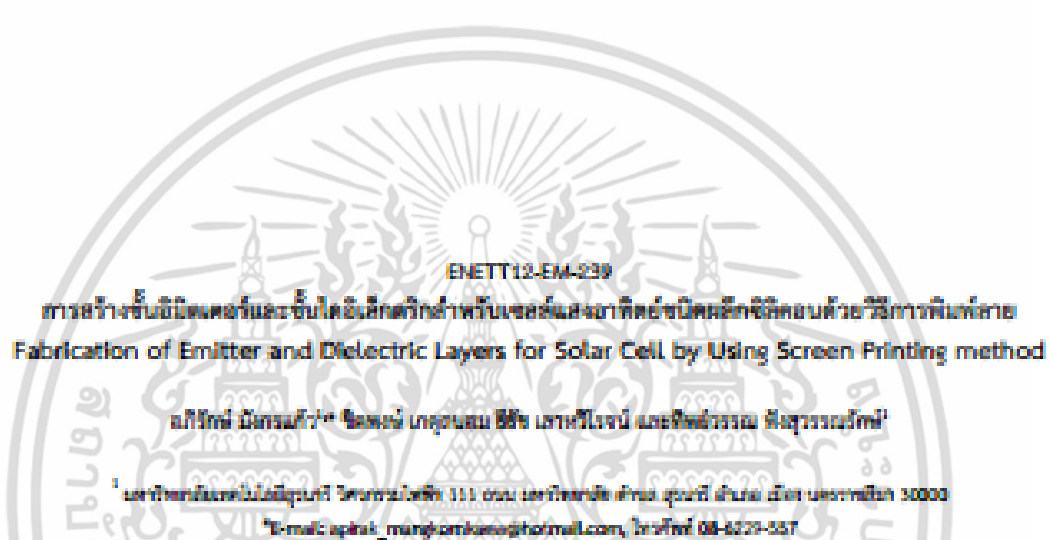
[12] Chunmiao, Y, Lifu, Y, Chang, L, Geng, L, Shengjun, Z. (2013). Thermal analysis of magnesium reactions with nitrogen/ oxygen gas mixtures. Journal of Hazardous Materials, Vol. 260, pp.707-714.

[13] Tani, J, Takahashi, M, Kido, H. (2011). Thermoelectric properties and oxidation behavior



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of magnesium silicide. Materials Science and Engineering, Vol. 18, pp.1-4.



ENETT12-EM-239

**การสังเคราะห์ชั้นอีมิเตอร์และชั้นไดอิเล็กตริกสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดซิลิคอนด้วยวิธีการพิมพ์สาย
Fabrication of Emitter and Dielectric Layers for Solar Cell by Using Screen Printing method**

อภิสิทธิ์ มีกรมแก้ว¹ อิศรณี เกตุคุณมณี² เสาววิโรจน์ และพิชญ์วรรณ ตั้งสุวรรณบุรี¹

¹ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี วิทยาเขตโสม 111 ถนน เทพรัตนราชธานี แขวง เสน่ห์ ตำบล เสน่ห์ เขตบางพลี 10000

² E-mail: apthik_mangkhamben@hotmail.com, โทรศัพท์ 08-8229-337

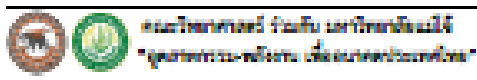
บทคัดย่อ

การสังเคราะห์สารละลายสารเจือปนออกไซด์เพื่อเป็นแหล่งสารเจือปนและเตรียมบนแผ่นฐานซิลิคอนด้วยวิธีการพิมพ์สาย ก่อนเข้ากระบวนการเตรียมสารเจือปนสามารถได้ชั้น n-emitter ซึ่งเป็นวัสดุที่ชั้นลดการแพร่ ๘๓-๗๘ ไมครอน อีกทั้งยังเป็นวัสดุแพร่สารเข้าได้เป็นอย่างดีในบางบริเวณที่ไม่ทำส่วนฐานได้ ซึ่งเป็นเป้าหมายการวิจัยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแปลงพลังงานให้เซลล์ และอาทิตย์ งานนี้ได้ศึกษาการเตรียมชั้นฟิล์ม SiO₂ สำหรับเป็นชั้นป้องกันการสะท้อนแสงกับผิว และชั้นพาสซีเวชันด้านบน ส่วนการให้สารละลายออกไซด์กับซิลิคอนเตรียมบนแผ่นฐาน p-n ที่ใช้สารละลายสารเจือปนออกไซด์ และได้ทำการเปรียบเทียบฟิล์มชั้นไดอิเล็กตริกจากชั้นซิลิเกตเป็นฟิล์มชั้นฉนวนผิวจากกระบวนการแพร่สารเจือปน ฟอสเฟตโรซิริงกล (Phosphorus silicate glass, PSG) และโบรอนซิลิเกต (Borosilicate glass) ชั้นฟิล์มชั้นที่ด้านบนและด้านล่างของเซลล์ได้ใช้ประโยชน์เป็นชั้น AR ซึ่งพาสซีเวชันด้านบนและด้านล่าง ผลการทดลองพบว่าชั้น PSG มีผลที่ช่วยลดการเพิ่มประสิทธิภาพเชิงควมสัมพันธ์และลดการแพร่กลับด้านฟิล์มชั้นฟิล์มสูงกว่าการใช้ SiO₂ เพียง 8.62% แต่ส่งผลต่อค่าซีอีเอฟที่ผลิตได้สูงกว่ามาก โดยผลของประสิทธิภาพการแปลงพลังงานของเซลล์สูงกว่าการใช้ SiO₂ ถึง 33% เนื่องจากสามารถเก็บเกี่ยวช่วงวีซีเอ็มเอเป็นค่าเงิน-เวอริจด์ ซึ่งเป็นส่วนที่มีความเข้มข้นของฟิล์มฟิล์มสูง

คำสำคัญ: เซลล์แสงอาทิตย์, ป้องกันการสะท้อนแสง, การพิมพ์สาย, สารละลายฟอสเฟตโรซิริง, ต้นทุนการผลิต

Abstract

Synthesis of the doped oxide solution in order to fabricate a n-emitter layer of silicon solar cell by using screen printing on dopant (SPOD) technique. SPOD solution acting as a dopant resource was used in



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นายพลกฤษณ์ โคว์เจริญ
วัน/เดือน/ปีเกิด	6 กุมภาพันธ์ 2535
ที่อยู่ปัจจุบัน	617 ถนนจอมสุรางค์ยาตร์ ตำบลในเมือง อำเภอเมือง จังหวัดนครราชสีมา 30000
ประวัติการศึกษา	- (2553-2556) วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร - (2550-2552) มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนบุญวัฒนา นครราชสีมา
ผลงานวิชาการ	การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 12 (12 th Conference on Energy Network of Thailand) ระหว่างวันที่ 8-10 มิถุนายน 2559 ณ โรงแรมวังจันทร์วิเวอร์วิว พิษณุโลก
ทุนการศึกษา	(2557-2558) ทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา(มีค่าครองชีพ) ประจำภาคเรียนที่ 2 ปีการศึกษา 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้