



การเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ BiCuSeO Enhancing thermoelectric performance of BiCuSeO

ศุภกฤต วงษ์ประการ¹ และ สุปรีย์ดี พินิจสุนทร^{2*}

¹หลักสูตรวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

²ศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น 40002

*Corresponding author, E-mail: psupree@kku.ac.th

บทคัดย่อ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความน่าสนใจเพราะสามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง ในบทความนี้จะกล่าวถึงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ชนิดหนึ่งคือ BiCuSeO วัสดุชนิดนี้มีความน่าสนใจตรงที่ความเป็นออกไซด์ ทำให้ทนต่ออุณหภูมิสูงได้ดี และ BiCuSeO ยังมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าที่สูงอีกด้วย บทความนี้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ BiCuSeO ในแง่ของโครงสร้างผลึก สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก วิธีการสังเคราะห์ และเน้นเรื่องการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุชนิดนี้ อาทิเช่น การเจือ Pb²⁺ หรือธาตุอื่น ๆ ลงในโครงสร้างของ BiCuSeO เพื่อให้การกระเจิงของโฟนอนเพิ่มขึ้น หรือการเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ในโครงสร้าง BiCuSeO ทำให้เกิดโฮลภายในโครงสร้างมากขึ้น เป็นต้น ผู้เขียนได้ทำการสรุปเปรียบเทียบความแตกต่างของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้จากแต่ละวิธี และในตอนท้ายได้ให้ข้อเสนอแนะเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ BiCuSeO

ABSTRACT

Thermoelectric materials are very interesting because they can directly convert thermal energy into electrical current. In this article, we have discussed one of thermoelectric oxide materials, i.e. BiCuSeO. This material has received a number of interests because of its stability at high temperature and the high efficiency in converting heat to electricity. This article has collected several research works related to this material including crystal structure, thermoelectric properties, and synthesis methods. The main focus is on improving thermoelectric properties of BiCuSeO. Several approaches have been attempted, for instance, doping Pb²⁺ or other elements in the BiCuSeO structure for enhancing phonon scattering, or

increasing Cu vacancies in the BiCuSeO structure for creating more holes. The authors have compared the differences in each approach for enhancing thermoelectric properties. We have also, in the end, made suggestions for improving the thermoelectric efficiency of BiCuSeO.

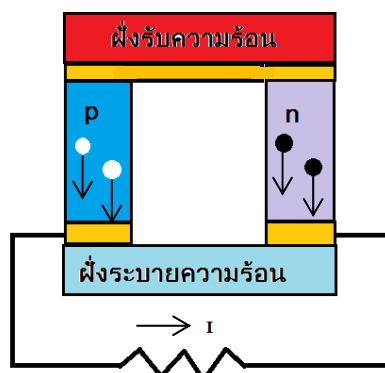
คำสำคัญ: BiCuSeO วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์

Keywords: BiCuSeO, Thermoelectric oxide materials

บทนำ

ปริมาณของแหล่งพลังงานที่มนุษย์ใช้ใน ปัจจุบันได้ลดลงอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้อาจเกิดวิกฤตพลังงานในอนาคตอันใกล้ เพื่อที่จะแก้ปัญหาพลังงานทดแทนประเภทต่างๆ เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานไฮโดรเจน พลังงานความร้อน ฯลฯ ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งที่จะใช้เป็นแหล่งพลังงานในอนาคต พลังงานทดแทนที่น่าสนใจที่จะกล่าวถึงในที่นี้คือพลังงานความร้อน ซึ่งอาจรวมไปถึงพลังงานความร้อนใต้พิภพ และ พลังงานความร้อนที่เกิดจากมนุษย์สร้างขึ้น ไม่ว่าจะเป็นความร้อนจากเครื่องยนต์หรือความร้อนจากโรงงานอุตสาหกรรม พลังงานความร้อนเหล่านี้เป็นพลังงานความร้อนที่สูญเสียเปล่า จึงได้มีการคิดค้นวัสดุที่สามารถนำ พลังงานความร้อนที่สูญเสียเปล่าเปลี่ยนมาเป็นพลังงานทดแทนที่มีประโยชน์ได้ เรียกวัสดุชนิดนี้ว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric material)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก คือวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ เกิดการนำไปประยุกต์เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยมีหลักการทำงานคือ การต่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพีและชนิดเอ็นเข้าด้วยกัน ดังรูปที่ 1 เรียกว่าโมดูล โมดูลประกอบไปด้วยสองฝั่ง โดยฝั่งหนึ่งจะทำหน้าที่รับความร้อน (ด้านร้อน) และอีกฝั่งทำหน้าที่ระบายความร้อน (ด้านเย็น) โดยในวัสดุชนิดพีเกิดการเคลื่อนที่ของโฮลจากด้านร้อนไปสะสมที่ด้านเย็น จึงเกิดการสะสมของประจุบวก ในทำนองเดียวกัน ในวัสดุชนิดเอ็นเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจากด้านร้อนไปด้านเย็น ทำให้เกิดการสะสมของประจุลบ ผลที่ตามมาคือทำให้เกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างสอง ขั้วของโมดูล เมื่อนำวงจรหรือโหลดมาต่อเข้าจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น ดังนั้นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจึงสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าจากความร้อนได้



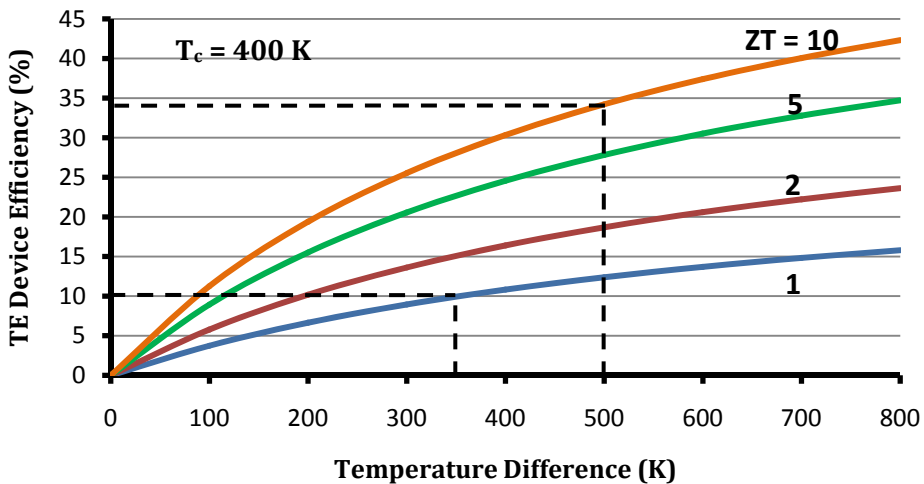
รูปที่ 1 การต่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี และ ชนิดเอ็น เข้าด้วยกัน (วงกลมสีดำ และวงกลมสีขาว คือ พาหะนำไฟฟ้า อิเล็กตรอนและโฮล ตามลำดับ)

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับ Figure-of-Merit (Z) ของแต่ละวัสดุ โดยค่า Z นิยามไว้ว่า $Z = \frac{S^2\sigma}{\kappa}$ โดย S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และ κ คือ สภาพนำความร้อน (thermal conductivity) จากนิยามของ Z จะเห็นได้ว่า ถ้าต้องการให้ Z มีค่าสูงนั้นต้องทำให้ S และ σ ของวัสดุมีค่าสูง และ เทอม κ ต้องมีค่าน้อย ซึ่งเป็นไปได้ยากในทางปฏิบัติ เพราะเนื่องจากค่า σ และ κ มีความสอดคล้องกัน กล่าวคือ ถ้าวัสดุนำไฟฟ้าได้ดีก็จะนำความร้อนได้ดีด้วยเช่นกัน เช่น วัสดุกลุ่มโลหะ เป็นต้น

Figure-of-Merit (Z) มีการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิการใช้งาน ในทางปฏิบัติจึงได้นิยามค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ในรูป Dimensionless-Figure-of-Merit (ZT),

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

โดย T คือ อุณหภูมิหน่วยเคลวิน (K) ซึ่งค่า ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีการใช้งานในปัจจุบันมีค่าประมาณ 1.0 ถ้าให้ความแตกต่างระหว่างด้านร้อนและด้านเย็นประมาณ 350 K จะได้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าประมาณ 10% ถ้าค่า ZT มีค่าเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผลิตพลังงานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกตามอุณหภูมิ ค่า Figure of Merit, ZT จาก 1.0 ถึง 10

จากรูปที่ 2 จะเห็นได้ชัดว่า เมื่อค่า ZT เพิ่มขึ้น จาก 1.0 - 10.0 ค่าประสิทธิภาพการผลิตพลังงานก็จะเพิ่มขึ้นด้วย เช่น ที่ระดับความต่างอุณหภูมิ 500 K เมื่อเพิ่มค่า ZT จาก 1.0 เป็น 10 ค่าประสิทธิภาพการผลิตพลังงานจะเพิ่มจาก 12% ไปเป็น 34% ดังนั้นในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในปัจจุบันจึงจำเป็นต้องทำให้ค่า ZT มีค่าที่สูงขึ้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในปัจจุบันที่

อุณหภูมิห้อง คือ Bi_2Te_3 โดยมีค่า $ZT = 1$ แต่ยังมีข้อจำกัด คือ ไม่เหมาะสมที่จะใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ เพราะวัสดุดังกล่าวจะเกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจนในอากาศก่อให้เกิดสารพิษขึ้น จึงจำเป็นต้องพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ เพื่อเป็นทางเลือกต่อไปในอนาคต

ในปี 1997 Teraski และคณะ (Teraski et al., 1997) ได้รายงานว่าสารประกอบออกไซด์ชนิด

โซเดียมโคบอลต์ไทต์ (NaCoO_2) แสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใกล้เคียงกับวัสดุสารกึ่งตัวนำ ซึ่งเป็นที่น่าแปลกเพราะสารประกอบออกไซด์ส่วนใหญ่จะแสดงสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า งานวิจัยนี้ส่งผลให้กลุ่มวิจัยต่างๆ ให้ความสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์กันอย่างแพร่หลาย โดยในงานเขียนนี้ผู้เขียนจะกล่าวถึงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ชนิดหนึ่งที่กำลังได้รับความสนใจมากในปัจจุบัน ได้แก่ BiCuSeO เนื่องจากวัสดุนี้สามารถให้ค่า ZT ที่สูงเกินกว่า 1.0 ได้ ในบทความนี้จะสรุปสาระสำคัญของการพัฒนาวัสดุชนิดนี้โดยเน้นที่การปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ ชนิด BiCuSeO

ในช่วง ค.ศ. 2000 ถึงปัจจุบัน ได้มีการพัฒนาวัสดุในกลุ่มสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน BiCuSeO

เพื่อใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกใช้งานที่อุณหภูมิสูง (Berardan et al., 2012; Lan et al., 2013; Lan et al., 2013; Li et al., 2013) สมบัติของสารประกอบออกไซด์ดังกล่าวที่อุณหภูมิ 923 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้า $\sigma = 1.8 \text{ kS m}^{-1}$ สภาพการนำความร้อน $K = 0.40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ สัมประสิทธิ์ซีเบค $S = +386 \mu\text{V K}^{-1}$ และ ค่า $ZT = 0.5$ (Liu et al., 2011) จากสมบัติของสารประกอบดังกล่าว จะเห็นได้ว่าค่า K มีค่าต่ำเมื่อเทียบกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกกับสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่นๆ (ตารางที่ 1) จะพบว่าวัสดุ BiCuSeO มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีกว่าสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่นๆ ส่งผลให้กลุ่มวิจัยต่างๆ สนใจที่จะศึกษาและพัฒนาสารประกอบออกไซด์ชนิด BiCuSeO

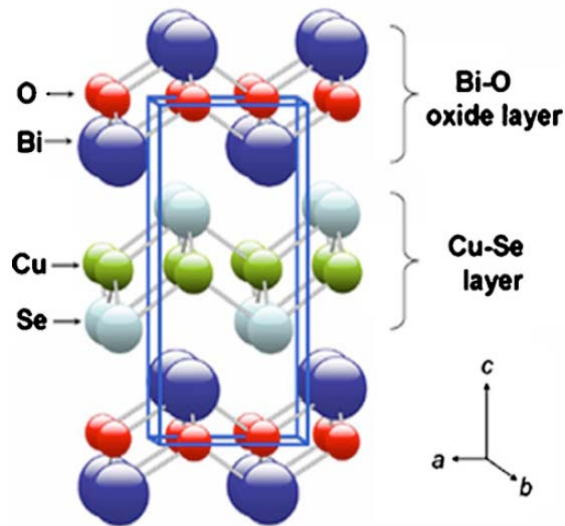
ตารางที่ 1 เปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกระหว่าง BiCuSeO และ เทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์อื่นๆ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	K $\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	σ $(\times 10^3) \text{ S m}^{-1}$	S $\mu\text{V K}^{-1}$	T (K)	ZT	Reference
BiCuSeO	0.40	1.5	+386	923	0.50	Liu et al., 2011
NaCo_2O_4	2.10	28.0	+170	800	0.31	Fujita et al., 2001
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	3.47	18.0	+182	1073	0.18	Masuda et al., 2013
SrTiO_3	2.60	25.0	-188	1075	0.36	Wang et al., 2010
In_2O_3	1.55	38.4	-119	1273	0.45	Berardan et al., 2008

หมายเหตุ: วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี และ ชนิดเอ็น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวก และ ลบ ตามลำดับ

BiCuSeO มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลแสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งประกอบไปด้วยชั้นของตัวนำ Cu_2Se_2 ให้สมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง สลับกับชั้นของฉนวน Bi_2O_2 ซึ่งชั้นดังกล่าว

จะจำกัดการนำความร้อนของวัสดุ ทำให้มีค่าสภาพการนำความร้อนที่ต่ำ วัสดุชนิดนี้มีโพลีเป็นพาหะหลักในการนำไฟฟ้า ทำให้ BiCuSeO ถูกจัดเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี (p-type)



รูปที่ 3 โครงสร้างของ BiCuSeO แบบเตตระโกนอลสองชั้น โดยมีชั้นของตัวนำ Cu_2Se_2 สลับกับ ชั้นของฉนวน Bi_2O_2 (Zhao et al., 2008)

การสังเคราะห์วัสดุ BiCuSeO

จากรายงานการวิจัยในปัจจุบัน BiCuSeO สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบสองขั้นตอน (two-step solid state reaction) (Liu et al., 2011) ขั้นตอนแรก สารตั้งต้นซึ่งประกอบไปด้วยผงของ Bi_2O_3 (2N), Bi (4N), Cu (3N) และ Se (5N) นำมาผสมกันและบดให้ละเอียดด้วยเครื่องบดด้วยลูกบอล ที่ความเร็ว 300 รอบ/นาที เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำผงที่ได้ไปเผาในท่อซิลิกาแบบปิด ภายใต้บรรยากาศอาร์กอนที่อุณหภูมิ 573 K เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ขั้นตอนที่สอง นำผงที่ได้จากการเผาในขั้นตอนแรกมาบดให้ละเอียดด้วยเครื่องบดด้วยลูกบอลอีกครั้ง นำผงสารที่บดได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 973 K เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ในท่อซิลิกาแบบปิดและภายใต้บรรยากาศอาร์กอนเหมือนขั้นตอนแรก จากนั้นนำผงของสารที่เผาได้นี้ไปขึ้นรูป ในปัจจุบันจำเป็นต้องมีการเตรียมแบบสองขั้นตอนเพื่อป้องกันการเกิดเฟสเจือปนของวัสดุ เช่น เฟสเจือปนของ Bi ในโครงสร้าง เป็นต้น

การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ BiCuSeO

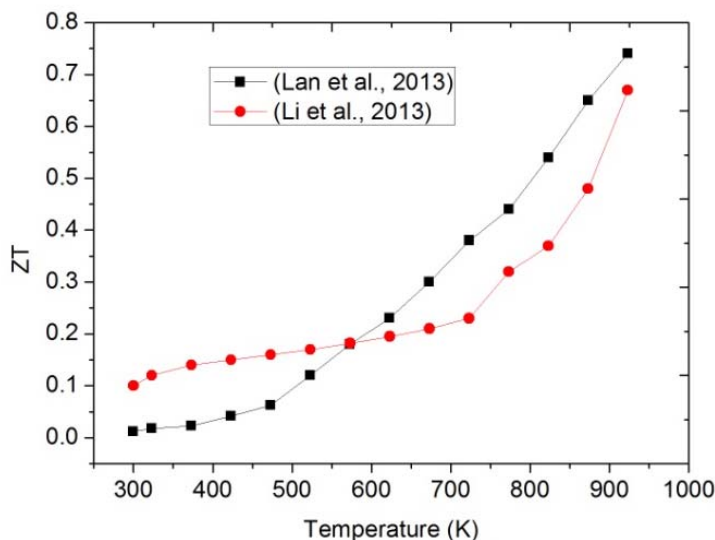
เนื่องด้วยค่า ZT ของ BiCuSeO ยังมีค่าไม่สูงมากสำหรับการใช้งานในทางปฏิบัติ คือมีค่า ZT ประมาณ 0.5 ที่อุณหภูมิ 923 K ตามทฤษฎีทางเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้ได้ค่า ZT สูงๆ จะต้องทำให้วัสดุนำไฟฟ้าได้ดีแต่ความร้อนได้น้อย ซึ่งทำได้หลายวิธี เช่น การเติมธาตุหนักลงในโครงสร้างเพื่อลดการนำความร้อนจากโฟนอน หรือ การเจือธาตุอื่นเพื่อเพิ่มความเข้มข้นของพาหะนำไฟฟ้า หรือการเปลี่ยนโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์เพื่อเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของวัสดุให้สูงขึ้น สำหรับวัสดุ BiCuSeO ได้มีการรายงานการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยหลายวิธี เช่น การเจือ Pb^{2+} หรือธาตุอื่นๆลงในโครงสร้างของ BiCuSeO เพื่อทำการกระเจิงของโฟนอนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า ZT เพิ่มขึ้น (Lan et al., 2013) หรือการเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ในโครงสร้าง BiCuSeO ทำให้เกิดโฮลภายในโครงสร้าง ส่งผลให้การนำไฟฟ้าของ

โครงสร้างเพิ่มขึ้น (Liu et al., 2011) เป็นต้น ในบทความนี้ได้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวกับการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ BiCuSeO พอสังเขป ดังนี้

การเจือธาตุ Mg

ในปี ค.ศ. 2013 Lan และคณะ (Lan et al., 2013) ได้ศึกษาการเจือ Mg²⁺ แทนที่ Bi³⁺ ในโครงสร้าง BiCuSeO พบว่าเมื่อเจือ Mg²⁺ ลงในโครงสร้าง Bi_{1-x}Mg_xCuSeO (เมื่อ 0 < x ≤ 0.2) ทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้า (σ) เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Mg²⁺ อันเป็นผลเนื่องจาก Mg²⁺ มีประจุน้อยกว่า Bi³⁺ เพื่อให้ประจุภายในโครงสร้างสมดุล ระบบจึงจำเป็นต้องเพิ่มปริมาณของโฮลภายในโครงสร้าง ส่งผลให้สภาพการนำไฟฟ้าดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การเจือ Mg²⁺ ทำให้ค่าสภาพการ

นำความร้อน K มีค่าเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน เนื่องจากมวลของ Mg²⁺ มีค่าน้อยกว่า Bi³⁺ แต่ก็ยังจัดได้ว่าค่า K ยังมีค่าต่ำ โดยมีค่าอยู่ในช่วง 0.4 ~ 0.6 W m⁻¹ K⁻¹ ที่อุณหภูมิ 923 K ในทางกลับกันค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค S จะมีค่าลดลงเมื่อความหนาแน่นพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งค่าดังกล่าวจะอยู่ในช่วง 200–310 μ V/K ที่อุณหภูมิ 923 K จากงานวิจัยของ Lan พบว่าเมื่อเจือ Mg²⁺ ที่ x = 0.05 ทำให้ค่า ZT มีค่าสูงสุดคือ 0.74 ซึ่งมีค่าสูงกว่ากรณีที่ไม่เจือ (ZT = 0.5) ที่อุณหภูมิ 923 K ในปีเดียวกัน Li และคณะ (Li et al., 2013) ได้ทำการทดลองในทำนองใกล้เคียงกัน พบว่าเมื่อเจือ Mg²⁺ ลงไปแทนที่ Bi³⁺ จะได้ค่า ZT สูงสุดเท่ากับ 0.67 ที่อุณหภูมิ 923 K รูปที่ 4 แสดงผลการเปรียบเทียบค่า ZT ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้องทั้งสองชิ้นนี้



รูปที่ 4 แสดงค่า ZT กับอุณหภูมิ ของ Bi_{1-x}Mg_xCuSeO เมื่อ (x = 0.05) (Lan et al., 2013; Li et al., 2013)

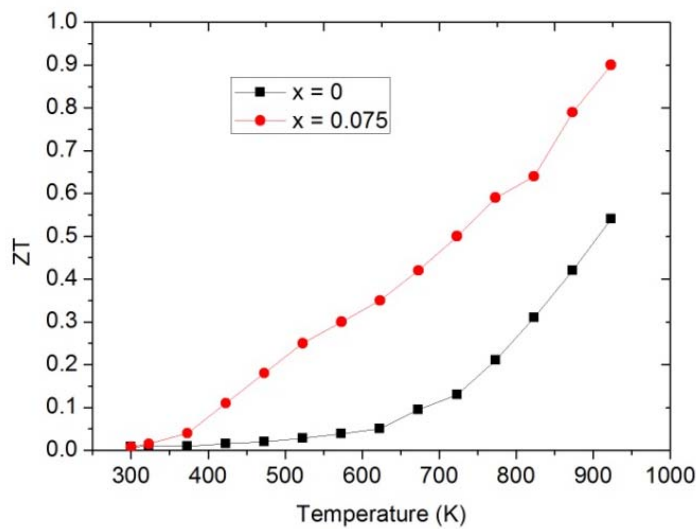
การเจือธาตุ Ca

ปี ค.ศ. 2013 ได้มีการศึกษาผลของการเจือ Ca²⁺ ลงไปแทนที่ Bi³⁺ โดย Pei และคณะ (Pei et al., 2013) ผลที่ได้คือ เมื่อเจือ Ca²⁺ แทนที่ Bi³⁺ เขียนเป็น

สูตรทางเคมีได้ว่า Bi_{1-x}Ca_xCuSeO (x = 0 – 0.1) พบว่าค่า σ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ x เพิ่มขึ้น เช่นเดียวกับ การเจือ Mg²⁺ นอกจากนี้การเจือ Ca²⁺ ทำให้ค่า S เพิ่มขึ้น ทั้งนี้การที่ S เพิ่มขึ้นอาจเป็นผลมาจาก ความสัมพันธ์ของรัศมีไอออนที่เจือเข้าไป รัศมีไอออน

ของ Ca^{2+} (0.99 Å) มีค่ามากกว่ารัศมีไอออนของ Bi^{3+} (0.96 Å) เมื่อเจือ Ca^{2+} เข้าไปแทนที่ Bi^{3+} ในโครงสร้าง อาจทำให้โครงสร้างผลึกเกิดการเปลี่ยนรูปร่างกล่าวคือ ค่าคงที่แลตทิซมีค่าเปลี่ยนไป ซึ่งจะให้ความกว้างของแถบพลังงานและโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์เปลี่ยนไป การเปลี่ยนไปของโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์นี้เองที่ส่งผลให้ค่า S เปลี่ยนไป ในแง่ของสภาพนำความร้อน เนื่องจากโครงสร้าง BiCuSeO มีค่า K ที่ต่ำอยู่

แล้ว เมื่อเจือ Ca^{2+} จึงทำให้มีการเปลี่ยนแปลงค่า K เพียงเล็กน้อย คือมีค่าในช่วง 0.45 – 0.52 ที่อุณหภูมิ 923 K เมื่อคำนวณค่า ZT จะได้ค่า ZT ของวัสดุที่เจือ Ca^{2+} มีค่าสูงกว่าแบบไม่เจือเกือบ 50% โดยมีค่าเท่ากับ 0.9 และ 0.54 ที่อุณหภูมิ 923 K สำหรับ $\text{Bi}_{0.925}\text{Ca}_{0.075}\text{CuSeO}$ และ BiCuSeO ตามลำดับ กราฟของ ZT ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของระบบ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuSeO}$ แสดงได้ดังรูปที่ 5

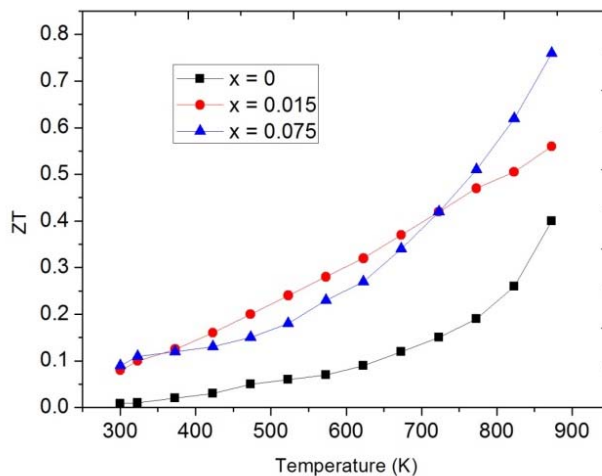


รูปที่ 5 แสดงค่า ZT กับอุณหภูมิ ของ $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuSeO}$ เมื่อ ($x = 0.00$ และ 0.75) (Pei et al., 2013)

การเจือธาตุ Sr

ปี ค.ศ. 2010 Zhao และคณะ (Zhao et al., 2008) ได้ทำการเจือ Sr^{2+} แทนที่ Bi^{3+} ($\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$, $x = 0 - 0.15$) พบว่าเมื่อทำการเจือ Sr^{2+} ส่งผลให้ค่าคงที่แลตทิซโครงสร้างมีการเปลี่ยนแปลง จากเดิม $a = 3.930$ Å และ $c = 8.927$ Å เพิ่มขึ้นเป็น $a = 3.942$ Å และ $c = 9.036$ Å เมื่อ $x = 0.15$ มีความหนาแน่นโครงสร้างประมาณ 97% และที่อุณหภูมิ 873 K ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น

ประมาณ 100 เท่าเมื่อเทียบกับแบบไม่เจือ กล่าวคือ σ มีค่าเท่ากับ 48000 Sm^{-1} และ 470 Sm^{-1} แต่ถ้าทำการเจือ Sr^{2+} ในปริมาณที่สูงขึ้นจะทำให้ค่า S มีค่าลดลง แต่ในทางกลับกันจะทำให้ค่า K มีค่าสูงขึ้น ทำให้ ZT มีค่าเท่ากับ 0.4 0.56 และ 0.76 ที่อุณหภูมิ 873 K สำหรับ BiCuSeO $\text{Bi}_{0.85}\text{Sr}_{0.015}\text{CuSeO}$ และ $\text{Bi}_{0.925}\text{Sr}_{0.075}\text{CuSeO}$ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 6

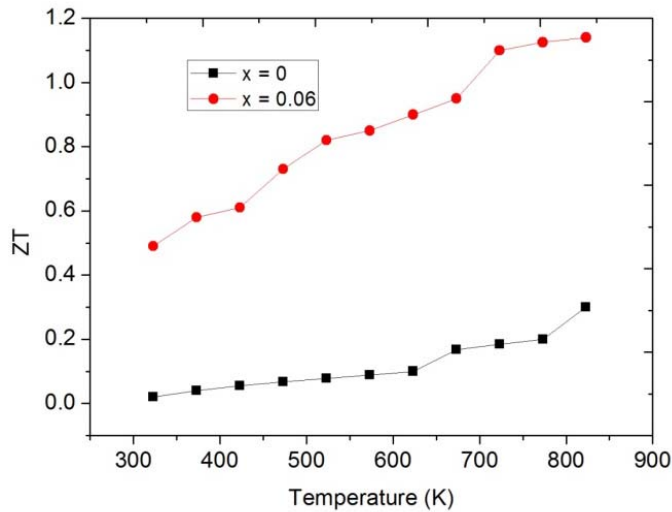


รูปที่ 6 แสดงค่า ZT กับอุณหภูมิ ของ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ เมื่อ ($x = 0.000, 0.015$ และ 0.075) (Zhao et al., 2008)

การเจือธาตุ Pb

ปีค.ศ. 2013 Pan และคณะ (Pan et al., 2013) รายงานว่าการเจือธาตุหมู่ alkali-earth (IIA) เช่น Mg^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+} เป็นต้น ทำให้การเคลื่อนที่ของโฮลลดลง เนื่องจากมวลของ Bi^{3+} และ ธาตุหมู่ (IIA) มีค่าต่างกัน จึงทำให้เกิดการกระเจิงจากจุดบกพร่องของโฮลเกิดขึ้น ดังนั้นการเจือ Pb^{2+} ที่มีมวลใกล้เคียงกับ Bi^{3+} จึงทำให้การเคลื่อนที่ของโฮลลดลงน้อยกว่า โดยจากการเจือ Pb^{2+} จะทำให้วัสดุแสดงพฤติกรรมทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้ดีกว่ากรณีเจือด้วย Sr^{2+} งานวิจัยที่ทำการเจือ Pb^{2+} แทนที่ Bi^{3+} พบว่าส่งผลให้เกิดโฮลภายในโครงสร้าง ดังเหตุผลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เมื่อเพิ่มปริมาณของการเจือ Pb^{2+} มากขึ้นเรื่อยๆ จะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และ (S) มีค่าลดลงเรื่อยๆ ในทุกๆช่วงอุณหภูมิ ส่งผลให้ค่า power factor ($\text{PF} = S^2\sigma$) ของ $\text{Bi}_{0.97}\text{Pb}_{0.03}\text{CuSeO}$ มีค่าเพิ่มขึ้นเป็น $5.3 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ที่อุณหภูมิ 873 K โดยเพิ่มประมาณ 2.4 เท่าเมื่อเทียบกับ BiCuSeO ในปีเดียวกัน Lan และคณะ (Lan et al., 2013) ได้ศึกษาการเจือ Pb^{2+}

แทนที่ Bi^{3+} เช่นเดียวกัน พวกเขาได้เจือ Pb^{2+} เป็นปริมาณ $x = 0.00 - 0.08$ ($\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CuSeO}$) พบว่าค่า σ เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Pb^{2+} เพิ่มขึ้น จากนั้นได้ทำการเปรียบเทียบกับกรณีเจือ Mg^{2+} Ba^{2+} หรือ Sr^{2+} แทนที่ Bi^{3+} พบว่าค่า σ ที่วัดได้มีค่ามากที่สุดเมื่อเจือ Pb^{2+} แทนที่ Bi^{3+} กล่าวคือมีค่าประมาณ 600 S cm^{-1} 350 S cm^{-1} 200 S cm^{-1} และ 10 S cm^{-1} ที่อุณหภูมิห้อง สำหรับการเจือ 8% Pb, 7.5% Ba, 7.5% Sr และ 7.5% Mg ตามลำดับ นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนของแลตทิซ (lattice thermal conductivity; K_L) พบว่าเมื่อไม่มีการเจือค่าดังกล่าวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จาก 0.66 W/mK เป็น 0.36 W/mK ที่อุณหภูมิ 323 K และ 823 K ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อเจือ 6% Pb และ 8% Pb ค่า K_L เปลี่ยนแปลงน้อยมาก ($\sim 0.3 - 0.4 \text{ W/mK}$) จากอุณหภูมิ 323 K ถึง 823 K โดยผลการเจือ Pb แทนที่ Bi ทำให้ ZT มีค่าเท่ากับ 1.14 สำหรับ $\text{Bi}_{0.94}\text{Pb}_{0.06}\text{CuSeO}$ ที่อุณหภูมิ 823 K ดังแสดงในรูปที่ 7

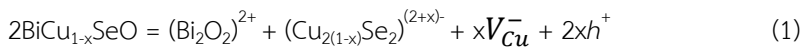


รูปที่ 7 แสดงค่า ZT กับอุณหภูมิ ของ $Bi_{1-x}Pb_xCuSeO$ เมื่อ $x = 0.00$ และ 0.06 (Lan et al., 2013)

การเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ภายในโครงสร้าง

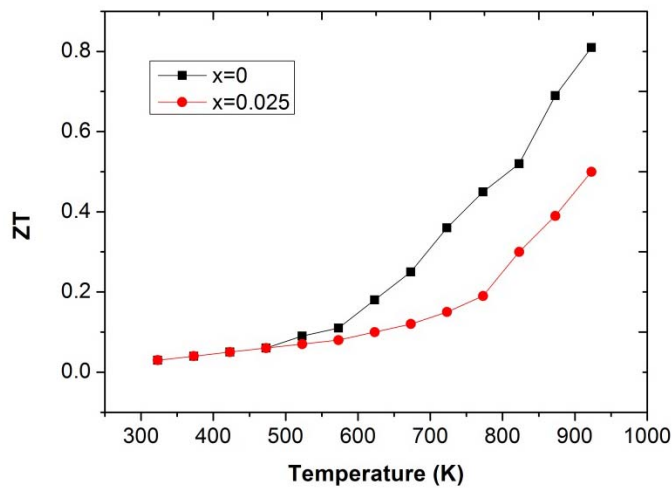
จากรายงานที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้จะเกี่ยวกับการเจือเพื่อแทนที่ Bi^{3+} ในชั้น $(Bi_2O_2)^{2+}$ อย่างไรก็ตาม ยังมีอีกหนึ่งแนวความคิดสำหรับการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกในชั้น $(Cu_2Se_2)^{2-}$ ในกรณีนี้เป็นการเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ในชั้น $(Cu_2Se_2)^{2-}$ ภายในโครงสร้าง ในปีค.ศ. 2011 Liu และคณะ (Liu et al., 2011) ได้ศึกษาการเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ภายในโครงสร้าง $BiCu_{1-x}SeO$ ผลที่ได้คือค่าสูงสุดของช่องว่างในตำแหน่ง Cu ที่จะมีได้คือ ไม่

เกิน $x < 0.1$ เพราะถ้าเกินค่านี้อาจส่งผลให้โครงสร้างมีเฟสที่ไม่บริสุทธิ์เกิดขึ้น สำหรับแนวโน้มของ σ จะเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับกรณีที่ไม่เพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu แต่จะมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อ $x = 0.005 - 0.075$ สำหรับ $BiCu_{0.975}SeO$ มีค่า $\sigma = 5.3 \times 10^3$ S/m ซึ่งสูงกว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าของ $BiCuSeO$ ($\sigma = 470$ S/m) ที่อุณหภูมิ 923 K สำหรับการเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ในชั้น $(Cu_2Se_2)^{2-}$ ส่งผลให้เกิดการเพิ่มพาหะโฮลขึ้นในชั้นนั้น โดยสามารถอธิบายด้วยสมการดังนี้



เมื่อ V_{Cu}^- คือ ช่องว่างในตำแหน่ง Cu และ h^+ คือโฮล โดยจากสมการ โฮลจะเพิ่มขึ้นเมื่อช่องว่างในตำแหน่ง Cu เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม การเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu ส่งผลให้ความเข้มข้นของพาหะโฮล

เพิ่มขึ้น ทำให้ค่า S ลดลง แต่ยังคงมีค่าค่อนข้างสูงอยู่ในช่วง $+165 - +323 \mu W/K$ ในช่วงอุณหภูมิ 323 - 923 K ผลที่ตามมาคือได้ค่า ZT สูงสุด 0.81 ที่อุณหภูมิ 923 K สำหรับ $BiCu_{0.975}SeO$ ดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 แสดงค่า ZT กับอุณหภูมิ ของ $\text{BiCu}_{1-x}\text{SeO}$ เมื่อ ($x=0.000$ และ 0.025) (Liu et al., 2011)

สรุป

บทความนี้ได้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวัสดุ BiCuSeO ซึ่งเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูง สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุนี้ยังสามารถปรับปรุงได้โดยวิธีการต่างๆ เช่น การเจือโลหะ Mg Ca Sr และ Pb และการเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu วิธีที่กล่าวมานี้ทำให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นไปอีก ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ BiCuSeO ทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2

นอกจากวิธีการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ BiCuSeO ที่กล่าวมาแล้วนั้น ผู้เขียนเชื่อว่ายังคงมีวิธีอื่นๆ เพื่อเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกอีก เช่น การเจือธาตุชนิดอื่นๆ หรือการเปลี่ยนวิธีการเตรียมตัวอย่าง เนื่องจากในปัจจุบันวิธีการเตรียม BiCuSeO ยังคงเตรียมจากวิธีสังเคราะห์สารแบบปฏิกิริยาของแข็ง ตามที่ได้กล่าวไปแล้วในข้างต้น ซึ่งจะทำให้อนุภาคขนาดใหญ่ (ระดับไมโคร) และความ

บริสุทธิ์ต่ำ ในทางกลับกัน การสังเคราะห์สารด้วยวิธีปฏิกิริยาทางเคมี เช่น Sol-gel, Combustion, Coprecipitation, Hydrothermal และ Pyrolysis เป็นต้น อาจเป็นอีกทางเลือกหนึ่ง เพราะโดยทั่วไปแล้วจะทำให้ได้ผงวัสดุที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโน มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคสูงมาก และทำให้สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาพูนได้ นอกจากนี้อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะส่งผลให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีเกรนขนาดเล็ก สามารถเพิ่มการกระเจิงของโฟนอนได้ ทำให้การนำความร้อนในวัสดุลดลงได้

สุดท้ายนี้ผู้เขียนหวังว่าจะมีการพัฒนาการสังเคราะห์ตลอดจนการปรับปรุงสมบัติของวัสดุ BiCuSeO ให้ดียิ่งขึ้นไปอีกเพื่อให้ได้ค่า ZT ที่สูงกว่า 1.0 มากๆ เพื่อสามารถนำวัสดุ BiCuSeO มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากความร้อนให้มีประสิทธิภาพสูงได้ในอนาคต

ตารางที่ 2 สรุปลการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ BiCuSeO

ธาตุและปริมาณ การเจือ		K $W m^{-1} K^{-1}$	σ $(\times 10^3) S m^{-1}$	S $\mu V K^{-1}$	T (K)	ZT	Reference
การเจือโลหะเพื่อแทนที่ Bi บางส่วน	Mg (x = 0.05)	0.50	4.1	+300		0.74	Lan et al., 2013
		0.33	1.9	+340	923	0.67	Li et al., 2013
	Ca (x = 0.075)	0.49	8.7	+225		0.90	Pei et al., 2013
	Sr (x = 0.075)	0.64	10.3	+218	873	0.76	Zhao et al., 2008
	Pb (x = 0.06)	0.55	13.4	+220	823	1.14	Lan et al., 2013
การเพิ่มช่องว่างในตำแหน่ง Cu (x = 0.025)		0.50	5.3	+278	923	0.81	Liu et al., 2011

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณโครงการร่วมให้ทุนปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (คปก.) ระหว่างสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยขอนแก่น (มข.) สัญญาเลขที่ PHD/0192/2556 ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ตามโครงการความร่วมมือระหว่างสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) สกว. และมข. สัญญาเลขที่ MRG5680159 และทุนอุดหนุนการวิจัย ประเภทอุดหนุนทั่วไป มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 (โครงการวิจัยเดี่ยว) 580006

เอกสารอ้างอิง

Berardan, D., Zhao, L-D., Barreateau, C. and Drago, N. (2012). Low temperature transport properties of the BiCuSeO system. *Physica status solidi (a)* 11: 2273-2276.

Berardan, D., Guilmeau, E., Maignan, A. and Raveau, B. (2008). $In_2O_3:Ge$, a promising n-type thermoelectric oxide composite. *Solid State Communications* 146: 97-101.

Fujita, K., Mochida, T. and Nakamura, K. (2001). High-Temperature Thermoelectric Properties of $Na_xCoO_2 \cdot \delta$ Single Crystals. *Japan Society of Applied Physics* 40: 4644-4647.

Kurosaki, K., Muta, H., Uno, M. and Yamanaka, S. (2001). Thermoelectric properties of $NaCo_2O_4$. *Journal of Alloys and Compounds* 315: 234-236.

Lan, J-L., Liu, Y-C., Zhan, B., Lin, Y-H., Zhang, B., Yuan, X., Zhang, W., Xu, W. and Nan C-W. (2013). Enhanced thermoelectric properties of Pb-doped BiCuSeO ceramics. *Advanced Materials* 25: 5086-5090.

Lan, J-L., Zhan, B., Liu, Y-C., Zheng, B., Liu, Y., Lin, Y-H. and Nan, C-W. (2013). Doping for higher thermoelectric properties in p-type BiCuSeO oxyselenide. *Applied Physics Letters* 102: 123905.

Li, J., Sui, J., Barreateau, C., Berardan, D., Drago, N., Cai, W., Pei, Y. and Zhao L-D. (2013). Thermoelectric properties of Mg-doped p-type BiCuSeO oxyselenides. *Journal of Alloys and Compounds* 551: 649-653.

Liu, Y., Zhao, L-D., Liu, Y., Lan, J., Xu, W., Li, F., Zhang, B-P., Berardan, D., Drago, Nita., Lin, Y-H., Nan, C-W., Li, J-F. and Zhu, H. (2011).

- Remarkable Enhancement in Thermoelectric performance of BiCuSeO by Cu deficiencies. *Journal of the American Chemical Society* 133: 20112-20115.
- Masuda, Y., Nagahama, D., Itahara, H., Tani, T., Seo, W.S. And Koumoto., K. (2013). Thermoelectric performance of Bi- and Na-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ improved through ceramic texturing. *Journal of Materials Chemistry* 13: 1094-1099.
- Pan, L., Berardan, D., Zhao, L., Barreateau, C. and Dragoë, N. (2013). Influence of Pb doping on the electrical transport properties of BiCuSeO. *Applied Physics Letters* 102: 023902.
- Pei, Y-L., He, J., Li, J-F., Li, F., Liu, Q., Pan, W., Barreateau, C., Berardan, D., Dragoë, N. and Zhao, L-D. (2013). High thermoelectric performance of oxyselenides: intrinsically low thermal conductivity of Ca-doped BiCuSeO. *Nature Publishing Group Asia Materials* 5(47).
- Terasaki, I., Sasago, Y. and Uchinokura, K. (1997). Large thermoelectric power in single crystals. *Physical Review B* 56: 12685.
- Wang, H.C., Wang, CL., Su, WB., Liu, J., Zhao, Y., Peng, H., Zhang JL., Zhao, ML., Li, JC., Yin, N. and Mei, LM. (2010). Enhancement of thermoelectric figure of merit by doping Dy in $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ ceramic. *Materials Research Bulletin* 45(7): 809-812.
- Zhao, L.D., Berardan, D., Pei, YL., Bly, C., Pinsard-Gaudart, L. and Dragoë, N. (2010). $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ oxyselenides as promising thermoelectric materials. *Applied Physics Letters* 97: 092118.

