

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ได้กล่าวถึงทฤษฎีการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีทีวี่เอกซ์อัลฟา การคำนวณสมบัติเชิงความร้อนด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล วัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน การวัดสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อน และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของเลดเทลลูไรด์ มีรายละเอียดดังนี้

2.1 การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีทีวี่เอกซ์อัลฟา

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) คือ การกระจายของอิเล็กตรอนในออร์บิทัลของอะตอม การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของเลดเทลลูไรด์ทำได้โดยใช้โปรแกรม Fortran 98 ที่มีวิธี Hartree-Fock (HF) และวิธี Density Functional Theory (DFT) ซึ่งค่าพลังงานรวมที่ได้จากวิธี DFT จะมีค่าน้อยกว่าค่าพลังงานรวมที่ได้จากวิธี HF สำหรับทุก ๆ โครงสร้างที่มีค่าพลังงานรวมต่ำสุด และเมื่อวิเคราะห์หาค่าช่องว่างพลังงาน (energy gap) จะมีการแบ่งแถบวาเลนซ์กับแถบนำอย่างชัดเจน วิธีทีวี่เอกซ์อัลฟาใช้ออกแบบคลาสเตอร์โมเดล ระดับพลังงาน ความหนาแน่นสถานะ และฟังก์ชันคลื่น สามารถแสดงสมบัติทางฟิสิกส์และเคมี โดยเฉพาะโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์และวิเคราะห์สมบัติของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน

วิธีทีวี่เอกซ์อัลฟา พิจารณาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในระบบทรงกลม (spherical system) ซึ่งมีปริมาตรของทรงกลมเป็น $\frac{4}{3}\pi r^3$ และความหนาแน่นอิเล็กตรอน ρ ซึ่งความหนาแน่นประจุ (charge density) ของอิเล็กตรอน (ρ) ที่อยู่ในออร์บิทัลหาได้จาก

$$\rho = -\sum_i \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (2.1)$$

จากสมการ (2.1) และมีความสัมพันธ์กับปริมาตรดังสมการความหนาแน่นเป็น $\rho = \frac{m}{V}$ โดยที่อิเล็กตรอนจะมีการสปินขึ้นและลงจะได้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนสปินขึ้นเป็น ρ_{\uparrow} และความหนาแน่นอิเล็กตรอนสปินลงเป็น ρ_{\downarrow} เมื่อคิดตามความสัมพันธ์กับปริมาตรดังสมการความหนาแน่นจะได้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนสปินขึ้นหรือสปินลงเป็นสมการ (2.2)

$$\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow} = -\frac{3m}{4\pi r^3} \quad (2.2)$$

เมื่อ r คือ รัศมีหรือระยะจากจุดกึ่งกลางถึงบริเวณผิวของทรงกลม

ความสัมพันธ์กับปริมาตรดั่งสมการความหนาแน่นจะได้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนสปินขึ้นและลง ซึ่งคิดปริมาตรรวมของสปินขึ้นและลงของอิเล็กตรอนเป็นดั่งสมการ (2.3)

$$\rho = -\frac{3m}{8\pi r^3} \quad (2.3)$$

ดังนั้นเพื่อให้่ายต่อความเข้าใจ จึงจะพิจารณากรณีเฉพาะความหนาแน่นอิเล็กตรอนสปินขึ้น ρ_{\uparrow} ซึ่งแทนค่าของ m เมื่อกำหนดให้

$$e = \hbar = m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 \quad (2.4)$$

เมื่อ ϵ_0 คือ สภาพยอมของสุญญากาศ (permittivity of vacuum) $8.8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ สมการ (2.2) เขียนใหม่จะได้ว่า

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho_{\uparrow} = -1 \quad (2.5)$$

จากสมการ (2.5) จะได้ค่าของรัศมีของทรงกลม เป็นดั่งสมการ (2.6)

$$r = -\left(\frac{3}{4\pi\rho_{\uparrow}}\right)^{1/3} \quad (2.6)$$

แต่เนื่องจากพลังงานศักย์มีค่า $-3/r$ ในหน่วยอะตอมแทนค่า r ด้วยสมการ (2.6) จะได้ว่าพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนสปินขึ้น (U_{\uparrow}) และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอนสปินลง (U_{\downarrow}) ดังนี้

$$\text{พลังงาน} = U_{\uparrow\downarrow} = -3\left(\frac{-4\pi\rho_{\uparrow\downarrow}}{3}\right)^{1/3} \quad (2.7)$$

ซึ่งพลังงานศักย์เป็น $U_{x\alpha\uparrow} = 3\alpha U_{\uparrow}$ ด้วยวิธี $X\alpha$ (Slater. 1974 : 24) ได้ว่า

$$U_{x\alpha\uparrow} = -9\alpha\left(\frac{-4\pi\rho_{\uparrow}}{3}\right)^{1/3} \quad (2.8)$$

และ

$$U_{x\alpha\downarrow} = -9\alpha\left(\frac{-4\pi\rho_{\downarrow}}{3}\right)^{1/3} \quad (2.9)$$

ดังนั้น จะได้พลังงานรวมโดยวิธีตีวีเอกซ์อัลฟาได้จากการใช้ฮาร์มิลโทเนียนดังสมการ

$$\begin{aligned} \langle EHF \rangle = & -\frac{1}{2} \sum_i n_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i dV - \sum_i n_i \int \Psi_i^* V_N \Psi_i dV - \frac{1}{2} \sum_i n_i \int \Psi_i^* V_e \Psi_i dV \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j} n_i n_j \delta(m_{si} m_{sj}) \int \Psi_i^*(2) \left(\frac{2}{r_{12}} \right) \Psi_j(1) \Psi_i(2) dV_1 dV_2 \\ & + \sum (\text{pairs } ab, a \neq b) \frac{2Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (2.10)$$

เมื่อ $V_N = \sum_a \frac{2Z_a}{r_{1a}}$, V_e และ $V_i(1) = V_N(1) + V_e(1) + V_{Xi}(1)$ และ $\delta(m_{si} m_{sj})$ แสดงเลขควอนตัมสปิน (spin quantum numbers) ของอิเล็กตรอน i และ j โดยที่ m_{si} หรือ m_{sj} คือคู่ของออร์บิทัลสปิน เมื่อออร์บิทัลสปิน Ψ_i

$$\begin{aligned} \langle EX\alpha \rangle = & -\frac{1}{2} \sum_i n_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i dV - \sum_i n_i \int \Psi_i^* \sum_a \left(\frac{2Z_a}{r_{1a}} \right) \Psi_i dV \\ & + \frac{1}{2} \int \rho(1) \rho(2) \left(\frac{2}{r_{12}} \right) dV_1 dV_2 \\ & + \frac{1}{2} \int [\rho_{\uparrow}(1) U_{x\alpha\uparrow}(1) + \rho_{\downarrow}(1) U_{x\alpha\downarrow}(1)] dV_1 \\ & + \sum (\text{pairs } ab, a \neq b) \frac{2Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (2.11)$$

แทน $U_{x\alpha\uparrow}$ และ $U_{x\alpha\downarrow}$ จากสมการ (2.10) ในสมการ (2.11) จะได้

$$\begin{aligned} \langle EX\alpha \rangle = & -\frac{1}{2} \sum_i n_i \int \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i dV - \sum_i n_i \int \Psi_i^* \sum_a \left(\frac{2Z_a}{r_{1a}} \right) \Psi_i dV \\ & + \frac{1}{2} \int \rho(1) \rho(2) \left(\frac{2}{r_{12}} \right) dV_1 dV_2 \\ & - \frac{9}{2} \alpha \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \{ [-\rho_{\uparrow}(1)]^{4/3} + [-\rho_{\downarrow}(1)]^{4/3} \} dV_1 \\ & + \sum (\text{pairs } ab, a \neq b) \frac{2Z_a Z_b}{r_{ab}} \end{aligned} \quad (2.12)$$

เมื่อเขียนให้อยู่ในรูปสมการชเรอดิงเงอร์จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\nabla_1^2\Psi_i(1) - \sum(a)\left(\frac{2Z_a}{r_a}\right)\Psi_i(1) + \sum(j)n_j\int\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)\left(\frac{2}{r_{12}}\right)dV_2\Psi_i(1) \\
& -6\alpha\left[\frac{-3\rho_\uparrow(1)}{4\pi}\right]^{1/3}\Psi_i(1) = \varepsilon_i\Psi_i(1)
\end{aligned} \tag{2.13}$$

ในกรณีที่คิดทั้งสปินขึ้นและสปินลงจะได้รูปสมการชเรอดิงเงอร์เป็น

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2}\nabla_1^2\Psi_i(1) - \sum(a)\left(\frac{2Z_a}{r_a}\right)\Psi_i(1) + \sum(j)n_j\int\Psi_j^*(2)\Psi_j(2)\left(\frac{2}{r_{12}}\right)dV_2\Psi_i(1) \\
& -3\alpha\left[\frac{-3\rho(1)}{8\pi}\right]^{1/3}\Psi_i(1) = \varepsilon_i\Psi_i(1)
\end{aligned} \tag{2.14}$$

ดังนั้นสมการในเทอมแลกเปลี่ยนพลังงานศักย์กรณีเฉพาะอิเล็กตรอนสปินขึ้นจึงเป็น

$$V_{x\alpha\uparrow} = -6\alpha\left[\frac{3}{4\pi}\rho(1)\right]^{1/3} \tag{2.15}$$

และเทอมแลกเปลี่ยนพลังงานศักย์กรณีรวมอิเล็กตรอนสปินขึ้นและลงเป็น

$$V_{x\alpha} = -3\alpha\left[\frac{3}{8\pi}\rho(1)\right]^{1/3} \tag{2.16}$$

สมการ (2.15) และ (2.16) แสดงศักย์ที่ขึ้นกับตัวแปรแอลฟาโดยในอะตอมขนาดใหญ่ (heavy atoms) ค่าตัวแปรแอลฟามีค่าประมาณ 0.7 โดย J.C. Slater (Slater. 1976: 13) จึงเรียกเทอมพลังงานศักย์ว่า พลังงานศักย์ของสแลเตอร์ (Slater potential energy) และเรียกว่า การประมาณค่าของฮาร์ตรี-ฟ็อก-สแลเตอร์ที่สามารถนำมาใช้ในวิธีดีวีเอกซ์อัลฟา

การจำลองโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีดีวีเอกซ์อัลฟา จำลองบนพื้นฐานของฮาร์ตรี-ฟ็อกซ์-สแลเตอร์ มีวิธีการดังนี้

สำหรับอะตอมหลายอิเล็กตรอนมี n อิเล็กตรอน โดยมีฟังก์ชันคลื่นของอะตอมอยู่ในรูปผลคูณของฟังก์ชันคลื่น 1 อิเล็กตรอน มีสมการเป็น

$$\Psi_{atom} = \Psi_1(1)\Psi_2(2)\dots\Psi_N(N) \tag{2.17}$$

เมื่อ Ψ_{atom} คือ ฟังก์ชันคลื่นของอะตอม

$\Psi_1(1)$ คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน e_1 อยู่ในออร์บิทัล (1)

$\Psi_2(2)$ คือ ฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน e_2 อยู่ในออร์บิทัล (2)

ซึ่งออร์บิทัลเหล่านี้ คือ $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$ เป็นฟังก์ชันคลื่นที่เป็นเชิงตั้งฉากปกติซึ่งกันและกัน ดังนั้น $\Psi_1^2(1)$ คือ การแจกแจงความน่าจะเป็นของอิเล็กตรอน e_1 ในออร์บิทัล (1)

ถ้าสมมุติว่า อิเล็กตรอน e_1 อยู่ที่จุดจำกัดจุดหนึ่งในปริภูมิ พลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน e_1 ในสนามของอิเล็กตรอน e_2 จะได้

$$U_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \langle \Psi_2(2) | \frac{1}{r_{12}} | \Psi_2(2) \rangle \quad (2.18)$$

และพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน e_1 ที่เกิดจากอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนอื่นก็มีเช่นกัน ดังนั้นจะได้ พลังงานศักย์ทั้งหมดของอิเล็กตรอน e_1 ที่เกิดจากอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนใด ๆ e_i เป็นดังสมการ (2.19)

$$U_1 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq 1} \left\langle \Psi_i(i) \left| \frac{1}{r_{i1}} \right| \Psi_i(i) \right\rangle \quad (2.19)$$

เมื่อ r_{i1} คือ ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอน i และอิเล็กตรอน e_1

พลังงานศักย์ทั้งหมดของอิเล็กตรอนใด ๆ ที่เกิดจากอันตรกิริยากับอิเล็กตรอนใด ๆ e_j จะเป็น

$$U_i = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \left\langle \Psi_j(j) \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_j(j) \right\rangle \quad (2.20)$$

โดยที่ r_{ij} คือ ระยะห่างระหว่างอิเล็กตรอนใด ๆ e_i และ e_j เป็นพลังงานศักย์ทั้งหมดของอิเล็กตรอนตามฟังก์ชันคลื่นอิเล็กตรอนหนึ่ง ๆ ที่เคลื่อนที่ในสนามศักย์ดังสมการ (2.20) จะได้จากผลเฉลยของสมการชเรอดิงเงอร์ของแต่ละอิเล็กตรอน คือ

$$\hat{H}\Psi_i(i) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i \right) \Psi_i(i) = E_i \Psi_i(i) \quad (2.21)$$

เมื่อ E_i เป็นพลังงานของออร์บิทัล $i(\Psi_i)$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ถูกทำให้เป็นปกติแล้ว จะได้สมการชเรอดิงเงอร์เป็นดังสมการ (2.21) จะมีจำนวน n สมการ โดยที่ฮาร์ทีได้เสนอวิธีการแก้สมการชเรอดิงเงอร์เหล่านี้ไว้ดังนี้

1. เลือกออร์บิทัลหนึ่งให้เป็น Ψ_i สำหรับออร์บิทัลที่เหลือคือ $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_{i-1}, \Psi_{i+1}, \dots, \Psi_n$ จะเลือกใช้ฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสมเช่น ออร์บิทัลชนิดสแลเตอร์ (Slater type orbital, STO) หรือออร์บิทัลชนิดเกาส์ (Gauss type orbital, GTO) เพื่อนำฟังก์ชันคลื่นเหล่านี้ไปหาพลังงานศักย์ของ e_i ตามสมการ (2.19) ด้วยวิธีเชิงตัวเลข (numerical method) และนำค่าพลังงานศักย์ที่ได้ไปหาฟังก์ชัน

คลื่นของออร์บิทัลที่เราเลือกไว้แล้วตอนแรกตามสมการ (2.20) แล้วเปลี่ยนไปหาค่าของออร์บิทัลอื่น ๆ จนครบทุกออร์บิทัลจะได้ฟังก์ชันคลื่นออกมา n ฟังก์ชันแตกต่างกันไปจากฟังก์ชันที่เลือกและกำหนดไว้แต่แรก

2. ใช้ฟังก์ชันคลื่นที่ได้มาทำการจำลองซ้ำด้วยวิธีการเดียวกับข้อ 1 ซึ่งแต่ละออร์บิทัลจะได้ฟังก์ชันคลื่นใหม่ที่แตกต่างไปจากเดิม และทำการจำลองซ้ำจนกระทั่ง ฟังก์ชันคลื่นของแต่ละอิเล็กตรอนไม่เปลี่ยนแปลงอีกต่อไป หรือคล้อยจองในตัว (self-consistent) เรียกฟังก์ชันคลื่นเหล่านั้นว่าฟังก์ชันคลื่นที่คล้อยจองในตัว (self-consistent wave functions) หรือสนามคล้อยจองในตัว จึงเรียกวิธีนี้ว่าวิธีการสนามคล้อยจองในตัว โดยที่ $\Psi'_1(1)\Psi'_2(2)\dots\Psi'_N(N)$ เป็นฟังก์ชันคลื่นในตัวได้ด้วยวิธีการที่อธิบายมาแล้วจะได้ฟังก์ชันคลื่นของอะตอมที่เป็นผลคูณของออร์บิทัลเหล่านี้ คือ

$$\Psi'_{atom} = \Psi'_1(1)\Psi'_2(2)\dots\Psi'_N(N) \quad (2.22)$$

จะหาพลังงานของอะตอมนี้จาก

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi'_{atom} | \hat{H} | \Psi'_{atom} \rangle \\ &= \langle \Psi'_1(1)\Psi'_2(2)\dots\Psi'_N(N) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_i \frac{1}{r_i} + \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi'_1(1)\Psi'_2(2)\dots\Psi'_N(N) \rangle \\ &= \sum_i \langle \Psi'_i(i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} | \Psi'_i(i) \rangle + \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \langle \Psi'_i(i)\Psi'_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi'_i(i)\Psi'_j(j) \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

โดยที่ $i \neq j$

จากสมการ (2.23) ถ้า Ψ_i เป็นฟังก์ชันคลื่นที่สอดคล้องในตัว คือเป็น Ψ'_i เมื่อคูณด้วย Ψ'_i แล้วทำปริพันธ์ จะได้

$$\begin{aligned} E'_i &= \langle \Psi'_i(i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i | \Psi'_i(i) \rangle \\ &= \langle \Psi'_i(i) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} | \Psi'_i(i) \rangle + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i} \langle \Psi'_i(i)\Psi'_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi'_i(i)\Psi'_j(j) \rangle \end{aligned} \quad (2.24)$$

เมื่อ E'_i คือ พลังงานของออร์บิทัลในตัว $\Psi'_i(i)$

จะได้

$$E = \sum_i E'_i - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_j \langle \Psi_i(i) \Psi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi'_i(i) \Psi'_j(j) \rangle \quad (2.25)$$

เนื่องจากพลังงาน E'_i เป็นอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนที่นับ 2 ครั้ง จึงต้องนำพลังงานส่วนที่เพิ่มเติมมาลบออก ถ้าเป็นการดึงอิเล็กตรอน e_k ออกจากออร์บิทัล Ψ_k จนถึงระยะอนันต์ เราเรียกว่า อะตอมเกิดการแตกตัวเป็นไอออน (ionization) ถ้าไม่คำนึงถึงการเปลี่ยนแปลงของออร์บิทัลใดๆ จะได้พลังงานของไอออนนี้จาก

$$\begin{aligned} E_{ion} &= \sum_{i \neq k} E'_i - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq k} \sum_{j \neq k} \langle \Psi_i(i) \Psi_j(j) | \frac{1}{r_{ij}} | \Psi'_i(i) \Psi'_j(j) \rangle \\ &= E - \langle \phi'_k(k) | -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 - \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r_k} | \phi'_k(k) \rangle - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq k} \langle \Psi'_k(k) \Psi'_j(j) | \frac{1}{r_{jk}} | \Psi'_k(k) \Psi'_j(j) \rangle \\ &= E - E'_k \end{aligned} \quad (2.26)$$

เมื่อเทอม $-E'_k$ คือ พลังงานการแตกตัวเป็นไอออน แต่อิเล็กตรอนต่างๆ ในฟังก์ชันคลื่น Ψ' ไม่มีโอกาสสลับออร์บิทัลกันเลย นั่นคือ ถ้าเป็น $\Psi_1(1)$ หมายความว่า อิเล็กตรอน e_1 ต้องอยู่ในออร์บิทัล Ψ_1 เท่านั้น แต่จากหลักการสมมูลของเพาลี ฟังก์ชันคลื่นหรือออร์บิทัลต้องมีสมบัติปฏิสมมาตรกับการสลับออร์บิทัลของอิเล็กตรอนด้วยเหตุนี้ ฟ็อก จึงเสนอให้ใช้ฟังก์ชันคลื่นที่สามารถสลับออร์บิทัลของอิเล็กตรอนได้ คือ แทนที่จะจำกัดเป็น $\Psi'_1(1) \Psi'_2(2) \dots \Psi'_N(N)$ เท่านั้น เขียนในรูปของฟังก์ชันคลื่นเชิงตัวกำหนดของสแลเตอร์ คือ

$$\Psi_{atom} = \frac{1}{\sqrt{n!}} |\psi_1(1) \bar{\psi}_1(2) \psi_2(3) \bar{\psi}_2(4) \dots \psi_{N/2}(n-1) \bar{\psi}_{N/2}(N)| \quad (2.27)$$

เราจึงเรียกวิธีการนี้ว่า วิธีการฮาร์ตรี-ฟ็อก ซึ่งกล่าวได้ว่าเป็นวิธีการหาฟังก์ชันคลื่นที่เหมาะสมที่มีประสิทธิภาพสูง

2.2 การคำนวณสมบัติเชิงความร้อนด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล

การคำนวณหาสมบัติเชิงความร้อนของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน เราใช้การคำนวณด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุลในโปรแกรม XD FORTRAN-386 มีหลักการและมีทฤษฎีดังนี้
สนามฟังก์ชันแบบมอสประยุกต์ใช้ฟังก์ชันแบบบัสซิง-อิตะตามสมการ (2.28)

$$U(r_{ij}) = \frac{z_i z_j e^2}{r_{ij}} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) - \frac{c_i c_j}{r_{ij}^6} + D_{ij} \left\{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \right\}, \quad (2.28)$$

เมื่อ	z_i และ z_j	คือ อนุภาคประจุไฟฟ้าในไอออนตัวที่ i และตัวที่ j
	r_{ij}	คือ ระยะอินเตอร์อะตอม i กับอะตอม j
	r_{ij}^*	คือ ความยาวพันธะของประจุ
	f_0	คือ ค่าคงตัวมีค่าเท่ากับ 4.1860
	D_{ij} และ β_{ij}	คือ ความลึกและรูปร่าง

สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น (linear thermal expansion coefficient : α_{lin}) และสภาพอัดได้ (compressibility : β) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\alpha_{lin} = \frac{1}{a(T_0)} \left(\frac{a(T) - a(T_0)}{T - T_0} \right)_P \quad (2.29)$$

$$\beta = \frac{3}{a(P_0)} \left(\frac{\partial a(P)}{\partial P} \right)_T \quad (2.30)$$

เมื่อ	$a(T)$	คือ แลตทิซพารามิเตอร์ที่อุณหภูมิใด ๆ $T(K)$
	T_0	คือ อุณหภูมิห้อง
	$a(P)$	คือ แลตทิซพารามิเตอร์ที่ความดันใด ๆ $P(Pa)$
	P_0	คือ ความดันบรรยากาศ

ความจุความร้อนที่ปริมาตรคงตัว (heat capacity at constant volume : C_V) ความจุความร้อนในรูปของการยืดของแลตทิซ (heat capacity of lattice dilational term : C_d) และความจุความร้อนที่ความดันคงตัว (the heat capacity at constant pressure : C_P) สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$C_V = \left(\frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_V \quad (2.31)$$

$$C_d = \frac{(3\alpha_{lin})^2 VT}{\beta} \quad (2.32)$$

$$C_P = C_V + C_d \quad (2.33)$$

เมื่อ	$E(T)$	คือ พลังงานภายใน
	V	คือ ปริมาตรสาร

ค่าสภาพนำความร้อน (thermal conductivity : κ) คำนวณโดย Green-Kubo

$$\kappa = \frac{V}{3k_B T^2} \int_0^\infty \langle S(t) \cdot S(0) \rangle dt \quad (2.34)$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงที่ของโบลต์มัน (1.38066×10⁻²³ J K⁻¹)

$S(t)$ คือ ฟังก์ชันของตัวคลาดเคลื่อนฟลักซ์ความร้อน (heat flux autocorrelation function)

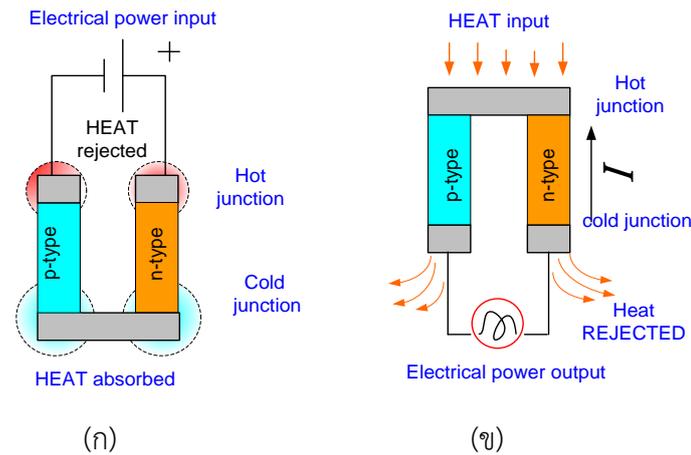
$$S(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_j e_j v_j - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{i=j} r_{ij} (f_{ij} \cdot v_j) \right] \quad (2.35)$$

$$e_j = \left\{ \frac{1}{2} m_j v_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=j} u(r_{ij}) \right\} - e_{av} \quad (2.36)$$

เมื่อ m_j และ v_j คือ มวลและความเร็วของอะตอม
 r_{ij}, f_{ij}, u คือ ระยะอินเตอร์อะตอม i และอะตอม j แรง และฟังก์ชันศักย์แบบบักซิง-อิตะ ตามลำดับ
 e_{av} คือ พลังงานเฉลี่ยของระบบ

2.3 วัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน

วัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนสามารถเปลี่ยนความร้อนไปเป็นกระแสไฟฟ้าและเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นความเย็น ซึ่งวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนประกอบด้วยชนิดเอ็น (n-type) และชนิดพี (p-type) มีหลายกลุ่ม เช่น (ZnO)₅In₂O₃ (Y. Masuda และคณะ. 2000 : 221), Na_xCo₂O₄ (Terasaki และคณะ. 1997), Ca₉Co₁₂O₂₈ (Y. Miyazaki และคณะ. 2000) ในด้านการทำความเย็น เมื่อจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้อุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อนแล้วบีบความร้อนออกด้านหนึ่งทำให้อีกด้านหนึ่งเย็น เสมือนทำให้เกิดการหมุนเวียนของประจุไฟฟ้าในวัสดุชนิดเอ็นและวัสดุชนิดพี ส่งผลให้อุณหภูมิด้านหนึ่งร้อนและอีกด้านหนึ่งเย็นลง ในด้านการผลิตกระแสไฟฟ้า เมื่อให้ความร้อนแก่อุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อนด้านหนึ่ง ความร้อนจะถ่ายเทจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงกว่าไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ความต่างกันของอุณหภูมิจะทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้า แสดงดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 (ก) แสดงการเปลี่ยนกระแสไฟฟ้าเป็นความร้อน (ข) แสดงการเปลี่ยนความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้าของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน (Thomson. 1851)

ถ้านำค่าแรงเคลื่อนไฟฟ้าหารด้วยค่าผลต่างของอุณหภูมิจะได้ค่าหนึ่งที่เราเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยเราเรียกวัดได้ก็ตามที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ ว่าเป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน ซึ่งวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนที่ดีต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก เช่น สารกึ่งตัวนำ หรือกึ่งโลหะ ปัจจุบันสามารถแบ่งวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนออกเป็นกลุ่มได้แก่ โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน

1. กลุ่มโลหะ มีเพียงสถานะใกล้ระดับแฟร์มี (Fermi level, E_F) จะมีอิทธิพลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าต่ำมาก (Ioff, 1957) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสำหรับโลหะแบบวาเลนซ์เดี่ยวที่อุณหภูมิ 300 K ประมาณได้จากสมการ (2.37)

$$S \sim \pi^2 \frac{k_B}{e} \frac{k_B}{E_F} \sim 5 \mu\text{VK}^{-1} \quad (2.37)$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงตัวของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann's constant) $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$
 E_F คือ ระดับแฟร์มี

ซึ่งทำให้เราได้ค่า $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \sim 9 \times 10^{-4}$ ที่อุณหภูมิ 300 K จะเห็นได้ว่า ZT มีค่าค่อนข้างต่ำ ดังนั้น โลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาประดิษฐ์อุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อน อย่างไรก็ตาม โลหะมีสภาพนำไฟฟ้าสูงจึงเหมาะสำหรับนำมาเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน

2. กลุ่มสารกึ่งตัวนำ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงกว่ากลุ่มโลหะโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อระดับแฟร์มีวางอยู่ลึกลงไปภายในช่องว่างหวงห้าม ทั้งนี้จะเห็นได้ชัดเจนโดยการทำให้ $E(E_F / k_B T) =$ ระดับแฟร์มีแบบลดซึ่งวัดจากขอบของแถบการนำสำหรับอิเล็กตรอนหรือโฮลในหน่วยของ $k_B T$ มีค่ามากขึ้นในสมการ (2.38)

$$S = \frac{k_B}{q} [Q + E_F] \quad (2.38)$$

เมื่อ Q คือ พลังงานความร้อนของการส่งผ่าน

ดังนั้น ค่าจำกัดของสัมประสิทธิ์ซีเบคของกลุ่มกึ่งตัวนำจะถูกจำกัดโดยค่าของช่องว่างพลังงาน ถ้าวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนมีประจุทั้งของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้น สัมประสิทธิ์ของซีเบคที่ได้จะเท่ากับผลรวมของการกระจายความสัมพัทธ์ S_N และ S_P นั่นคือ

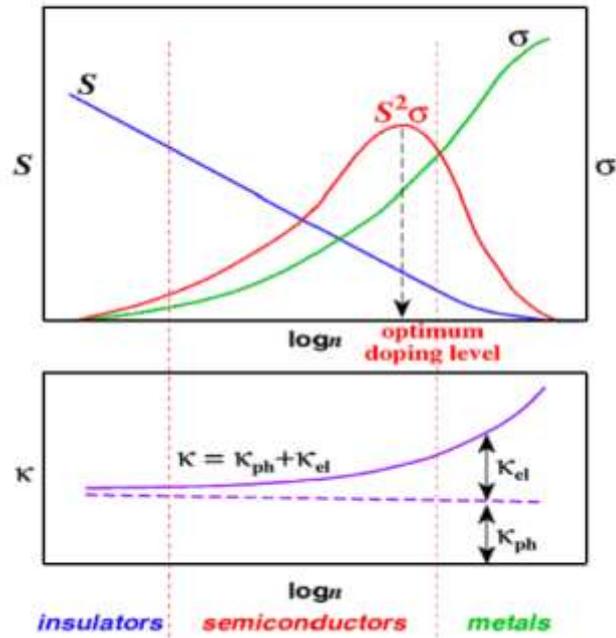
$$S = \frac{S_N \sigma_N + S_P \sigma_P}{\sigma_N + \sigma_P} \quad (2.39)$$

เมื่อ S คือ สัมประสิทธิ์ของซีเบครวม
 S_N คือ สัมประสิทธิ์ของซีเบคเนื่องจากอิเล็กตรอน
 S_P คือ สัมประสิทธิ์ของซีเบคเนื่องจากโฮล
 σ_N คือ สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากอิเล็กตรอน
 σ_P คือ สภาพนำไฟฟ้าเนื่องจากโฮล

สัมประสิทธิ์ของซีเบคเนื่องจากอิเล็กตรอนและสัมประสิทธิ์ของซีเบคเนื่องจากอิเล็กตรอนมีเครื่องหมายตรงกันข้าม จึงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ของซีเบครวมลดลง ซึ่งจะขึ้นกับอัตราส่วนของสภาพเคลื่อนที่ได้ (mobility) ของพาหะสัมประสิทธิ์ในแถบพลังงาน ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง ๆ ควรจะพบในวัสดุที่มีช่องว่างของพลังงานกว้าง ๆ เช่น วัสดุกึ่งตัวนำค่อนไปทางฉนวนหรือกลุ่มฉนวนที่มีค่าแฟร์มีมาก ๆ

3. กลุ่มฉนวน มีช่องว่างพลังงานกว้างมาก ๆ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงในระดับ 1 mV หรือสูงกว่าได้ อย่างไรก็ตามสภาพนำไฟฟ้าของฉนวนนั้นค่อนข้างต่ำมากอยู่ในระดับ $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ หรืออาจต่ำกว่านี้ ดังนั้นอาจทำให้ได้ค่า ZT ที่ต่ำมาก

โดยทั่วไปแล้วสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนถูกกำหนดในขอบเขตพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน สามารถพิจารณาดังภาพที่ 2.2 และสามารถสรุปสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนได้ดังตารางที่ 2.1 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนสำหรับโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนที่อุณหภูมิ 300 K



ภาพที่ 2.2 ความสัมพันธ์ของวัสดุฉนวนไฟฟ้าจากความร้อนกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนของวัสดุฉนวนไฟฟ้าจากความร้อน (Ohtaki. 2010 : 2)

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวนที่ 300 K ที่มา (Wood. 1988 : 190)

สมบัติ	หน่วย	โลหะ	สารกึ่งตัวนำ	ฉนวน
S	μVK^{-1}	~ 5	~ 200	$\sim 1 \times 10^3$
$\sigma = ne\mu$	Scm^{-1}	10^6	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$\kappa = \kappa_e + \kappa_L$	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\sim \kappa_e$	$\sim \kappa_e$	$\sim \kappa_e$
$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$	V^2K^{-1}	$\sim 7.3 \times 10^{-6}$	$\sim 4.4 \times 10^{-6}$	$\sim 4.4 \times 10^{-6}$
Z	K^{-1}	$\sim 3 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{-17}$

โดยทั่วไปสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงในทางกลับกัน จึงทำให้การเพิ่มค่า ZT เป็นไปได้ยาก อย่างไรก็ตามทฤษฎีดั้งเดิมหลายทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับวัสดุฉนวนไฟฟ้าจากความร้อนกลุ่มสารกึ่งตัวนำประเภทแถบกว้าง (broad band semiconductor) บอกเราได้ว่า สภาพเคลื่อนที่ของพาหะที่มีค่าสูง ๆ สามารถทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้ามีค่าสูงได้ (Chasmar and Stratton. 1959 : 198) จากผลนี้ทำให้วัสดุโลหะผสมกึ่งตัวนำ (alloy semiconductor material) และสารประกอบกึ่งตัวนำ (compound semiconductor) มีสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะสูง ถูกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวาง เช่น บิสมัทเทลลูไรด์ (Bismuth telluride, Bi_2Te_3) แอนติโมนีเทลลูไรด์ (Antimony telluride, Bi_2Te_3) เลดเทลลูไรด์ (Lead telluride, เลด

เทลลูไรด์) และโลหะผสมของสารกึ่งตัวนำซิลิกอน-เจอร์เมเนียม (Si-Ge) เป็นต้น โดยบิสมัทเทลลูไรด์และแอนทิโมนิเทลลูไรด์เป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนที่ดีในอุณหภูมิ 300 K หรือที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากมีช่องว่างพลังงานที่แคบประมาณ 0.1-0.15 eV ซึ่งนำเสนอโดย I. G. Austin (Austin, 1958 quoted in Park, 2010 : 155211) สามารถถ่ายโอนอิเล็กตรอนหรือโฮลได้ดี ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่สูงมากนักและยังเป็นที่วัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนชนิดพีและเอ็น แต่ยังมีสภาพนำความร้อนสูงและปัญหาของบิสมัทเทลลูไรด์ คือ ที่อุณหภูมิสูงจะเป็นสารพิษเนื่องจากการแผ่กัมมันตภาพรังสีและมีประสิทธิภาพลดลง (Terasaki, 2005 : 339) ในขณะที่ เลดเทลลูไรด์เป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนที่ดีในช่วงอุณหภูมิ 300–700 K มีช่องว่างพลังงานประมาณ 0.32 eV ที่ 300 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงกว่า Bi_2Te_3 อย่างไรก็ตามวัสดุที่กล่าวถึงข้างต้นยังมีปัญหาต่าง ๆ สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริงทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีราคาแพงและต้องการการปกป้องผิวจากการกลายเป็นออกไซด์หรือการกลายเป็นไอ วัสดุบางชนิดมีขีดจำกัดในเรื่องอุณหภูมิภายใน ทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิสูง เลดเทลลูไรด์ เป็นสารประกอบของตะกั่วและเทลลูเรียม สัญลักษณ์ทางเคมีว่า เลดเทลลูไรด์เป็นสารประเภทกึ่งตัวนำ มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (bcc) ความหนาแน่นเท่ากับ $8,164 \text{ g cm}^{-3}$ จุดเดือดเท่ากับ 1,180 K

ตะกั่ว มีสัญลักษณ์ทางเคมีว่า (Pb) เป็นธาตุหมู่ที่ 4 อยู่คาบที่ 5 เป็นโลหะที่มีความหนาแน่นมาก หนักอ่อนนิ่มและเหนียวขึ้นรูปง่าย จุดหลอมเหลวต่ำ และทนทานต่อการผุกร่อนได้ดีเลิศ โครงสร้างผลึกเป็น face centered cubic (fcc) ตะกั่วใช้มากในการทำแผ่นตะกั่ว และหม้อแบตเตอรี่รถยนต์ สารประกอบของตะกั่วใช้ผสมในน้ำมันเบนซินที่มีออกเทนสูง และใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับทำสีที่มีคุณภาพสูง โลหะตะกั่วยังใช้เป็นน้ำหนักรถ่วงความสมดุลและเป็นฉากป้องกันรังสีเบตา และรังสีแกมมาจากสารกัมมันตรังสีต่าง ๆ

เทลลูไรด์ เป็นธาตุหมู่ที่ 16 อยู่คาบที่ 5 เป็นธาตุกึ่งโลหะ สีขาวเงิน มีสมบัติใกล้เคียงกับกำมะถันใช้ประโยชน์ในการทำโลหะผสมและสารกึ่งตัวนำ โครงสร้างผลึกเป็นหกเหลี่ยมมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนเป็น $4d^{10}5s^25p^4$ จำนวนอิเล็กตรอนต่อระดับพลังงานเป็น 2, 8, 18, 18 และ 6

ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติของธาตุ Pb, Te และ PbTe

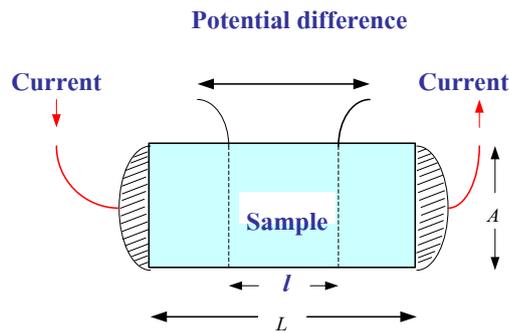
ธาตุ	สมบัติของธาตุ
Pb (Lead)	ความหนาแน่น 11.34 g cm^{-3} จุดเดือด $2,022 \text{ K}$ จุดหลอมเหลว 600.61 K เลขอะตอม 82
Te (Tellurium)	ความหนาแน่น 6.24 g cm^{-3} จุดเดือด 1261 K จุดหลอมเหลว 722.66 K เลขอะตอม 52 $a = 4.4572 \text{ \AA}$, $b = 4.4572 \text{ \AA}$ และ $c = 5.929 \text{ \AA}$
เลดเทลลูไรด์ (Lead Telluride)	โครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์หรือ bcc ความหนาแน่น $8,164 \text{ g cm}^{-3}$ จุดเดือด 1180 K แลตทิซพารามิเตอร์ 6.454 \AA สภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิ 300 คือ $0.23 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$

2.4 สมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อน

2.4.1 สภาพต้านทานไฟฟ้า

สภาพต้านทานไฟฟ้า คือ ส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า สามารถอธิบายได้ในรูปของอิเล็กตรอน วัสดุที่เป็นฉนวนเช่น ยาง แก้ว อิเล็กตรอนในอะตอมถูกยึดเหนี่ยวไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ผ่านวัสดุ ฉนวนจึงมีความต้านทานสูง ส่วนอิเล็กตรอนในตัวนำถูกยึดเหนี่ยวไว้ภายในหลวม ๆ จึงเคลื่อนที่ในตัวนำได้ แต่ไม่เป็นระเบียบนัก เนื่องจากยังมีการชนกันอยู่ ความต้านทานของตัวนำจึงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เพราะความร้อนมีผลให้อิเล็กตรอนชนกันมากขึ้น สำหรับในตัวนำที่มีสภาพนำยอดเยี่ยม ไม่มีความต้านทานไฟฟ้าเหลืออยู่เลย เพราะอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นคู่ ๆ โดยไม่มีการชนกัน จึงไม่เกิดพลังงานความร้อนในตัวนำยอดเยี่ยม จากการที่ตัวนำยอดเยี่ยมมีความต้านทานเป็นศูนย์ ซึ่งจะพบอยู่ในกลุ่มของสารตัวนำยอดเยี่ยม แสดงถึงการนำไฟฟ้าได้ดี ถ้าให้ไฟฟ้ากระแสตรงแก่ตัวนำยอดเยี่ยมที่ขดเป็นวงจรรปิด (closed loop) กระแสย่อมไหลอยู่เช่นนั้นตลอดไป โดยไม่มีการสูญเสียไปเป็นพลังงานความร้อน โดยไม่จำเป็นต้องให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอก หรืออีกนัยหนึ่งถ้าให้ตัวนำยิ่งยวดมีความต้านทานที่วัดได้เป็นค่าจำกัดค่าหนึ่ง กระแสที่ไหลในวงจะค่อย ๆ ลดลงจนเป็นศูนย์ อย่างไรก็ตาม วัสดุใดที่มีความต้านทานที่น้อย ยิ่งทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าจากความร้อนสูงขึ้น ซึ่งถือว่าเป็นคุณสมบัติที่ต้องการมากของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน

การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธีขั้วไฟฟ้าสี่จุด (four-point-probe configuration) คือ การส่งผ่านกระแสไฟฟ้าให้กับสารตัวอย่างแล้ววัดความต่างศักย์ไฟฟ้า แสดงดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แสดงไดอะแกรมการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (G.S. Nolas และคณะ. 2001)

จากภาพที่ 2.3 เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ (2.40), (2.41), (2.42) และ (2.43)

$$\rho = \frac{AR}{L} \quad (2.40)$$

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (2.41)$$

เมื่อ

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.42)$$

(2.39) แทน (2.38) จะได้

$$R = \frac{L}{\sigma A} \quad (2.43)$$

เมื่อ $L-l > 2A$ สำหรับวัสดุพื้นไฟฟ้าจากความร้อนจะมีความต้านทาน (R) ประมาณ $10 \text{ M}\Omega$

2.4.2 สภาพนำความร้อน

สภาพนำความร้อนเป็นการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำภายในตัวกลางเดียวกัน หรือระหว่างตัวกลางต่างชนิดที่อยู่ติดกันโดยอาศัยผลของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในตัวกลาง การนำความร้อนในของแข็งเกิดจากการสั่นของโมเลกุล และการถ่ายโอนพลังงาน เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ ในการวัดสมบัติสภาพนำความร้อน จากการส่งผ่านความร้อนตัวกลาง ถ้าตัวกลางเป็นอากาศ เราสามารถส่งผ่านความร้อนได้ 3 แบบ คือ การนำความร้อน การพาความร้อน การแผ่รังสีความร้อน ในระบบสุญญากาศที่มีความดันต่ำกว่า 10 ทอร์

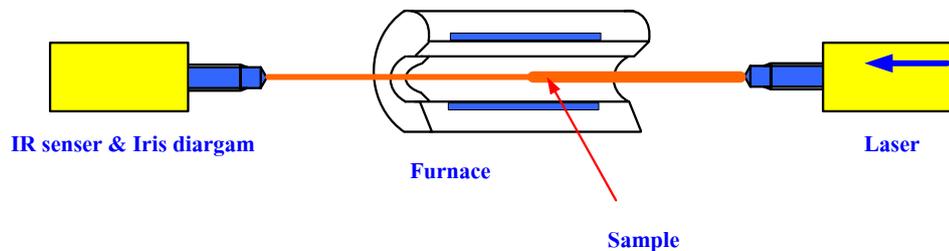
การส่งผ่านความร้อนต่อหน่วยพื้นที่ที่มีค่าเท่ากับการนำความร้อนระหว่างสองพื้นผิวที่อุณหภูมิ T_0 และ T_1 ในการวัดสภาพนำความร้อน จากการส่งผ่านความร้อนผ่านตัวกลาง เราสามารถส่งผ่านความร้อนได้ 3 แบบ คือ การนำความร้อน การพาความร้อน และการแผ่รังสีความร้อน ซึ่งการคำนวณหาสภาพนำความร้อน สามารถหาได้จากสมการ (2.44)

$$\kappa = DC_p d \quad (2.44)$$

- เมื่อ D คือ การแผ่ความร้อน (thermal diffusivity) ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
 C_p คือ ความจุความร้อน (heat capacity) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 d คือ ความหนาแน่น (density) (g cm^{-3})

การวัดการแผ่ความร้อน อาศัยเครื่องเลเซอร์แฟลช (laser flash method) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่อาศัยการปล่อยเลเซอร์ ให้เลเซอร์ไปกระทบกับผิวของสารตัวอย่าง เหมือนการส่งผ่านและแผ่ความร้อนออกมาจากสารตัวอย่างจนกว่าหัววัดอินฟราเรด (infrared detector) จะจับสัญญาณความร้อนได้ จึงบันทึกผลออกมา แสดงดังสมการ (2.42)

$$\ln(t^{1/2}) = \ln \left[2T_{\max} \left(\frac{L^2}{\pi D} \right)^{1/2} \right] - \left[\frac{L^2}{4D} \right] \frac{1}{t} \quad (2.45)$$



ภาพที่ 2.4 แสดงเครื่องมือที่ใช้วัดการแผ่ความร้อนด้วยเครื่องเลเซอร์แฟลช

2.4.3 สัมประสิทธิ์ซีเบค

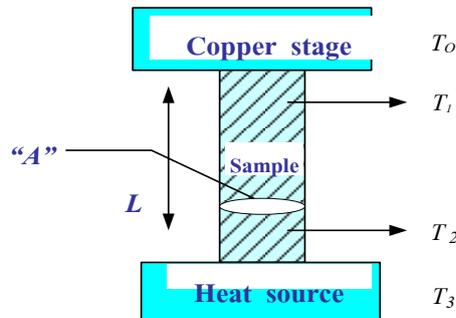
สัมประสิทธิ์ซีเบคเกิดขึ้นเนื่องจากมีความต่างของอุณหภูมิ ความต่างของอุณหภูมินั้นจะทำให้โฟนอนเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าสู่บริเวณที่เย็นกว่า แต่อิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ในทั้งสองทิศทาง โดยอิเล็กตรอนกลุ่มแรกจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าสู่บริเวณที่เย็นกว่า เนื่องจากถูกขับเคลื่อนโดยพลังงานความร้อนที่ได้รับ ต่อมาการสะสมของอิเล็กตรอนร้อนนี้ จะทำให้อุณหภูมิในเขต

เย็นสูงขึ้นและก่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้า (V) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงถูกนิยามว่า เป็นอัตราส่วนของผลต่างของความต่างศักย์ (ΔV) กับผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ดังสมการ (2.46) และ (2.47)

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.46)$$

$$S = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (2.47)$$

การวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นการวัดเพื่อหาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับอุณหภูมิ โดยอาศัยเทคนิคขั้วไฟฟ้าที่จุด โดยใช้เทอร์โมคัปเปิลเป็นตัววัดอุณหภูมิ ผลต่างของอุณหภูมิได้รับการปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไป และผลต่างของความต่างศักย์ได้มาจากสัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิล จากภาพที่ 2.5 เราจะหาความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค ได้จากสมการ (2.44)



ภาพที่ 2.5 แสดงเทคนิควิธีขั้วไฟฟ้าที่จุด

2.6.4 ฟิเจอร์ออฟเมริท

ฟิเจอร์ออฟเมริทหาได้จากความสัมพันธ์ $Z = \frac{S^2 \sigma}{K}$ หรือค่าไดเมนชันเอสฟิเจอร์

ออฟเมริทหาได้จากความสัมพันธ์ $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K}$ ซึ่งทั้งค่า Z และค่า ZT เป็นตัวบอกประสิทธิภาพ

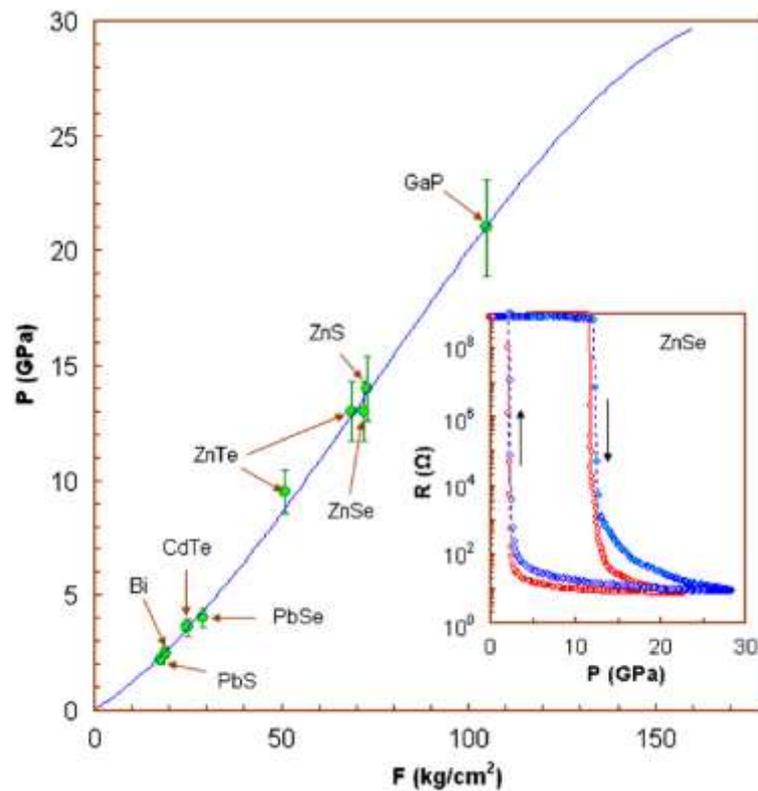
การผันความร้อนเป็นไฟฟ้าของวัสดุเราสามารถประมาณค่า ZT ได้จาก $ZT \propto \frac{S^2}{L_0 T}$

เมื่อ L_0 คือค่าคงที่ของเอเลนซ์ มีค่าประมาณ $2 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^2$

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

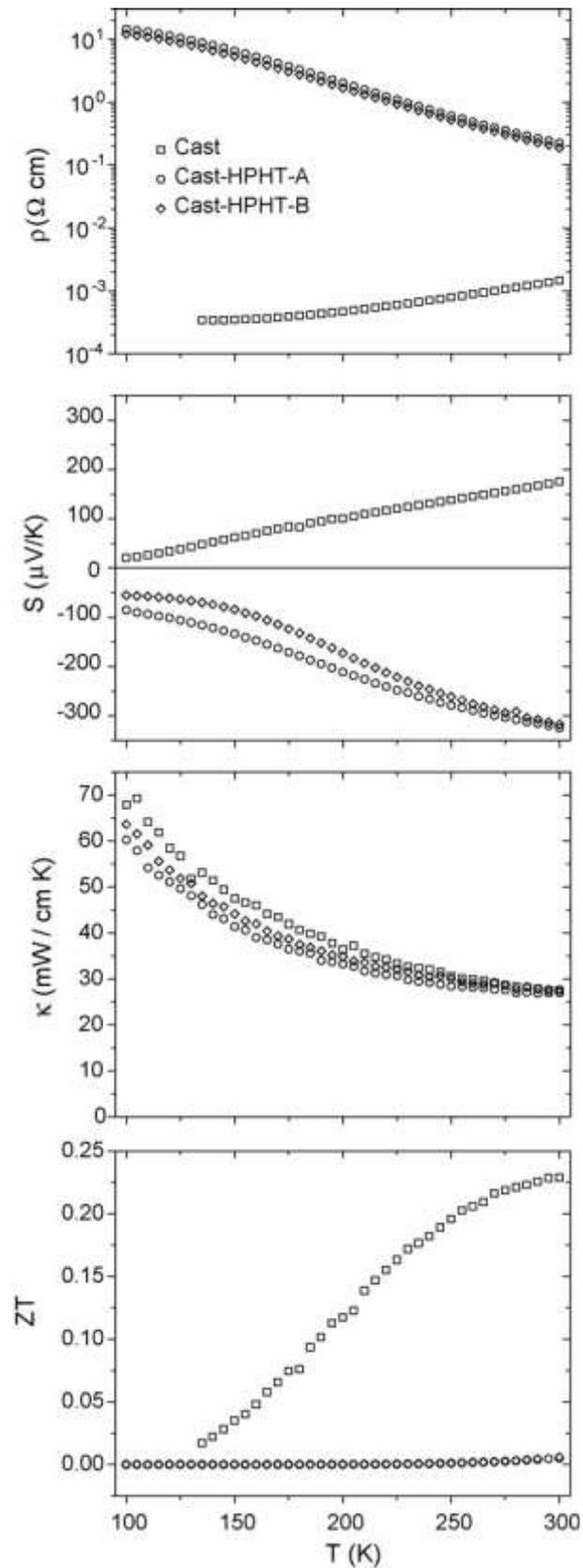
Vladimir V. Shchennikov et al. (2008) รายงานผลกระทบการเปลี่ยนสมบัติของของแข็งภายใต้ความดันประมาณ 30 GPa เปลี่ยนเฟสใน ZnSe และคำนวณการแจกแจงอุณหภูมิภายในเซลล์

ผลการวิจัยพบว่า การเปลี่ยนเฟสใน ZnSe ขึ้นอยู่กับข้อบกพร่องและการผิดรูปในโครงสร้างผลึก เฟสโมโนคลินิกเป็นส่วนหนึ่งสำหรับการเพิ่มความดัน ใช้เทคนิคการวัดตามยาวและตามขวางเทอร์โมแมกเนติกตามปรากฏการณ์ของ Nernst-Ettingshausen (N-E) หรือเรียกว่า แมกนีโตเทอร์โมเพาเวอร์ ภายใต้ความดันสูง เช่นเดียวกับตัวอย่างของเลดเทลลูไรด์ที่แสดงให้เห็นว่าสนามแม่เหล็กสามารถพัฒนาประสิทธิภาพผันไฟฟ้าจากความร้อนภายใต้ความดันอย่างมีนัยสำคัญ กราฟการหาค่าความตึงเครียด-ความดันสำหรับเซลล์ที่ความดันสูงแสดงดังภาพที่ 2.6



ภาพที่ 2.6 ตัวอย่างกราฟการหาค่าความตึงเครียด (F)–ความดัน (P) สำหรับเซลล์ที่ความดันสูง

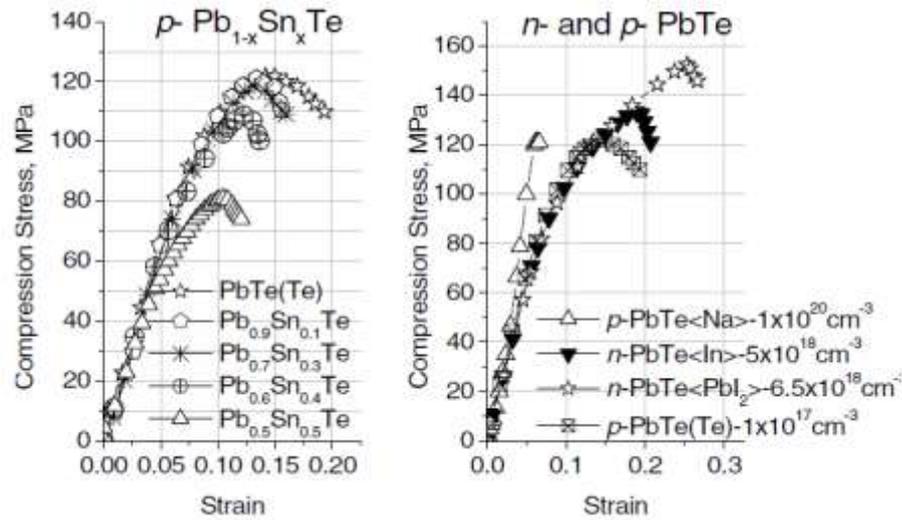
Michael A. McGuire et al. (2008) ได้รายงานสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนของสารเลดเทลลูไรด์ที่มีการเปลี่ยนแปลงที่ความดัน 6.5 GPa และอุณหภูมิ 900 °C การเปรียบเทียบสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำความร้อน พบว่าความเข้มข้นของพาหะและความหนาแน่นแลตทิซทำให้ลดลงโดยการใส่สาร HPHT การอบสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 500-600 °C ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง การสังเกตเหล่านี้สอดคล้องกับที่ว่างของ Pb มีสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนแสดงดังภาพที่ 2.7



ภาพที่ 2.7 ผลการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำความร้อน และ ไดเมนเลสฟิเกอร์ออฟเมริทของเลดเทลลูไรด์

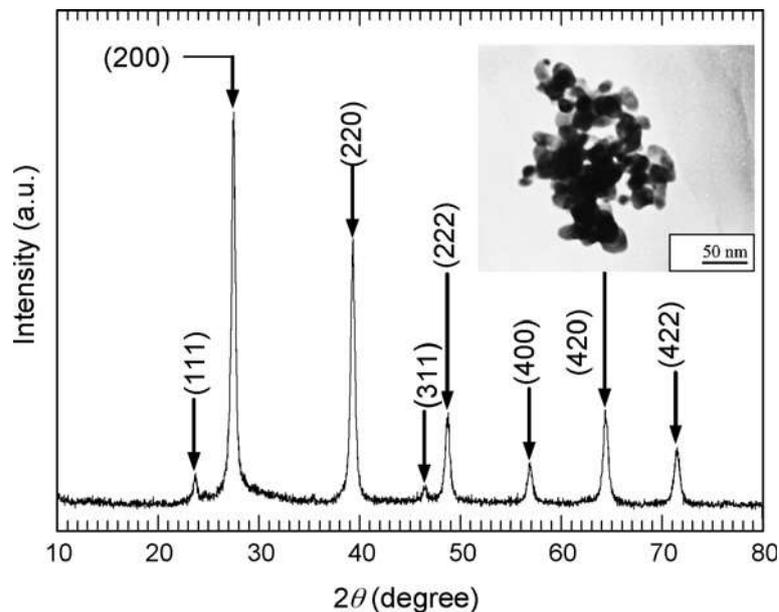
Y. Gelbstein et al. (2008) ได้รายงานสมบัติเชิงกลของสารประกอบเลดเทลลูไรด์ และ

$Pb_{1-x}Sn_xTe$ และความสัมพันธ์ของแต่ละประจุพาหะของผลึกเชิงเดี่ยวและตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธี powder metallurgy display ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมกัน พบว่า สารประกอบทั้งสองมีพฤติกรรมเชิงอิเล็กทรอนิกส์ มีค่าคงตัวการกระเจิงประมาณ 0.5 มีสมบัติเชิงกลแตกต่างกัน ความเค้น-ความตึงเครียดแสดงดังภาพที่ 2.8



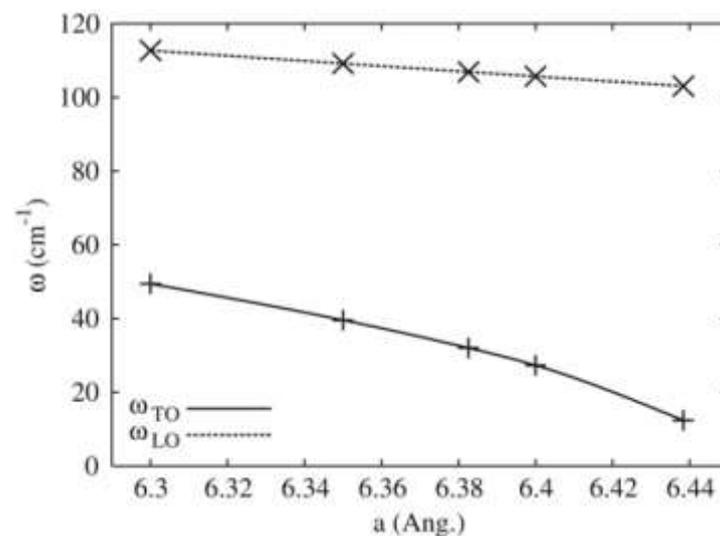
ภาพที่ 2.8 ความตึงเครียด-ความเค้นของสารประกอบเลดเทลลูไรด์ และ $Pb_{1-x}Sn_xTe$

T.J. Zhu et al. (2008) ได้รายงานการสังเคราะห์สารประกอบฉนวนไฟฟ้าจากความร้อนของเลดเทลลูไรด์ด้วยวิธี alkaline reducing solvothermal ไฮโดรเทอร์มัล และองค์ประกอบทางเคมีที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้สารตั้งต้น $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, Te และ $NaBH_4$ เพื่อเปรียบเทียบผลของเลดเทลลูไรด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี solvothermal กับวิธี low-temperature aqueous chemical route พบว่า วิธี low-temperature aqueous chemical route มีขนาดนาโนประมาณ 20 nm และมีโครงสร้างผลึกสอดคล้องกับเอกสารอ้างอิงแสดงดังภาพที่ 2.9



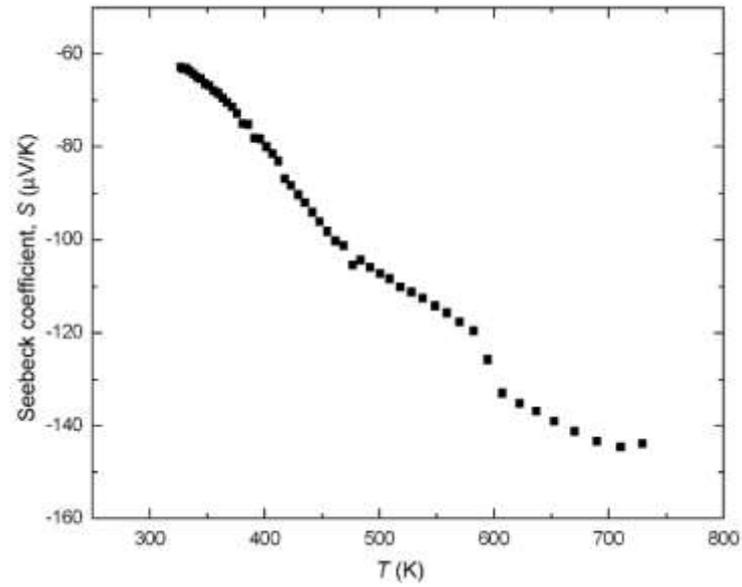
ภาพที่ 2.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และภาพ SEM ของเลดเทลลูไรด์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที ด้วยวิธี low-temperature aqueous chemical route

Jiming An et al. (2008) ได้รายงานหลักการใหม่ในการคำนวณการกระจายโฟนอนของเลดเทลลูไรด์ และสังเกตโครงสร้างตามเงื่อนไขของการอัด สำหรับการทดลองเราหาความแน่นอนขององค์ประกอบแสงที่เขตกลางระหว่างบริเวณเส้นแบ่งเขต มีค่าขึ้นอยู่กับโมดซึ่งเป็นผลจากความไม่แน่นอนของการอัด สามารถนำผลการวิจัยไปวิเคราะห์สภาพนำความร้อนของเลดเทลลูไรด์ได้

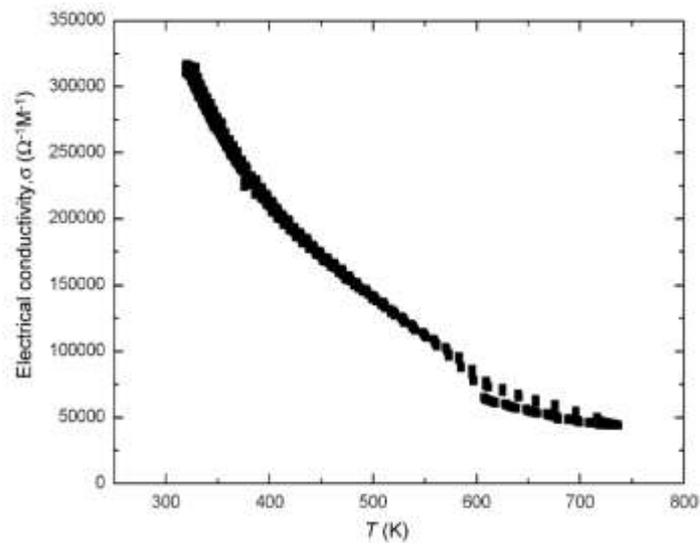


ภาพที่ 2.10 บริเวณตามขวางและตามยาวทางแสงของความถี่โฟนอนกับฟังก์ชันของแลตทิซพารามิเตอร์ของเลดเทลลูไรด์

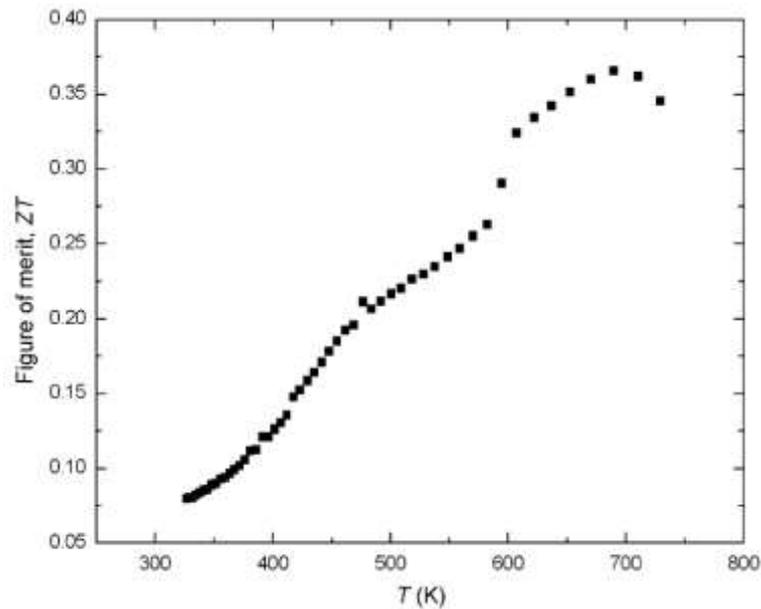
Taichao Su et al. (2009) ได้รายงานการปรับปรุงสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนของสารประกอบเลดเทลลูไรด์ให้มีสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนดีขึ้นที่ความดันสูง ซึ่งสารประกอบที่เสนอเป็น $\text{Pb}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$ เตรียมด้วยวิธีความดันและอุณหภูมิสูง แล้วศึกษาความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อน พบว่า สัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้น แสดงดังภาพที่ 2.6 ส่วนสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงดังภาพที่ 2.7 และ 2.8 และ ZT มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 0.37 ที่อุณหภูมิ 690 K



ภาพที่ 2.11 ความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคกับฟังก์ชันอุณหภูมิของ $\text{Pb}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$

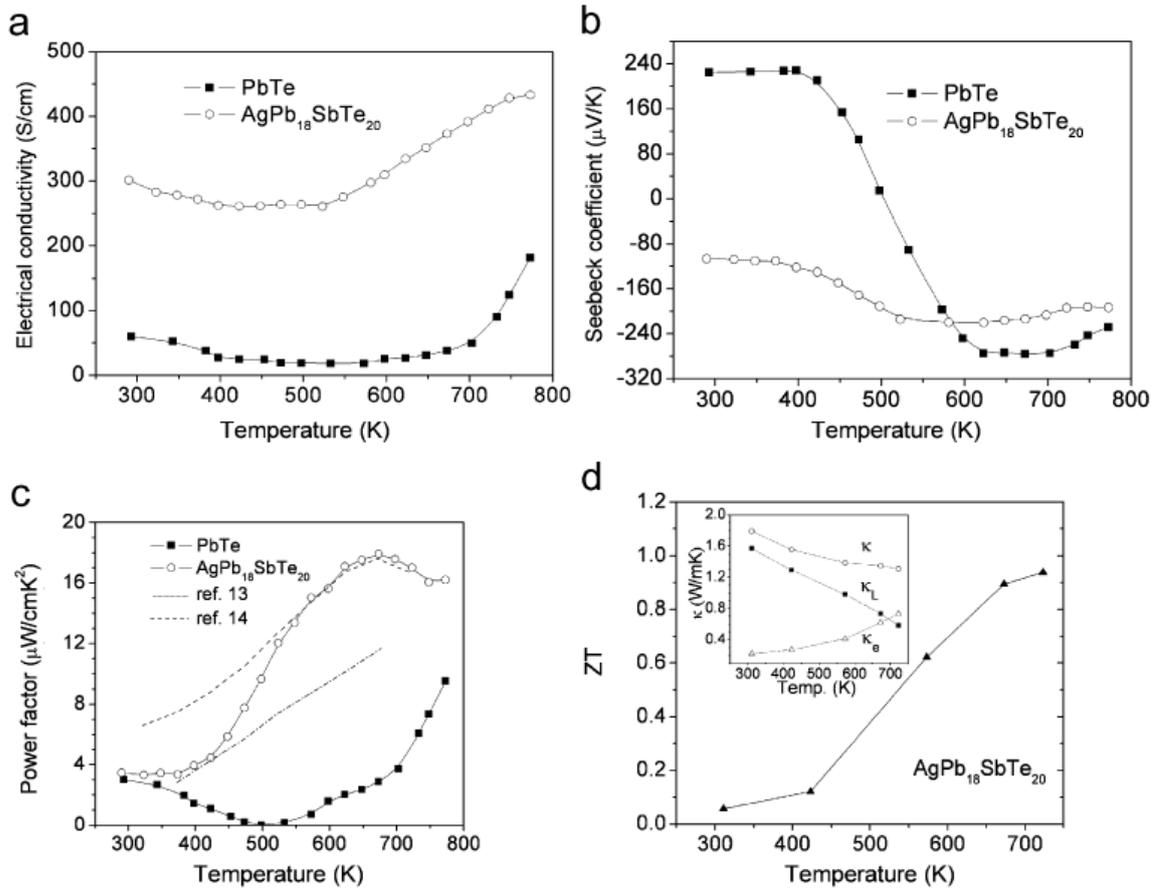


ภาพที่ 2.12 ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับฟังก์ชันอุณหภูมิของ $\text{Pb}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$



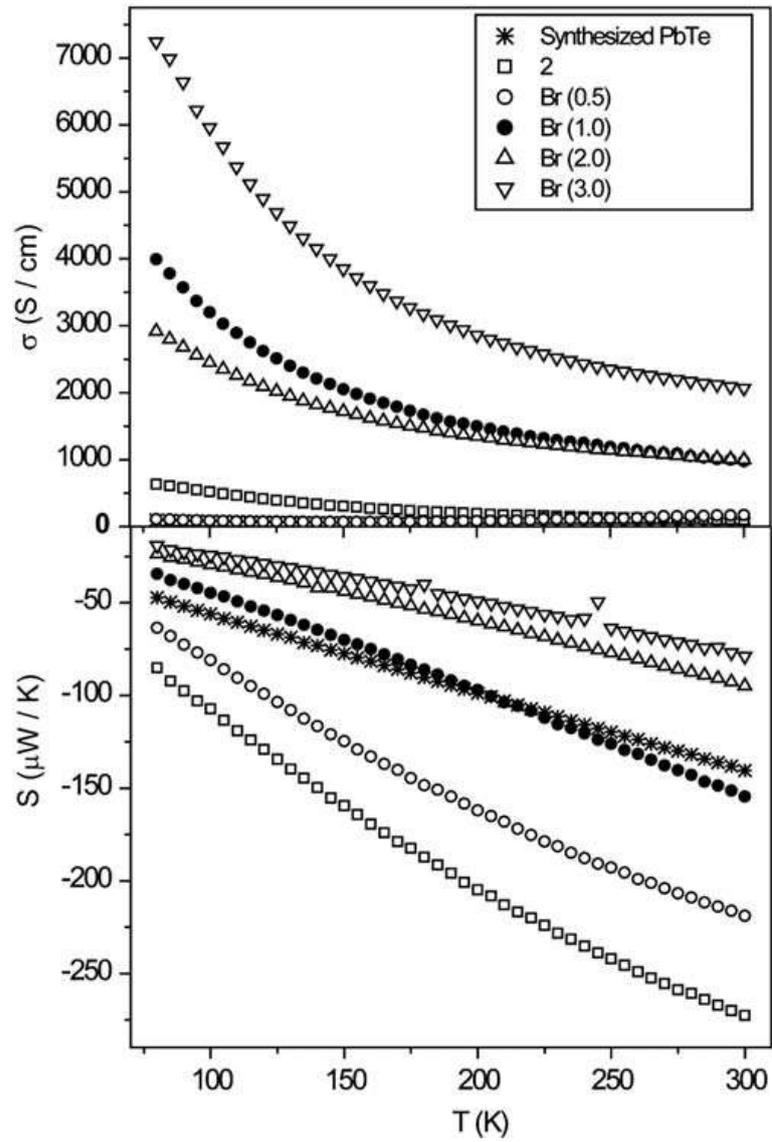
ภาพที่ 2.13 ความสัมพันธ์ระหว่างฟิเจอร์ออฟเมริทกับฟังก์ชันอุณหภูมิของ $\text{Pb}_{0.55}\text{Te}_{0.45}$

H. Li et al. (2009) ได้รายงานการเจือปน Ag และ Sb ในสารเลดเทลลูไรด์ เพื่อให้ได้สารประกอบ $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ผงนาโนของสารเลดเทลลูไรด์ สังเคราะห์ด้วยวิธี hydrothermal เมาที่อุณหภูมิ 1173–1223 K ในสุญญากาศเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นลง ลักษณะเฉพาะของผงนาโนและก้อนตัวอย่างวิเคราะห์โดย XRD และ SEM วัดสมบัติการขนส่งทางไฟฟ้าของก้อนสารตัวอย่างในช่วงที่อุณหภูมิ 300-773 K พบว่า การเจือปน Ag และ Sb ในสารเลดเทลลูไรด์มีผลต่อผงนาโนและก้อนสารตัวอย่าง มีสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนขึ้น สารประกอบ $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ แสดงการนำไฟฟ้าแบบชนิด n ในช่วงที่อุณหภูมิที่วัด ส่วนก้อนสารตัวอย่างแสดงการนำไฟฟ้าแบบชนิด p ที่อุณหภูมิ 500K สารประกอบ $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ มีค่า ZT เป็น 0.94 ที่อุณหภูมิ 723 K แสดงดังภาพที่ 2.14

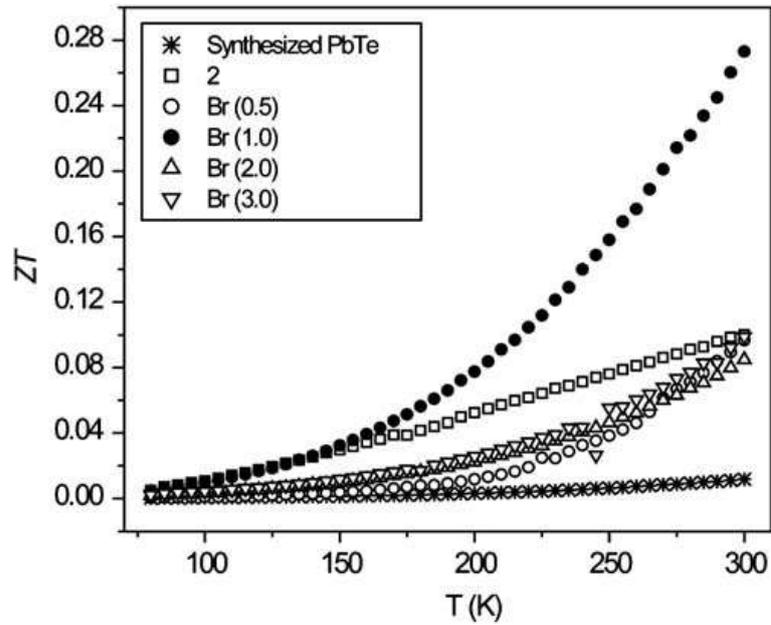


ภาพที่ 2.14 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (a) สภาพนำไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (c) เพาเวอร์แฟกเตอร์ และ (d) ZT ค่าและสภาพนำความร้อนเปรียบเทียบกับเอกสารอ้างอิง [13] A. Kosuga et al. และ [14] H. Wang et al. สำหรับสารตัวอย่างเลดเทลลูไรด์ และ LAST18

Yongkwan Dong et al. (2009) ได้รายงานการศึกษาสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนในกรณีไม่เจือปนและเจือปนสาร Br ในวัสดุเลดเทลลูไรด์เฟาพนักที่อุณหภูมิและความดันสูง พบว่า ทุกตัวอย่างแสดงพฤติกรรมแบบกึ่งตัวนำมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบ กรณีไม่เจือปนใช้ความดันระหว่าง 4.0-6.5 GPa กรณีเจือปนด้วย Br เข้มข้น 0.5, 1.0, 2.0, $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ที่ความดัน 4.0 GPa และอุณหภูมิ 1,045 °C การเจือปนเพิ่มขึ้นทำให้ค่าสัมบูรณ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้น สภาพนำความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้น และสภาพต้านทานมีค่าลดลง ความเข้มข้นในการเจือปน $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ การเคลื่อนไหวของพาหะ $1,165 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ได้ค่า ZT ประมาณ 0.27 ที่อุณหภูมิ 300 K แสดงดังภาพที่ 2.15

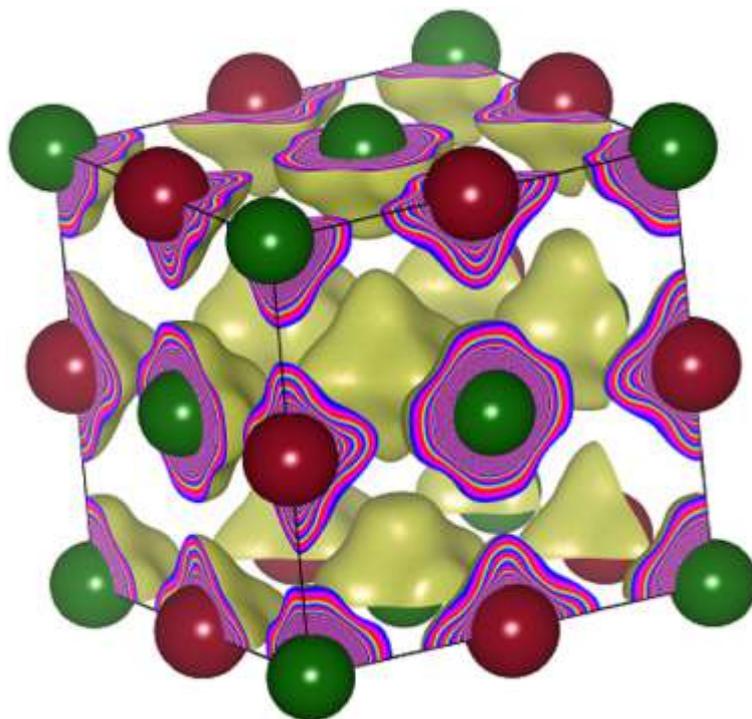


ภาพที่ 2.15 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคของเลดเทลลูไรด์ที่เผาผนึกภายใต้เงื่อนไข HPHT



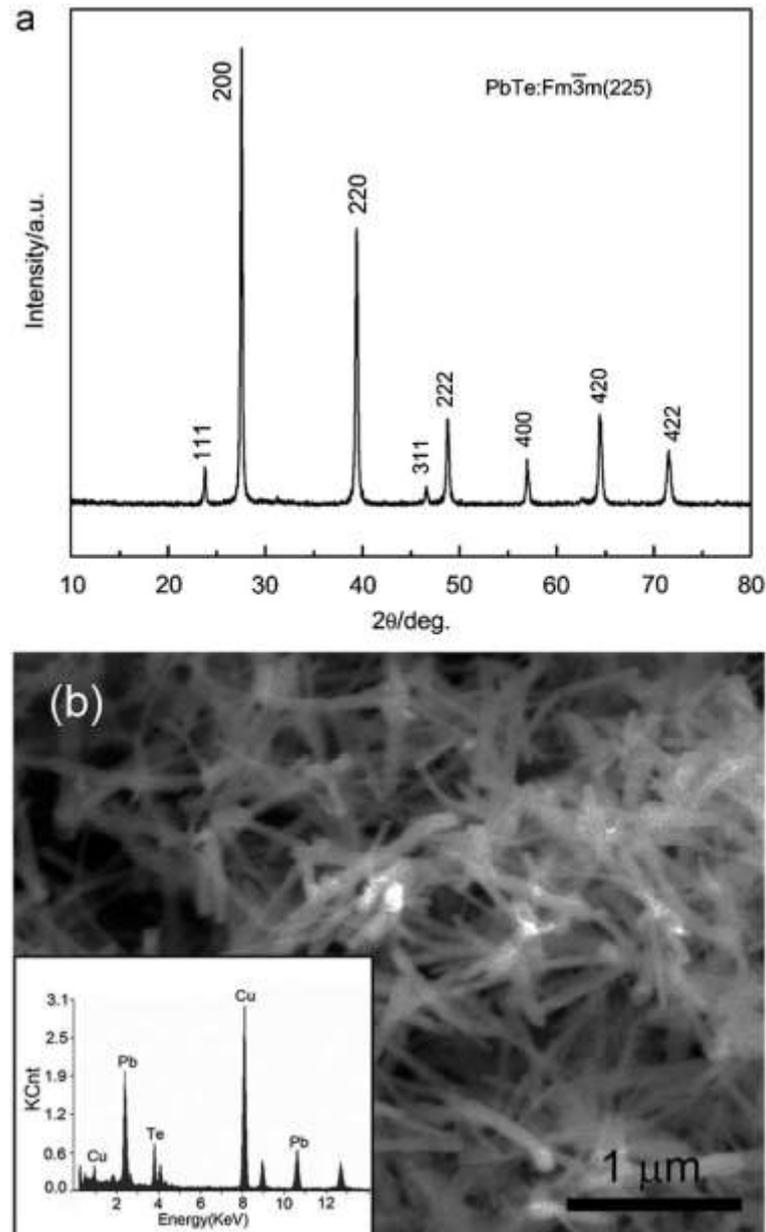
ภาพที่ 2.16 ค่า ZT ของเลดเทลลูไรด์ที่เผาขึ้นภายใต้สุญญากาศ

R. Saravanan et al. (2009) ได้รายงานการศึกษาการแจกแจงความหนาแน่นอิเล็กตรอน โครงสร้างผลึก และการศึกษาสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนที่อุณหภูมิสูงของวัสดุเลดเทลลูไรด์ 1, 2 และ 3 มิติ แสดงดังภาพที่ 2.17 และการสันเนื่องมาจากความร้อน การหาพันธะระหว่างอะตอมใช้วิธี maximum entropy method (MEM) และ การกระจายความยาวพันธะวิเคราะห์ด้วย pair distribution function (PDF) ทั้งภาพและจำนวนของความหนาแน่นอิเล็กตรอน และ PDF ศึกษาพันธะไอออนิกและโควาเลนต์ของวัสดุเลดเทลลูไรด์



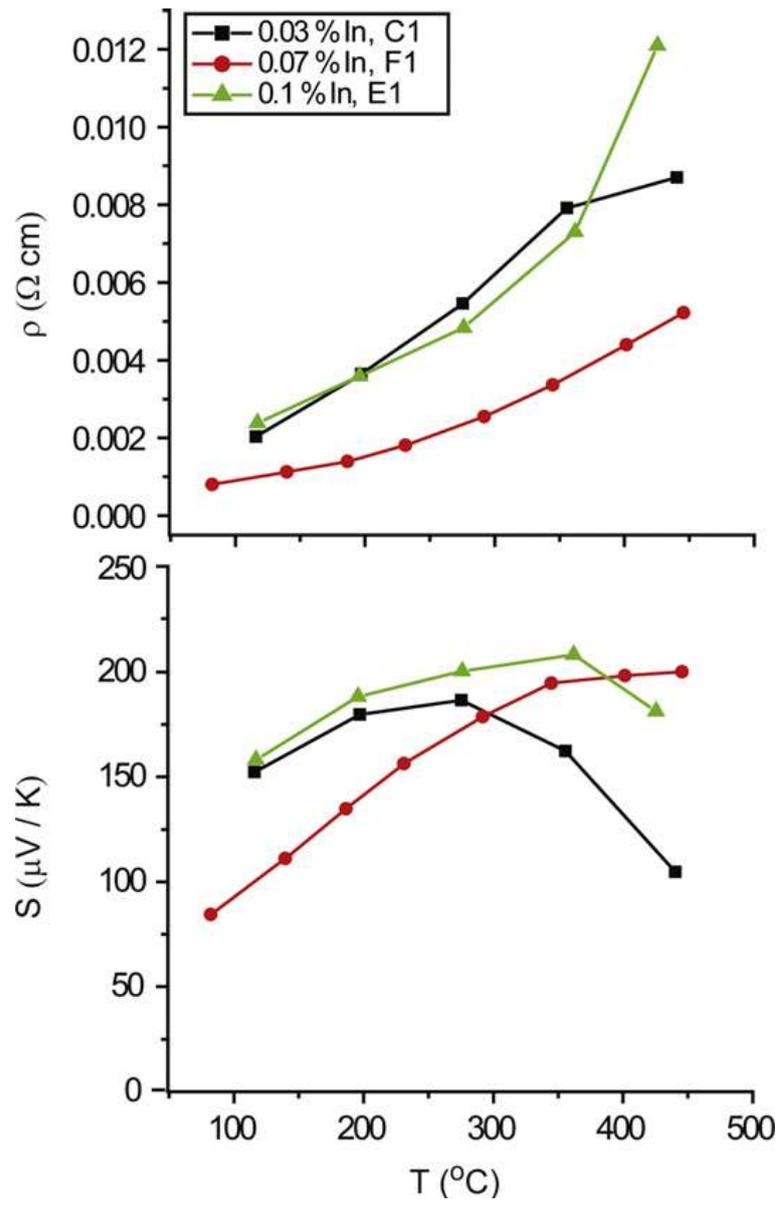
ภาพที่ 2.17 ความหนาแน่นอิเล็กตรอนสามมิติของหน่วยเซลล์เลดเทลลูไรด์

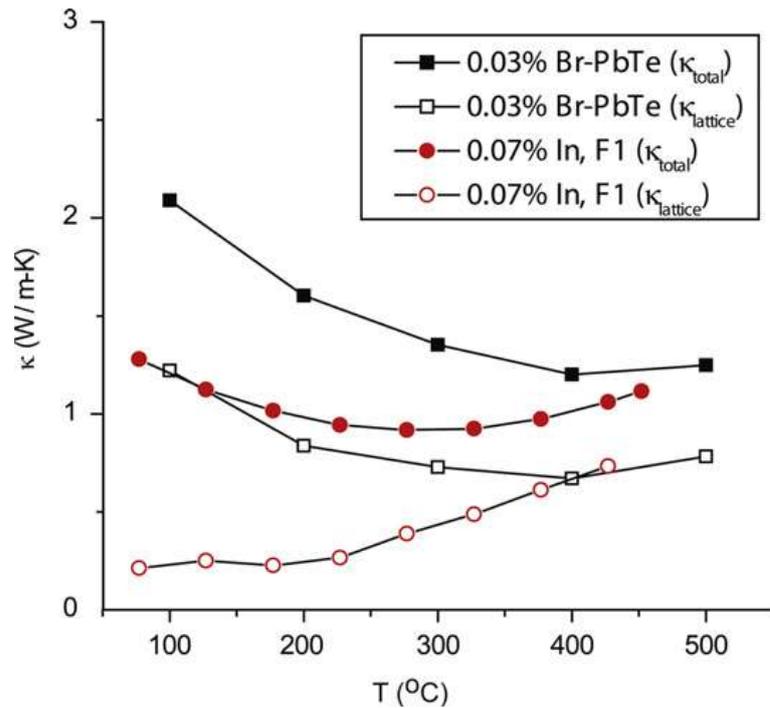
Xi Chen et al. (2009) ได้รายงานการศึกษาผลึกเชิงผสมโครงสร้างนาโน 1 มิติ ของเลดเทลลูไรด์ เพื่อปรับปรุงสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนเปรียบเทียบกับผลึกเชิงเดี่ยวทั้งผิวเรียบและผิวไม่เรียบ ซึ่งผลึกเชิงผสมโครงสร้างนาโนของเลดเทลลูไรด์สังเคราะห์ด้วยวิธี simple alkaline reducing chemical route การวิเคราะห์โครงสร้างระดับจุลภาคของแท่งนาโนมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 50-200 nm ยาว 1 mm และประกอบด้วยอนุภาคนาโนของเลดเทลลูไรด์ขนาดประมาณ 30–50 nm แสดงดังภาพที่ 2.18 กลไกการเป็นแท่งนาโนของเลดเทลลูไรด์อธิบายโดยรูปแบบของเทลลูเลียมตามกระบวนการทดลองที่ขึ้นกับเวลา



ภาพที่ 2.18 (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงเลดเทลลูไรด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี alkaline reducing chemical route ที่อุณหภูมิ $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 48 ชั่วโมง และ (b) ภาพ FESEM แห่งนาโนของเลดเทลลูไรด์พร้อมด้วยองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นรูปแบบของ EDX

Yongkwan Dong et al. (2010) ได้รายงานการศึกษาสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนของ $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ และเผาผนึกที่ความดันและอุณหภูมิสูงประมาณ 4.0 GPa และ 800 หรือ $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ พบว่า ทุกตัวอย่างแสดงพฤติกรรมกึ่งตัวนำชนิด p มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก เพาเวอร์แฟกเตอร์ในการเจือปนมีค่าสูงสุดเป็น $13.5\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2\text{K}$ ที่อุณหภูมิ $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ค่า Z เท่ากับ $1.43 \times 10^{-3}/\text{K}$ แสดงดังภาพที่ 2.19





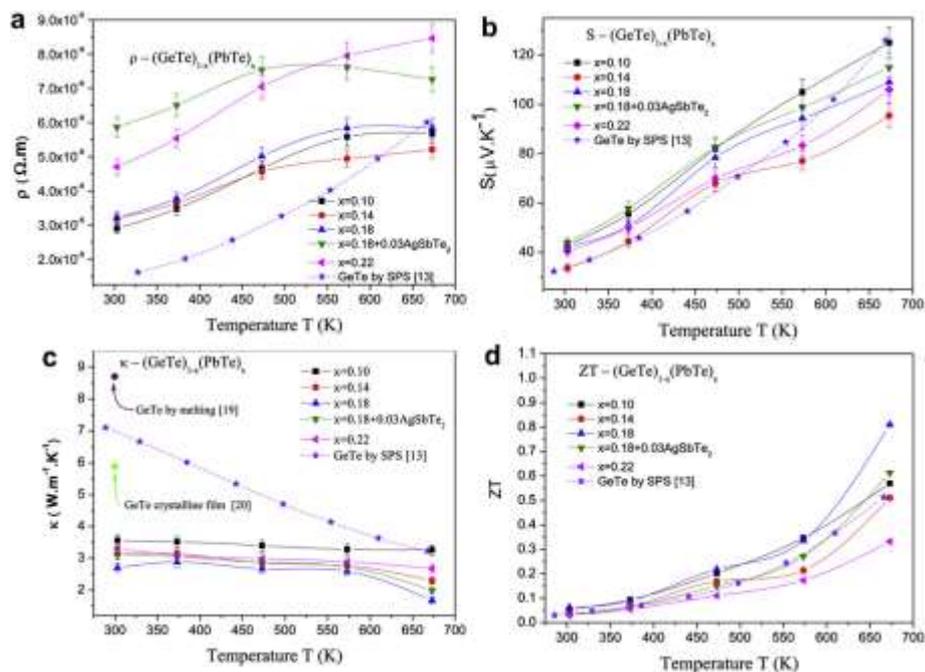
ภาพที่ 2.19 สภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำความร้อนแลตทิซของ $Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te$ เผาผนึกที่อุณหภูมิ $900^{\circ}C$ และเปิดทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ $400^{\circ}C$ เป็นเวลา 10 วัน

Jennifer E. Ni et al. (2010) ได้รายงานวัสดุสองเฟส คือ $PbTe-PbS$ ซึ่ง PbS คือ เฟส โครงสร้างนาโนเป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรง ความแข็งแรงแบบวิกเกอร์ Young's modulus, shear modulus และ Poisson's (ν) ของ $Pb_{0.95}Sn_{0.05}Te-PbS$ 8% วัดด้วยเครื่อง Resonant Ultrasound Spectroscopy (RUS) แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 Young's modulus, shear modulus และ Poisson's ratio ตัวอย่างพหุผลึกของ PbTe-PbS ($\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$ -8% PbS) เปรียบเทียบกับตัวอย่างพหุผลึกไม่ได้เจือปน และผลึกเชิงเดี่ยวที่อุณหภูมิห้องวัดเครื่อง RUS

Specimen label	Fabrication Technique	Crystallinity	Density (g/cm^3)	Porosity	E (GPa)	G (GPa)	ν
NW-In-A	Cast	PC	8.08	0.01	47.9	19.15	0.250
NW-In-C	Cast	PC	8.00	0.02	47.6	19.15	0.244
MSU-In#7	Cast	PC	7.85	0.04	47.6	19.17	0.242
MSUHP-53#A	Hot pressed	PC	7.75	0.05	52.1	20.94	0.243
MSUHP-54#1	Hot pressed	PC	7.91	0.03	54.0	21.84	0.236

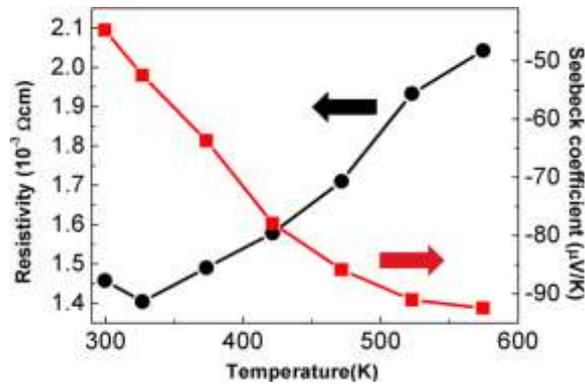
S.P. Li et al. (2011) ได้รายงานการเตรียมโลหะผสมของ $\text{Ge}-(\text{GeTe})_{1-x}(\text{PbTe})_x$ $x=0.10, 0.14, 0.18$ และ 0.22 ด้วยเทคนิค induction melting, ball milling และ spark plasma sintering พบว่า สมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนของตัวอย่างแสดงดังภาพที่ 2.20 ซึ่งตัวอย่าง $(\text{GeTe})_{0.82}(\text{PbTe})_{0.18}$ มีค่า ZT มากที่สุดเท่ากับ 0.81 ที่อุณหภูมิ 673 K



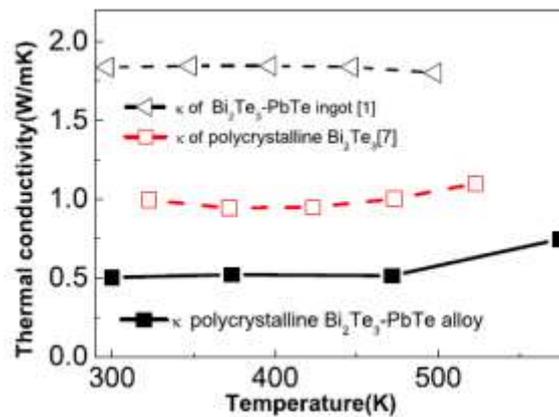
ภาพที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับ (a) สภาพต้านทานไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค (c) สภาพนำความร้อน (d) ZT ของตัวอย่าง $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{PbTe})_x$ เมื่อ $x = 0.10, 0.14, 0.18$ และ 0.22

O-Jong Kwon et al. (2011) ได้รายงานการศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคและสมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนของพหุผลึกโลหะผสมของ Bi_2Te_3 -PbTe ที่เตรียมด้วยวิธี spark plasma sintering พหุผลึกโลหะผสมประกอบด้วย Bi และ Pb ปริมาณมาก มีขนาดผลึกในระดับนาโนวิเคราะห์ด้วย TEM

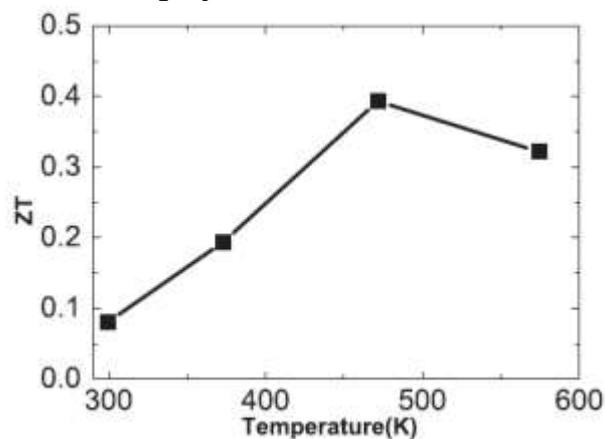
และ EDS มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์มากที่สุดเท่ากับ $4.30 \times 10^4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และค่า ZT เท่ากับ 0.39 มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำที่สุดเท่ากับ 0.5 W/mK ที่อุณหภูมิ 473 K แสดงดังภาพที่ 2.16 ความสัมพันธ์สภาพนำความร้อนที่ต่ำพหุผลึกโลหะผสมของ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ มาจากการเพิ่มขึ้นของ grain boundary และการเพิ่มปริมาณ Bi และ Pb แสดงดังภาพที่ 2.21



ภาพที่ 2.21 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคพหุผลึกโลหะผสมของ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ เตรียมด้วยวิธี spark plasma sintering

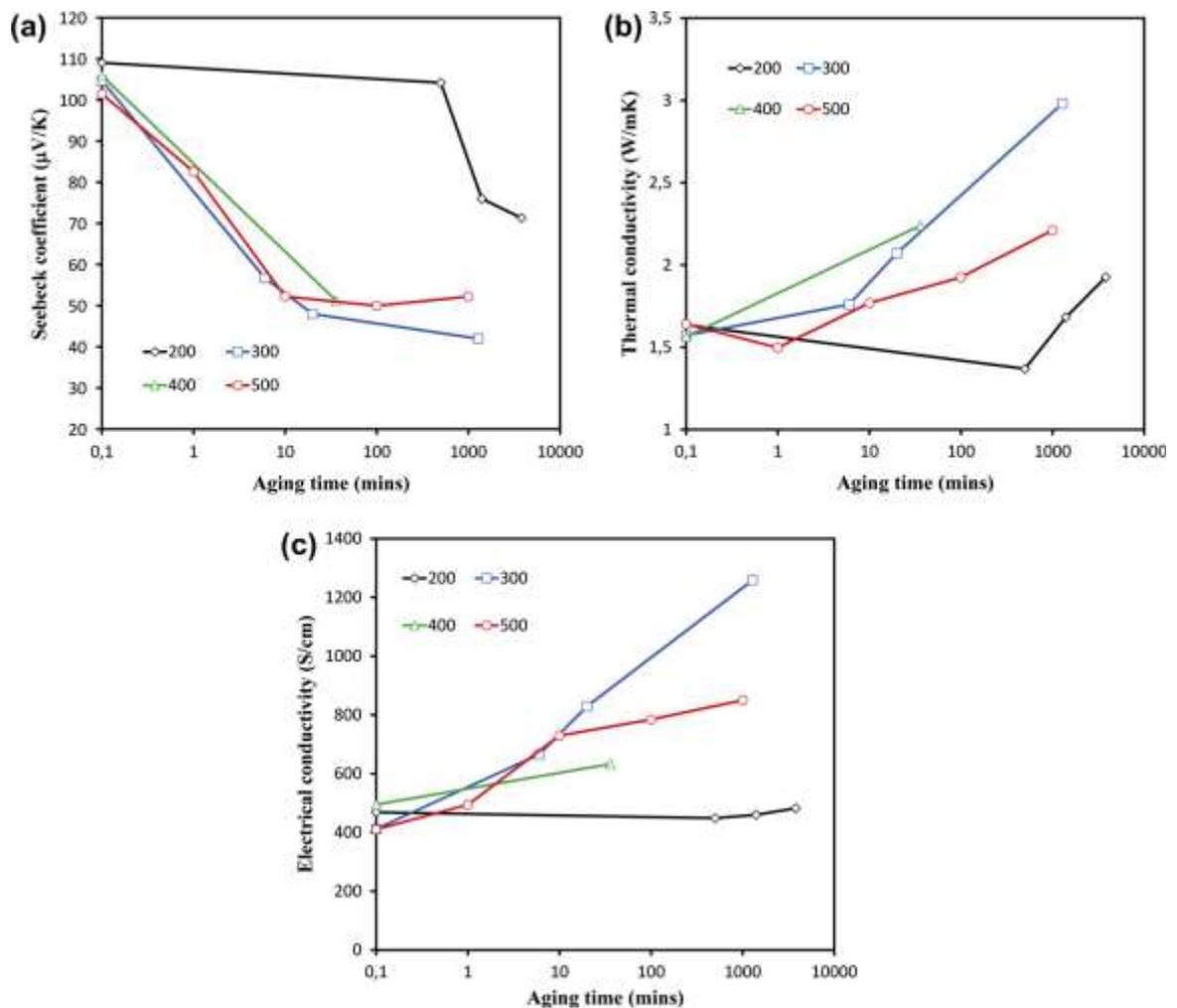


ภาพที่ 2.22 การเปรียบเทียบสภาพนำความร้อนพหุผลึกของ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ พหุผลึกของ Bi_2Te_3 และก้อนโลหะของ $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$



ภาพที่ 2.23 ความสัมพันธ์อุณหภูมิกับ ZT ของพหุผลึกโลหะผสม $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe}$ ที่เตรียมด้วยวิธี spark plasma sintering

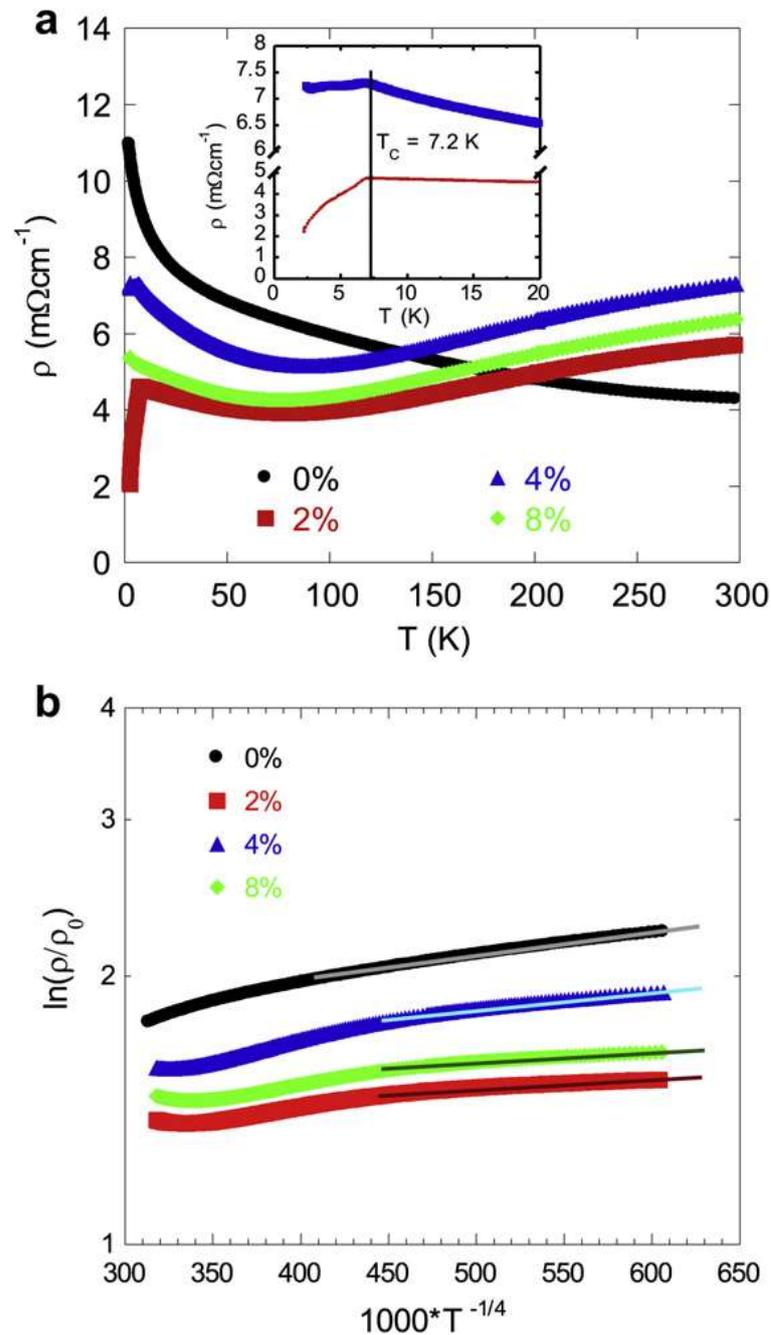
S. Gorsse et al. (2011) ได้รายงานการศึกษาผลกระทบของโครงสร้างนาโนของโลหะผสมของ $\text{Pb}_{0.36}\text{Ge}_{0.64}\text{Te}$ ที่มีผลต่อสภาพทางไฟฟ้า สภาพนำความร้อน สัมประสิทธิ์ซีเบค และ ZT พบว่า โครงสร้างนาโนในรูปแบบของ PbTe/GeTe ทำให้สมบัติผันไฟฟ้าจากความร้อนดีขึ้นแสดงดังภาพที่ 2.24



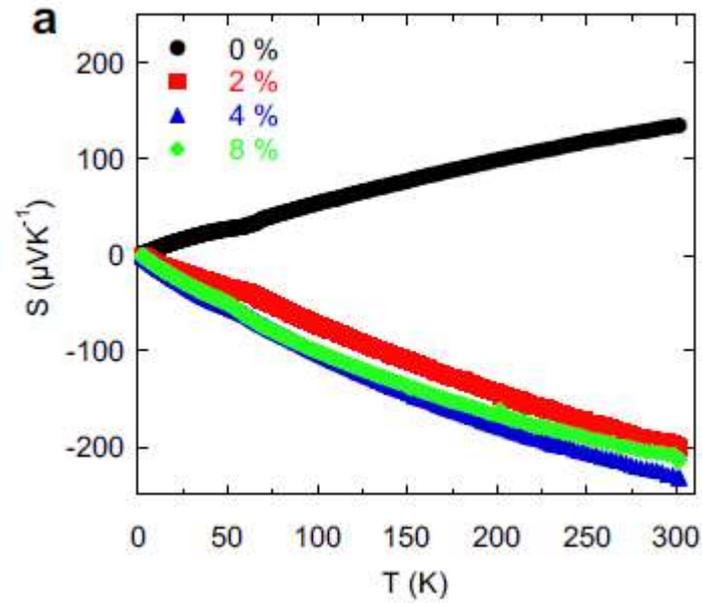
ภาพที่ 2.24 (a) สัมประสิทธิ์ซีเบค (b) สภาพนำความร้อน และ (c) สภาพนำไฟฟ้าของโลหะผสม $\text{Pb}_{0.36}\text{Ge}_{0.64}\text{Te}$ กับ เวลา และอุณหภูมิที่แตกต่างกัน

C. Chubilleau et al. (2012) ได้รายงานวิธีการสังเคราะห์วัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนเชิงซ้อนของ PbTe-CoSb_3 จากอนุภาคนาโนเลดเทลลูไรด์ (เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 nm) ผงอนุภาคไมโคร Skutterudite CoSb_3 ด้วยวิธีการทำให้แตกออกด้วยเลเซอร์ในน้ำแล้วขึ้นรูปด้วยวิธี spark plasma sintering ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง SEM และ XRD พบว่า

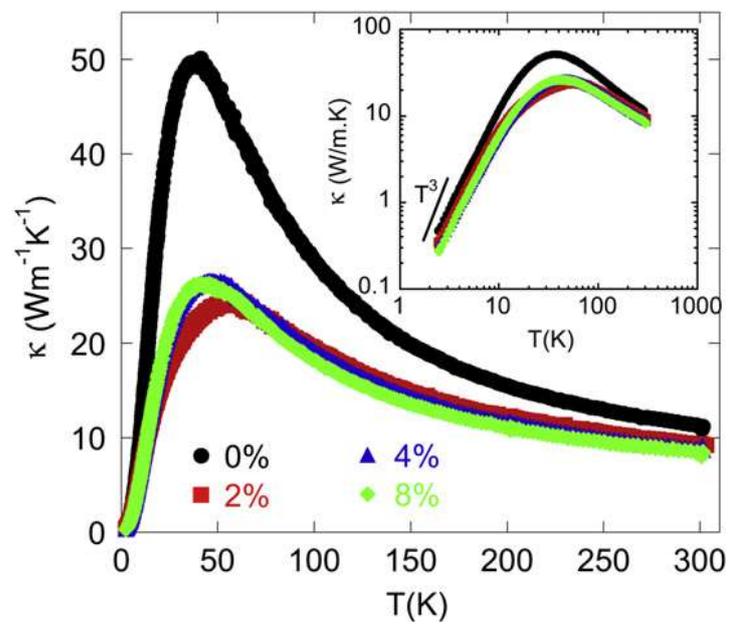
โครงสร้างจุลภาพเป็นแบบเชิงซ้อน อนุภาคของเลดเทลลูไรด์จับกันเป็นก้อนมี CoSb_3 เป็นเกรน สมบัติการขนส่ง เช่น สภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค สัมประสิทธิ์ฮอลล์ และสภาพนำความร้อนของวัสดุเชิงซ้อนวัดในช่วงอุณหภูมิ 2-300 K และเปรียบเทียบกับอ้างอิงของวัสดุ CoSb_3 เมื่อแทนที่ Sb ด้วย Te ทำให้เปลี่ยนสภาพการนำไฟฟ้าเป็นชนิด n และมีสภาพนำความร้อนลดลง แสดงดังภาพที่ 2.25



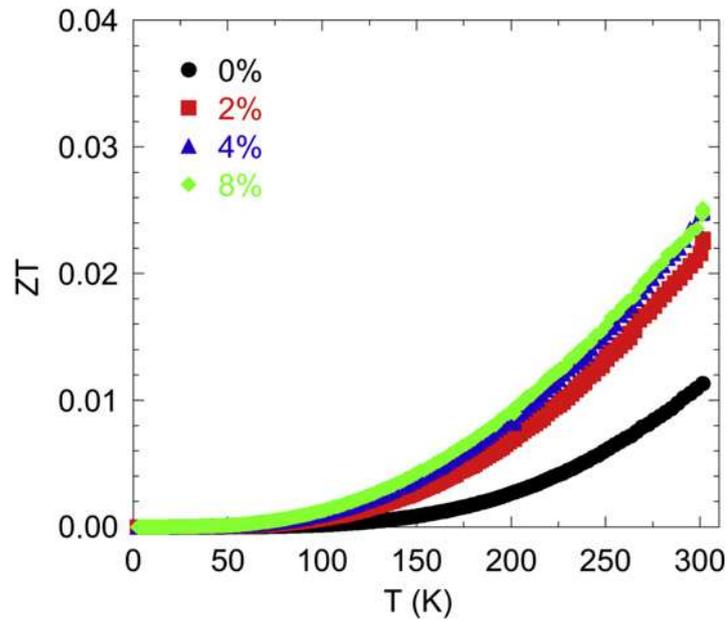
ภาพที่ 2.25 ความสัมพันธ์ของ T (a) และ $T^{-1/4}$ (b) อุณหภูมิกับสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุเชิงซ้อนของ PbTe-CoSb_3 ต่ำกว่า 75 K สามารถปรับได้ด้วยกฎของ Mott's ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 7.2 K สภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง



ภาพที่ 2.26 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสัมประสิทธิ์ซีเบค

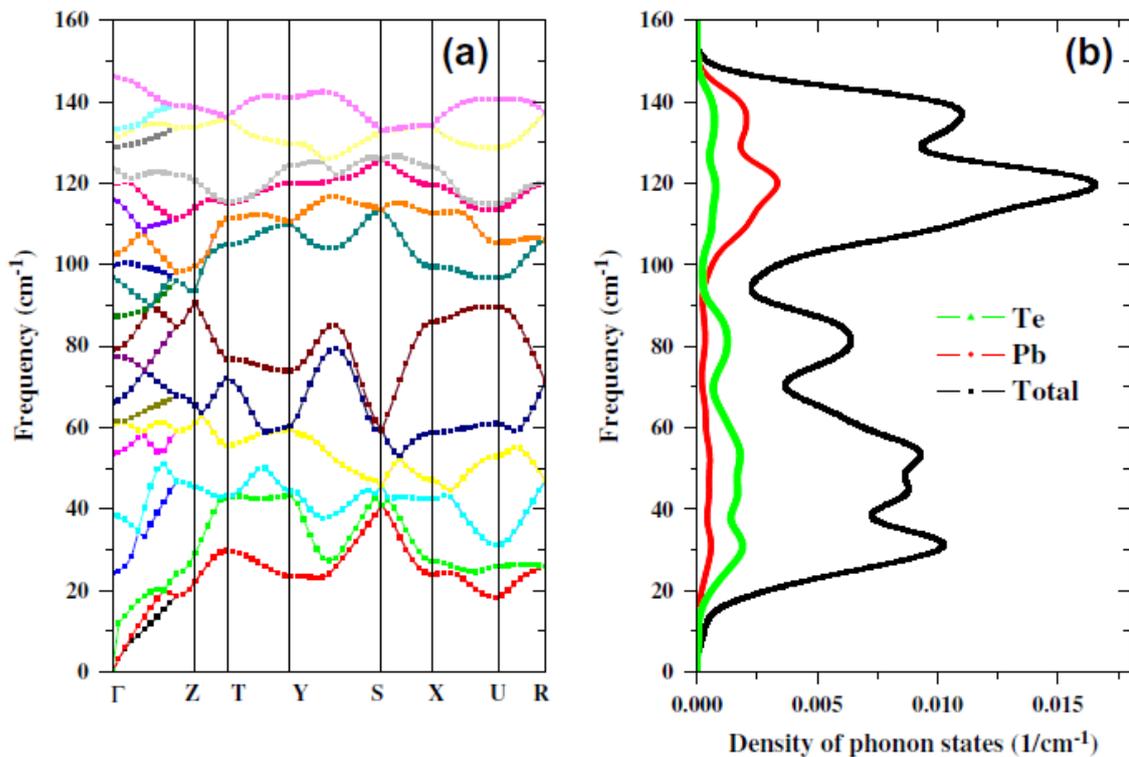


ภาพที่ 2.27 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสภาพนำความร้อนทั้งหมดของวัสดุเชิงซ้อน PbTe-CoSb_3

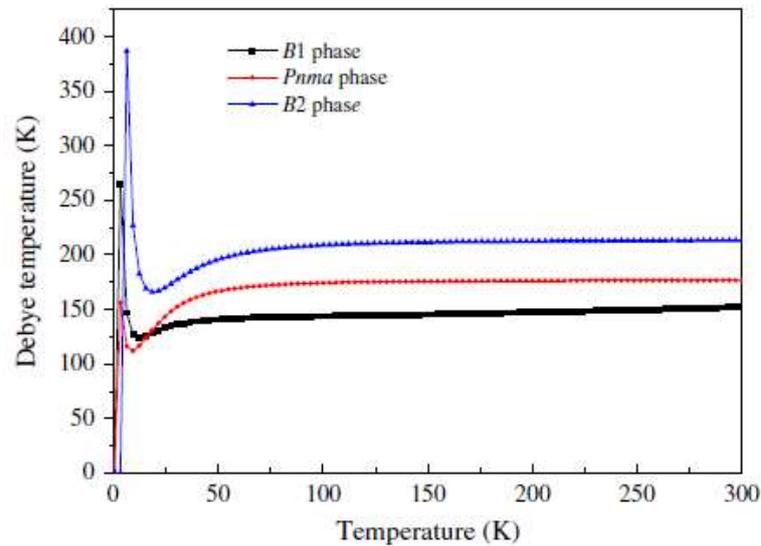


ภาพที่ 2.28 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ ZT ของวัสดุเชิงซ้อน PbTe-CoSb_3

Fanjie Kong et al. (2012) ได้รายงานการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ พลศาสตร์แลตทิซ และอุณหพลศาสตร์พอลิเมอร์ฟของเลดเทลลูไรด์ (เฟส B1, Pnma และ B2) ค่าแลตทิซที่ได้จากการคำนวณสอดคล้องกับการทดลอง เฟส B1 และ Pnma เป็นสารกึ่งตัวนำมีช่องว่างพลังงานเป็น 0.866 eV และ 0.331 eV ส่วนเฟส B2 เป็นโลหะ และรายงานพลศาสตร์แลตทิซเกี่ยวกับกราฟการกระจายโฟนอน ความหนาแน่นสถานะโฟนอนและสมบัติพลศาสตร์ความร้อน ผลการคำนวณพลศาสตร์ความร้อน เช่น เอนโทรปี พลังงานอิสระ เอนโทรปี ความจุความร้อน และอุณหภูมิเดอบายในช่วง 0–300 K สอดคล้องกับการทดลองแสดงดังภาพที่ 2.29

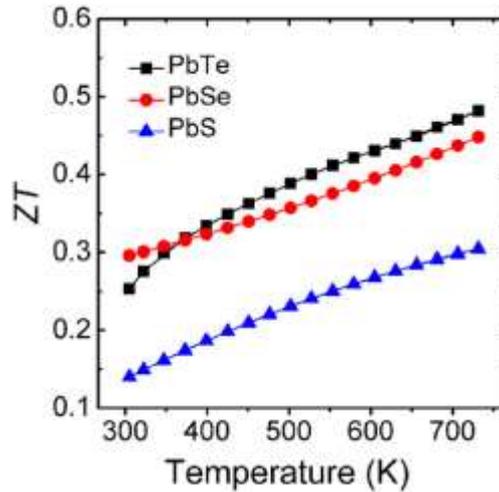


ภาพที่ 2.29 (a) ความหนาแน่นสถานะทั้งหมดของพอลิเมอร์ฟ (b) ความหนาแน่นบางส่วนของ Pb ของสถานะของพอลิเมอร์ฟ PbTe (c) ความหนาแน่นบางส่วนของ Te ของสถานะของพอลิเมอร์ฟ



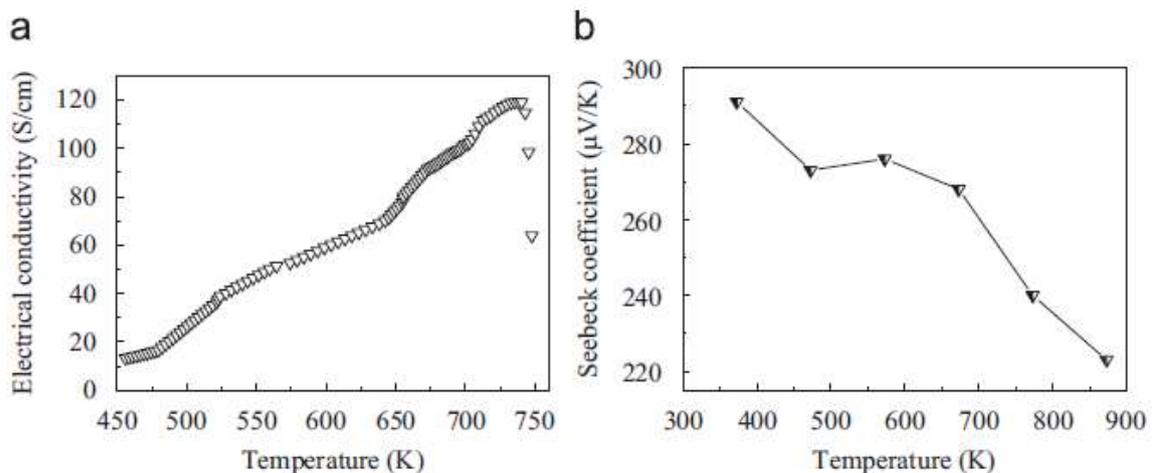
ภาพที่ 2.30 อุณหภูมิเดอเบรยของสถานะของพอลิเมอร์ฟ PbTe

Yan-Ling Pei et al. (2012) ได้รายงานการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนของเลดเทลลูไรด์ เลดเซลเลไนต์ และ เลดซัลไฟ กับความพิเศษของแลตทิซและสภาพนำความร้อนสองขั้ว สภาพต้านทานไฟฟ้า และสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงพฤติกรรมการขนส่งแบบ intrinsic excitation หาได้โดยช่องว่างพลังงาน เพาเวอร์แฟกเตอร์ของเลดเทลลูไรด์ เลดเซลเลไนต์ และ เลดซัลไฟล์ ที่อุณหภูมิห้องได้ $12 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, $14 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ และ $16 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ตามลำดับ สารเลดเทลลูไรด์มีสภาพนำความร้อนรวมต่ำ ส่วนสารเลดซัลไฟมีสภาพนำความร้อนรวมสูงซึ่งสภาพนำความร้อนขั้วคู่ขึ้นอยู่กับสัดส่วนที่พอเหมาะของช่องว่างพลังงานของเลดเทลลูไรด์ เลดเซลเลไนต์ และ เลดซัลไฟ ประมาณ 2.2%, 3.1% และ 1.1% การศึกษานี้มีความเป็นไปได้ที่จะเพิ่มค่า ZT ด้วยการยับยั้งสภาพนำความร้อนขั้วคู่โดยการปรับช่องว่างพลังงานแสดงดังภาพที่ 2.31



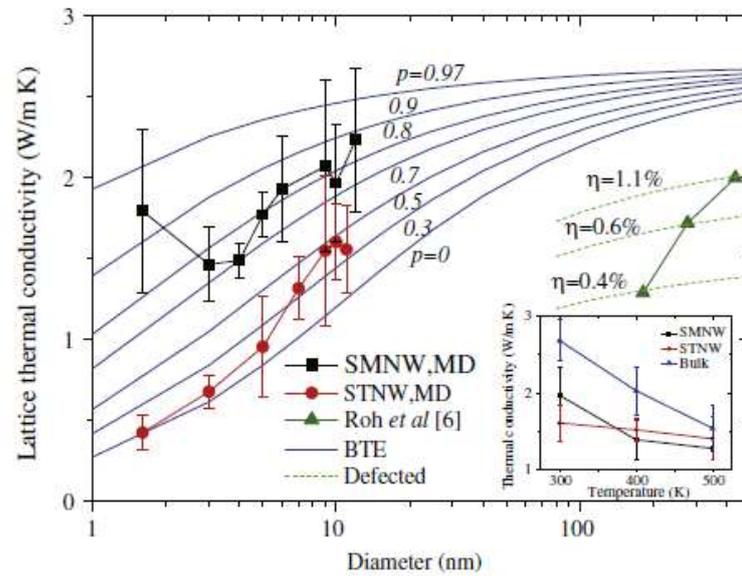
ภาพที่ 2.31 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ ZT ของวัสดุเลดเทลลูไรด์ เลดเซลเลไนด์ และ เลดซัลไฟ

Nan Zhou et al. (2012) ได้รายงานการสังเคราะห์ผลึกเหมือนดอกไม้ 3 มิติ ของเลดเทลลูไรด์ด้วยวิธีไฮโดเทอร์มัลใช้สารตั้งต้น $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ Na_2TeO_3 แล้วศึกษาลักษณะเฉพาะด้วย TEM และ XRD พบว่า ผลึกเหมือนดอกไม้ 3 มิติ ของเลดเทลลูไรด์ประกอบด้วยนิวเคลียสกับแปดขา ความเป็นไปได้ของกลไกการปลูกอยู่บนพื้นฐานของการคำนวณพลังงานพื้นผิวของเลดเทลลูไรด์และสังเกตด้วย SEM ยิ่งกว่านั้นความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับการขนส่งความร้อนของตัวอย่างผลึกเหมือนดอกไม้ 3 มิติ ของเลดเทลลูไรด์ที่อุณหภูมิ 740 K หาค่าเฉลี่ยเทอร์โมเพาเวอร์ได้ 120 S cm^{-1} และสภาพนำไฟฟ้ามีค่า $220 \mu\text{V K}^{-1}$



ภาพที่ 2.32 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับ (a) สภาพนำไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์ซีเบคของเลดเทลลูไรด์

Bo Qiu et al. (2012) ได้รายงานการใช้วิธีพลศาสตร์โมเลกุลจำลองและทำนายสภาพนำความร้อนแลตทิซของก๊อนและเส้นนาโนเลดเทลลูไรด์ในช่วงอุณหภูมิ 300–800 K พบว่า ได้ค่าสอดคล้องกับการทดลองอย่างดียิ่ง แสดงดังภาพที่ 2.33



ภาพที่ 2.33 สภาพนำความร้อนแลตทิซของ SMNWs และ STNWs กับฟังก์ชันของเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 nm จากการจำลอง MD กับ BTE เปรียบเทียบกับการทดลอง [6] J.W. Roh et al. (2012) ในช่วงอุณหภูมิ 300–500 K