

การศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$

The study of thermoelectric properties of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$

ธีระยุทธ เพลิดพริ้ง^{1*} และ ธัญจิรา บุญพิชญาภา¹

Theerayuth Plirdpring^{1*} and Thanjira Boonpichayapha¹

บทคัดย่อ

สารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ สังเคราะห์ขึ้นจากการใช้สารที่เป็นของแข็งคือ InSb, In และ Te นำมารวมกัน โดยโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับ InSb ในส่วนคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบทำการวัดในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิประมาณ 750 เคลวิน ที่อุณหภูมิสูงสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ มีความต้านทานไฟฟ้าและการนำความร้อนที่ค่อนข้างต่ำ แต่ในส่วนสัมประสิทธิ์ของซีเบคจะมีค่าติดลบและค่าที่ได้จะอยู่ในระดับปานกลางไม่สูงมาก ณ อุณหภูมิ 750 เคลวิน ค่าความต้านทานไฟฟ้า การนำความร้อนและสัมประสิทธิ์ของซีเบค มีค่าเท่ากับ 2.67 มิลลิโอห์ม-เซนติเมตร, -104 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน และ 1 วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน ตามลำดับ ซึ่งส่งผลให้ได้ค่า dimensionless figure of merit (ZT) เท่ากับ 0.3

คำสำคัญ: เทอร์โมอิเล็กทริก $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$

Abstract

$\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ternary compound was synthesized by the solid-state reactions of InSb, In and Te. The crystal structure of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ was similar to InSb. The thermoelectric properties were measured in the temperature range from the room temperature of 750 K. $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ exhibited relatively low electrical resistivity (ρ) and thermal conductivity (K) and moderated negative Seebeck coefficient (S) at high temperatures. At 750 K, the ρ , S , and K values of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ were 2.67 $\text{m}\Omega\text{cm}$, -104 $\mu\text{V}\text{K}^{-1}$, and 1 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, respectively, which resulted in the maximum $ZT = 0.3$.

Keywords: thermoelectric properties, $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$

¹ ศูนย์วิจัยเทอร์โมอิเล็กทริกและนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ พระนครศรีอยุธยา ถนนพหลโยธิน 13000

¹ Thermoelectric and Nanotechnology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Huntra, Phranakhon Si Ayutthaya 13000, Thailand

* Corresponding author. E-mail: plirdpring_mo@hotmail.com

บทนำ

แหล่งพลังงานหลักของโลก ได้แก่ น้ำมัน ปิโตรเลียม แก๊สธรรมชาติ และถ่านหิน ได้ถูกนำมาเปลี่ยนให้เป็นแหล่งจ่ายพลังงานสำคัญๆ มากกว่าร้อยละ 80 ของความต้องการพลังงานปฐมภูมิในชีวิตประจำวัน ซึ่งจะมีความสำคัญและจำเป็นในอนาคตเหมือนกัน อย่างไรก็ตาม แหล่งพลังงานดังกล่าวนี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองและเป็นต้นเหตุก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม อันเป็นผลมาจากการมีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ในปริมาณสูง และการแพร่กระจายมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ภัยอันตรายที่เกิดขึ้นนี้จึงเป็นแรงผลักดันไปสู่การใช้แหล่งพลังงานทดแทนอย่างอื่นที่สะอาดปลอดภัย และมีอายุยืนยาว การวิจัยด้านวัสดุพลังงาน (energy of materials) จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง เช่น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) และโซลาร์เซลล์ (solar cell) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทดแทนหลักอีกอันหนึ่งที่สามารถผันพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรง ซึ่งขบวนการผันไฟฟ้าจากความร้อนนี้เกิดขึ้นภายในวัสดุเท่านั้นและเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าที่คาดว่าจะใช้ในอนาคตอันใกล้นี้ ยิ่งกว่านั้นยังเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานที่สะอาดอีกด้วย เนื่องจากสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยการใช้สิ่งประดิษฐ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ปราศจากมลพิษ ในปัจจุบันมีการศึกษาวิจัยวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนจากกลุ่มวัสดุต่างๆ อย่างกว้างขวาง เพื่อนำไปประดิษฐ์เครื่องผันไฟฟ้าจากความร้อนให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

In_{0.5}Sb_{0.5}Te เป็นสารประกอบตัวหนึ่งที่มีการศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่

อุณหภูมิห้อง (300 เคลวิน) (Kurata and Hirai, 1966) แต่ที่อุณหภูมิสูงปรากฏว่ายังไม่มีกรายงานคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นผู้วิจัยมีความสนใจที่จะศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ In_{0.5}Sb_{0.5}Te ในช่วงอุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึงประมาณช่วงอุณหภูมิ 700 เคลวิน (Krosse *et al.*, 1960; Rosenberg and Strauss, 1961; Slack, 1979; Nolas *et al.*, 2001)

วิธีการศึกษา

การสังเคราะห์สารประกอบ In_{0.5}Sb_{0.5}Te ทำโดยการผสมสารให้อยู่ในรูปของสารประกอบตามสัดส่วนทางเคมี ลงในท่อซิลิกาที่ทนความร้อนได้มากกว่า 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งปลายปิดหนึ่งด้านติดตั้งระบบเพื่อดูดอากาศออกโดยปั๊มพร้อมทั้งซีลปิดท่ออีกด้านหนึ่ง แสดงดัง (Figure 1) หลังจากนั้นนำสารที่บรรจุในท่อซิลิกาไปใส่ในเตาเผาอุณหภูมิสูงและเผาที่อุณหภูมิเหนือจุดหลอมเหลว เพื่อให้สารจับตัวกันเป็นเฟสเดียวแล้วทำการลดอุณหภูมิลงและรักษาอุณหภูมินี้ไว้ตามที่กำหนด จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวลงตามธรรมชาติ แสดงดัง (Figure 2) และ (Figure 3) นำสารออกจากท่อซิลิกาและบดก้อนสารที่ได้หลังจากการเผาให้เป็นผง แสดงดัง (Figure 4) เพื่อนำไปตรวจสอบคุณสมบัติความเป็นเฟสเดียวของสารประกอบ โดยวิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (XRD) และนำผงสารประกอบไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการบีบอัดด้วยความร้อนตาม (Figure 5) ที่ความดันประมาณ 40 เมกะปาสกาล ซึ่งอุณหภูมิและเวลาในการบีบอัดเป็นไปตามเงื่อนไขตาม (Figure 6) เพื่อให้ได้ความหนาแน่นสูงสุด เมื่อได้แท่งสารออกมาจากการบีบอัดด้วยความร้อนทำการตัดแท่งสาร

ให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สูงประมาณ 15 มิลลิเมตร และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สูงประมาณ 1.5 มิลลิเมตร อย่างละ 1 อัน ดัง (Figure 7) นำแท่งสารที่ได้ไปตรวจสอบหาองค์ประกอบของธาตุว่า ในสารประกอบประกอบไปด้วย In, Sb และ Te อย่างที่เปเปอร์เห็นด้วยวิธี scanning electron microscopy (SEM) และ energy-dispersive X-ray (EDX) วัดค่าการแพร่กระจายความร้อน (α) ในช่วงอุณหภูมิ 50-450 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง laser flash เพื่อที่จะนำค่าการ

แพร่กระจายความร้อนที่ได้คำนวณค่าการนำความร้อน (K) จากสมการ $K = \alpha C_p d$ ($C_p = 44.350 + 0.0150624T$ เมื่อ T = อุณหภูมิ (เคลวิน), d = ความหนาแน่น) รวมทั้งทำการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้า (ρ) และสัมประสิทธิ์ของซีเบค (S) ในช่วงอุณหภูมิ 50-450 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง ZEM-1 เพื่อนำผลการวิเคราะห์ทั้งหมดมาคำนวณหาค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก dimensionless figure of merit (ZT) จากสมการ $ZT = S^2 \sigma T / K$



Figure 1 Silica tube.



Figure 2 The high temperature oven.

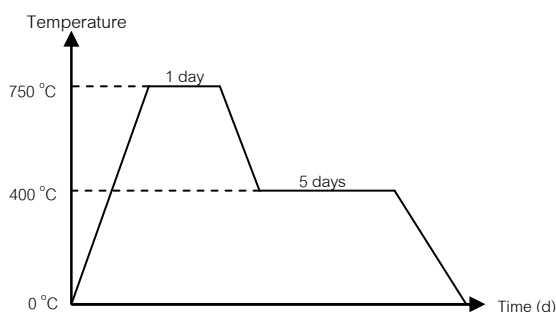


Figure 3 The process of melting and annealing.

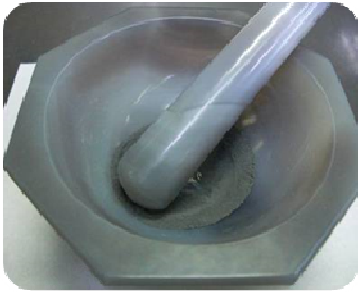


Figure 4 Making the powders in an agate mortar.

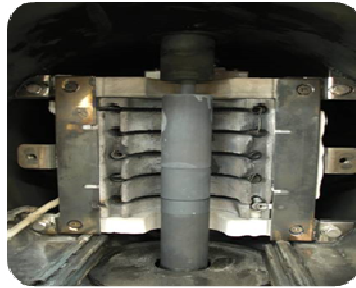


Figure 5 The hot-pressing.

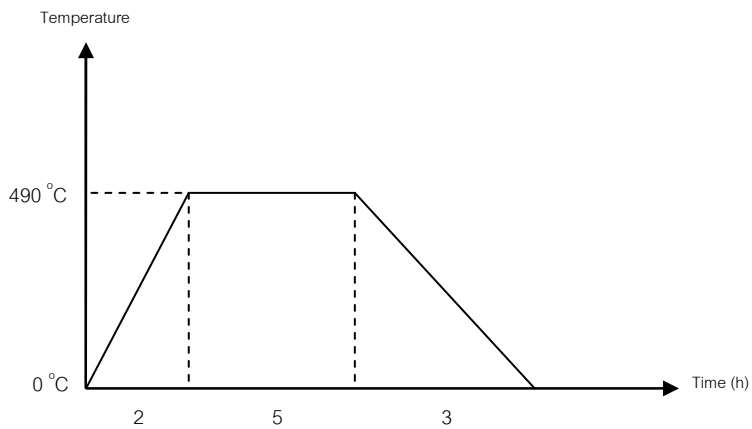


Figure 6 The temperature and time of hot-pressing.

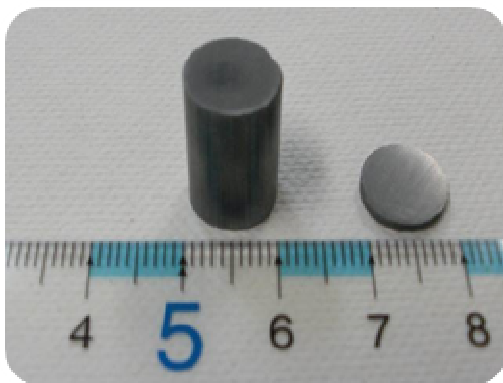


Figure 7 Column-shaped $h \approx 15$ mm and disc-shaped $h \approx 1.5$ mm.

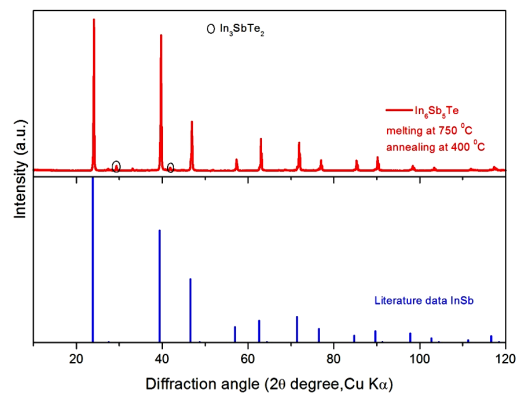


Figure 8 The XRD pattern of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$, together with the XRD pattern of InSb .

ผลการศึกษาและอภิปรายผล

จาก (Figure 8) เป็นผลการตรวจสอบความเป็นเฟสเดียวของสารประกอบ โดยวิธีการกระเจิงของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าหลังจากที่ทำตามขั้นตอนกระบวนการเผา (melting) และการอบสาร (annealing) ตาม (Figure 3) ยังคงมีสารประกอบตัวอื่นคือ In_3SbTe_2 ผสมอยู่ในเฟสของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ โดยใช้รูปแบบพื้นฐานของสารประกอบ InSb เป็นตัวเปรียบเทียบกับสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ที่ได้จากการทดลอง ผลหลังจากการขึ้นรูปด้วยกระบวนการบีบอัดพร้อมให้ความร้อน (hot-press) ของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ทำให้ได้ความหนาแน่นของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ หลังจากการขึ้นรูปอยู่ที่ 80 เปอร์เซ็นต์ เมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎี แสดงดัง (Table 1) จาก (Table 2) แสดงผลการตรวจสอบหาส่วนประกอบทางเคมีของสารประกอบด้วยเครื่อง SEM (scanning electron microscopy) และ energy-dispersive X-ray (EDX) พบว่าเปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอมของสาร In , Sb และ Te ในสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ที่ได้จากการทดลองแตกต่างจากการคำนวณเล็กน้อย และจากการวิเคราะห์เพื่อดูความเป็นเนื้อเดียวของสารที่กำลังขยาย 1000 เท่า แสดงดัง (Figure 9) พบว่าภาพที่ได้จาก SEM (บนซ้าย) และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแบบ EDX จะแสดงให้เห็นว่าสารนั้นยังไม่เป็นเนื้อเดียวกัน 100 เปอร์เซ็นต์ จาก (Figure 10) แสดงการแพร่กระจายความร้อนของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ โดยจะค่อยๆ ลดลงในช่วง

อุณหภูมิประมาณ 300-600 เคลวิน และ จะลดลงอย่างเห็นได้ชัดหลังอุณหภูมิ 600 เคลวิน ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 300-600 เคลวิน ค่าการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ จะมีการเปลี่ยนแปลงไม่มาก แต่หลังจากอุณหภูมิ 600 เคลวิน ค่าการนำความร้อนจะลดลงอย่างค่อนข้างมากแสดงดัง (Figure 11) จาก (Figure 12) แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวัดของเครื่อง ZEM-1 (seebeck coefficient/electric resistance measuring system) ของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ประกอบไปด้วยค่าความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ของซีเบค ส่วนค่าตัวประกอบกำลังได้มาจากการคำนวณระหว่างค่าความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ของซีเบค โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่ในส่วนสัมประสิทธิ์ของซีเบคจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เป็นผลทำให้ค่าตัวประกอบกำลังจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตามไปด้วย ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ของซีเบคที่แสดงใน (Figure 12) มีค่าติดลบเป็นการแสดงให้เห็นว่าสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ คือ สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น (N-type) ในส่วนค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ เป็นผลจากการนำค่าความต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ของซีเบค การนำความร้อน และอุณหภูมิช่วงต่างๆ มาคำนวณตามสมการ $ZT = \frac{S^2 T}{\rho K}$ ซึ่งค่าที่ได้แสดงดัง (Figure 13) ซึ่งจะพบว่าค่า ZT จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

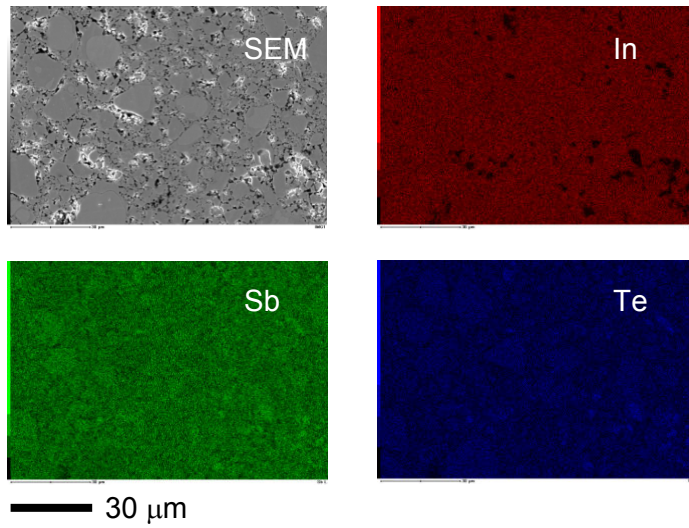


Figure 9 SEM and EDX mapping results of a $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ bulk sample.

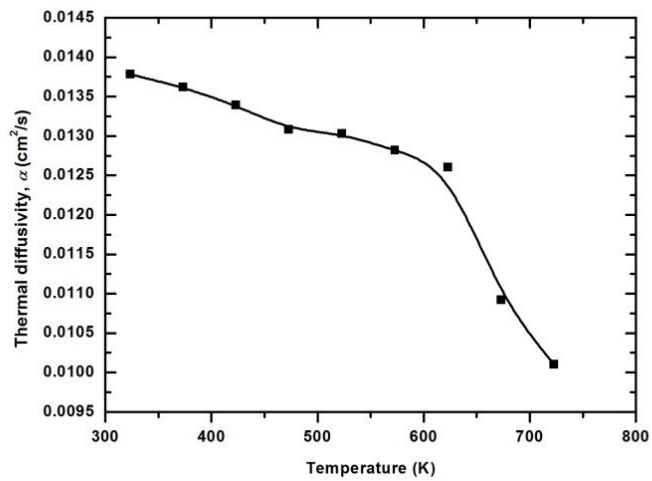


Figure 10 The thermal diffusivity of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$.

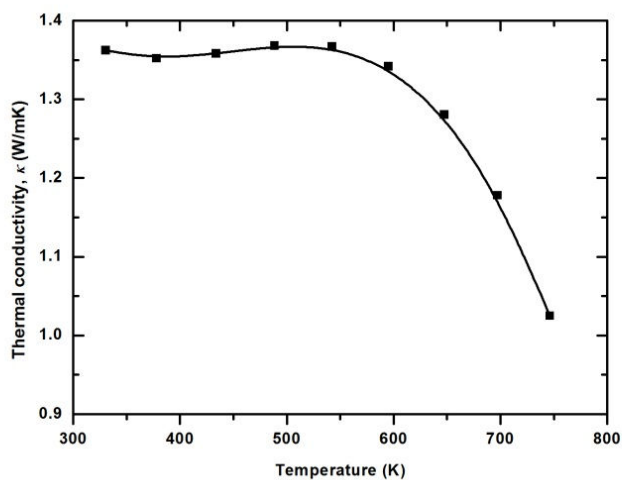


Figure 11 The thermal conduction of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$.

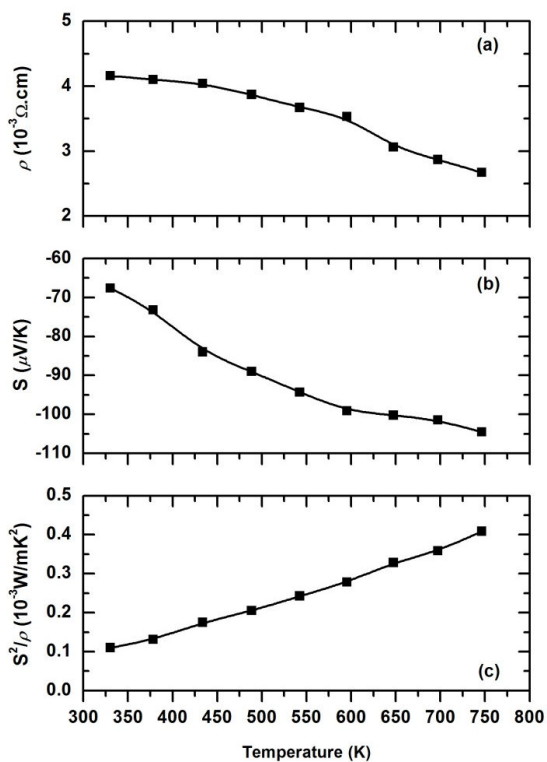


Figure 12 Temperature dependency of (a) electrical resistivity, (b) Seebeck coefficient and (c) power factor.

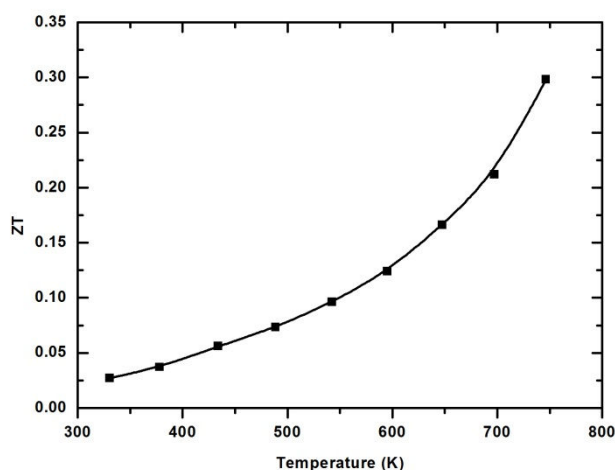


Figure 13 Dimensionless figure of merit (ZT) of $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$.

Table 1 Density of compound.

compound	measured density (g/cm^3)	theoretical density (%t.d.)
$\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$	5.90	80

Table 2 Chemical composition determined through the EDX analysis.

compound	atomic percent					
	In		Sb		Te	
	calculated	measured	calculated	measured	calculated	measured
$\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$	50.00	51.84	41.67	39.26	8.33	8.90

สรุป

จากการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ด้วยกระบวนการเผาและการอบสารที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 วัน และ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน ตามลำดับนั้น หลังจากนั้นนำก้อนสารที่ได้มาบดให้เป็นผงแล้วตรวจสอบความเป็นเฟสเดียวด้วยวิธี XRD ซึ่งผลที่ได้ปรากฏว่าในเฟสของสารประกอบ

$\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ยังมีสารประกอบ In_3SbTe_2 ผสมอยู่เล็กน้อย หลังจากนำผงของสารประกอบ $\text{In}_6\text{Sb}_5\text{Te}$ ไปขึ้นรูปด้วยกระบวนการบีบอัดพร้อมให้ความร้อน ทำให้ได้ความหนาแน่นอยู่ที่ 5.90 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เมื่อเทียบกับค่าทางทฤษฎีพบว่าความหนาแน่นอยู่ที่ 80 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งก็ถือว่าความหนาแน่นที่ได้ยังไม่สูงมากเท่าที่ควร ซึ่งจากการตรวจสอบความเป็นเนื้อ

เดียวกันและส่วนประกอบทางเคมีของสารประกอบ ด้วยวิธี SEM และ EDX พบว่าภาพจาก SEM และ EDX แสดงให้เห็นว่าสารยังจับตัวกันไม่ดีเท่าที่ควรหลังจาก การผ่านการอัดด้วยความร้อน รวมทั้งส่วนประกอบ ทางเคมีของสารประกอบ $\text{In}_0\text{Sb}_5\text{Te}$ ที่ได้จากการทดลอง จะแตกต่างจากการคำนวณเล็กน้อย

ผลจากการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเทอร์โม-อิเล็กทริกทางด้านความร้อนพบว่า การแพร่กระจาย ความร้อนของสารประกอบจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิ สูงขึ้น และจะลดลงอย่างมากหลังจากอุณหภูมิเกิน 600 เคลวิน ส่วนค่าการนำความร้อนจะมีการเปลี่ยนแปลง ไม่มากในช่วงอุณหภูมิก่อน 600 เคลวิน แต่หลังจาก อุณหภูมิเกิน 600 เคลวิน จะลดลงอย่างรวดเร็ว และ จะมีค่าต่ำสุดที่ประมาณ 1.0 วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน ที่ประมาณอุณหภูมิ 750 เคลวิน ในส่วนคุณสมบัติทาง เทอร์โมอิเล็กทริกทางด้านไฟฟ้าซึ่งประกอบไปด้วยค่า ความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ของซีเบค พบว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าจะค่อยๆ ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยค่าต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ 2.67 มิลลิโอห์ม-เซนติเมตร ที่อุณหภูมิประมาณ 750 เคลวิน แต่ในส่วนสัมประสิทธิ์ ของซีเบคจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยที่ อุณหภูมิประมาณ 750 เคลวิน ค่าสัมประสิทธิ์ของ ซีเบคประมาณ 105 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน จากผลค่า ความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ของซีเบค ทำให้ได้ค่าตัวประกอบกำลังสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 0.40 มิลลิวัตต์ต่อเมตร-เคลวินกำลังสอง ที่อุณหภูมิ ประมาณ 750 เคลวิน สุดท้ายในส่วนของคุณค่า dimensionless figure of merit (ZT) ของสารประกอบจะมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งจะได้ค่าสูงสุดอยู่ที่ประมาณ 0.3 ที่อุณหภูมิประมาณ 750 เคลวิน

คำขอบคุณ

งานวิจัยนี้ได้รับเงินทุนสนับสนุนจาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ และ ขอขอบคุณยามานากะแล็บ มหาวิทยาลัยโอซาก้า ประเทศญี่ปุ่น ที่สนับสนุนการวิเคราะห์ผลการทดลอง

เอกสารอ้างอิง

- Kurata, K. and T. Hirai. 1966. Semiconducting properties of several $\text{III}_B\text{-V}_B\text{-VI}_B$ ternary materials and their metallurgical aspects. *Solid State Electron.* 9: 633-640.
- Nolas, G.S., J. Sharp and H.J. Goldsmid. 2001. Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments. Springer-Verlag, New York.
- Slack, G.A., 1979. The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid State Phys.* 34: 1-71.
- Krosse, G.A., T.I. Malinovskii and S.I. Radautsan. 1960. *Izv. moldav. Fil. Akad. Nauk SSSR* 3: 3.
- Rosenberg, A.J. and A.J. Strauss. 1961. Solid solutions of In_2Te_3 in Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 . *J. appl. Phys.* 32: 475.