

การคำนวณและการวัดสมบัติเทอร์มoelectricของสารระบบ BSCCO

Thermoelectric properties of BSCCO system from calculations and determinations

ประดิษฐ์ วิชัย¹
ทศวรรษ สีตะวัน²

บทคัดย่อ

โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารระบบ BSCCO คำนวณด้วยวิธี DV-X α บนพื้นฐานโปรแกรม FORTRAN และ MATHEMATICA โดยการสร้างแบบจำลองกลุ่มเป็น $\text{Bi}_8\text{Sr}_8\text{CuO}_{14}$, $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_8\text{CaO}_{18}$ และ $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_9\text{Ca}_2\text{O}_{22}$ ซึ่งแทนด้วย Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 ตามลำดับ การคำนวณประกอบด้วยแบบจำลองกลุ่ม ระดับพลังงาน ความหนาแน่นสถานะ และคอนทัวร์แมป โดยทำการสังเคราะห์วัสดุฐานของ Bi-Sr-Ca-Cu-O ด้วยวิธีการหลอม แล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ด้วยเครื่อง ZEM-1 การวัดสภาพดูดซับความร้อน (D) ด้วยวิธีเลเซอร์แฟลช ผลการวิจัยพบว่าแบบจำลองกลุ่มมีความสมมาตรที่ระดับ 7 (D_{2h}) และเวกเตอร์เฉพาะเป็น ag, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}, au, b_{1u}, b_{2u} และ b_{3u} มีช่องว่างพลังงานของแบบจำลองกลุ่ม Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 เป็น 0.962, 1.10 และ 2.06 eV ผลการสังเคราะห์ของ BSCCO เป็นวัสดุฐานทั้ง 3 เฟส คือ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) และ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) ซึ่งยืนยันจากผลการวิเคราะห์ XRD ผลการวัดสมบัติเทอร์มoelectric ของสารระบบ BSCCO มีค่าค่อนข้างต่ำ

คำสำคัญ: สมบัติเทอร์มoelectric, วิธี DV-X α , สารระบบ BSCCO

Abstract

Electronic structure of BSCCO system was calculated by DV-X α method based on FORTRAN and MATHEMATICA programs. The $\text{Bi}_8\text{Sr}_8\text{CuO}_{14}$, $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_8\text{CaO}_{18}$ and $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_9\text{Ca}_2\text{O}_{22}$ cluster models were designed for Bi-2201, Bi-2212 and Bi-2223, respectively. The calculation consisted of energy level, density of state and contour map. The amorphous of Bi-Sr-Ca-Cu-O was synthesized by melt quenched method. Crystallography was synthesized by X-ray diffractometer (XRD). Electrical resistivity (ρ) and Seebeck coefficient (S) were measured by ZEM-1. Thermal diffusivity (D) was measured by laser flash method. The results showed that cluster models were symmetry at 7 (D_{2h}) level. Eigenvectors were ag, b_{1g}, b_{2g}, b_{3g}, au, b_{1u}, b_{2u} and b_{3u}. The energy gap of Bi-2201, Bi-2212 and Bi-2223 cluster models were 0.962, 1.10 and 2.06 eV, respectively. The synthesized BSCCO contained 3 phases, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201),

¹ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเลย

²ผู้ช่วยศาสตราจารย์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223). This was confirmed by XRD results. The BSCCO system showed low thermoelectric properties.

Keywords: thermoelectric properties, DV-X α method, BSCCO system

ความเป็นมาของปัญหา

การพัฒนาทางด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในการแสวงหาสารที่เหมาะสมนอกจากสารประกอบประเภทกึ่งตัวนำที่ถือว่าเป็น state-of-the-art เช่น Bi_2Te_3 , PbTe และ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ซึ่งไม่ได้มีการวิจัยและพัฒนาอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งในช่วง 10-15 ปีที่ผ่านมา กระแสของความต้องการแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาด ได้เป็นตัวกระตุ้นความสนใจจะลอกใหม่ต่อการวิจัยเพื่อหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสมบัติเทียบเคียงหรือดีกว่าสารดั้งเดิมเหล่านี้ซึ่งต้องอาศัยองค์ความรู้ทางด้านคณิตศาสตร์ช่วยวิจัยเชิงทฤษฎี คำนวณหาสมบัติ และความเป็นไปได้ของวัสดุที่นักฟิสิกส์คิดที่จะทำการทดลองหรือประดิษฐ์ขึ้นมา เพื่อให้การทดลองนั้นเกิดข้อผิดพลาดน้อยที่สุด และเกิดประโยชน์สูงสุดต่อมวลมนุษยชาติ

แนวทางสำหรับการค้นหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทใหม่คือการมุ่งหาวัสดุที่มีสมบัติเป็นผลึกสำหรับอิเล็กตรอนและเป็นฉนวนสำหรับโฟนอน (an electron crystal phonon glass materials) ซึ่งสรุปไว้โดย Slack (1995) ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีสมบัติคือนำไฟฟ้าได้ดี แต่นำความร้อนไม่ดี ซึ่งอธิบายสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกจากสมการ $ZT = S^2 T / \rho k$ เมื่อ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ρ คือสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) k คือสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature)

คุณสมบัติพิเศษเช่นนี้ไม่ปรากฏในสารทั่วไป แต่สามารถพบได้ในสารที่มีโครงสร้างผลึกซึ่งมีอะตอมขนาดใหญ่แทรกอยู่ในโครงข่ายนำไฟฟ้า ขณะที่โครงข่ายช่วยให้การนำไฟฟ้าเกิดขึ้นได้ อะตอมที่ถูกกักในโครงข่ายจะสั่นอยู่ภายในช่องว่างของโครงข่ายจะเป็นตัวกระเจิงโฟนอนนำความร้อน ส่งผลให้สภาพนำความร้อนโดยโครงร่างผลึกลดลงตัวอย่างของสารประกอบที่มีความเป็น electron crystal phonon glass ได้แก่ สารที่มีโครงสร้างแบบ filled-skutterudites ซึ่งค้นพบโดย Jeitschko and Braun (1997) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น $\text{AM}_4\text{Pn}_{12}$ โดย A คือ La, Ca, Sr, Th และ U และ M คือ Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir และ Pn คือ P, As และ Sb ในสารเหล่านี้ A เป็นจุดกระเจิงโฟนอน ขณะที่ M_4Pn_{12} จะเป็นโครงข่ายนำไฟฟ้า

สารประกอบออกไซด์หลายชนิดมีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ในปี ค.ศ. 1997 Terasaki ค้นพบสารประกอบ NaCo_2O_4 ซึ่งเป็นผลึกเชิงเดี่ยวที่มีศักยภาพสูงในการพัฒนาเป็นเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิห้อง โดยมีค่า $S \sim 100 \mu\text{V/K}$ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า $\rho \sim 0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ ซึ่งเป็นสมบัติที่เทียบได้หรือดีกว่า Bi_2Te_3 ผลงานวิจัยล่าสุดในปี ค.ศ. 2001 ของ Terasaki et al. ได้พยายามศึกษาสารประกอบ $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ ซึ่งเป็นพหุผลึกได้สมบัติใกล้เคียงกับ NaCo_2O_4 งานวิจัยที่คล้ายกับกลุ่มของ Terasaki คือกลุ่มวิจัยของ Miyazaki (2000) ได้ศึกษาสารประกอบ $[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.34}]_{0.614} [\text{CoO}_2]$ ได้ค่า $S \sim 133 \mu\text{V/K}$, $\rho \sim 15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ และ $k \sim 9.8 \text{ mW/K}\cdot\text{cm}$

กลุ่มวิจัยของMiyazaki กำลังอยู่ในระหว่างพัฒนาการเตรียมสารกลุ่มนี้เป็นแบบฟิล์มบาง นอกจากนี้ยังสนใจวัสดุตัวนำยวดยิ่ง เช่นสารระบบBSCCO ซึ่งGupta et al. (1994),Tarascon et al.(1988)และKovaleva et al.(2004) ได้รายงานสมบัติของบิสมาท-สตรอนเทียม-แคลเซียม-คอปเปอร์-ออกไซด์ (Bismuth-Strontium-Calcium-Copper-Oxide, BSCCO) เป็นทั้งวัสดุตัวนำยวดยิ่งและวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งประกอบด้วย 3 เฟสคือ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 Michel et al. (1987), Maeda et al.(1988) และ Zandbergen et al.(1988)ได้รายงานค่าอุณหภูมิวิกฤต (critical temperature, T_c) ของวัสดุกลุ่มนี้ในรูปวัสดุแบบก้อน (bulk materials) มีค่าเท่ากับ 10 K, 85 K และ 110 K ตามลำดับ Kyakauer and Pickett (1988)และ Tarascon et al.(1988) ได้รายงานโครงสร้างผลึกของวัสดุ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 เป็นแบบสมมาตรเตตระโกนอล (tetragonal symmetry) มีแลตทิซพารามิเตอร์ (lattice parameter) $a = b = 3.814 \text{ \AA}$ และ c เพิ่มขึ้นตามเฟสของ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 เท่ากับ 24.6 Å, 30.6 Å และ 37.1 Å ตามลำดับมีการรายงานวิจัยสภาพนำยวดยวดของวัสดุ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 แต่ยังไม่มียางานวิจัยเกี่ยวกับสมบัติของสารตั้งต้นก่อนที่จะเป็นวัสดุตัวนำยวดยิ่งจากรายงานวิทยานิพนธ์ของ ทศวรรษ สีตะวัน (2541)แผ่นเหมือนแก้ว (glassy plates)ของวัสดุ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 สามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ๆ ด้วยวิธีการหลอมเหลวแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว(quench)ผู้วิจัยคิดว่าเป็นจุดสำคัญที่ถูกมองข้ามจึงมีความสำคัญอย่างยิ่งที่จะต้องทำการวิจัยให้รู้อย่างถ่องแท้เพื่อการประยุกต์ใช้งานด้านวัสดุอย่างมีประสิทธิภาพ

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อคำนวณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารระบบ BSCCO เกี่ยวกับโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ด้วยโปรแกรม FORTRAN และ MATHEMATICA พร้อมทั้งทำการเตรียมและวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารระบบBSCCO เพื่อหาตัวแปรสำคัญและตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก แล้วหาแนวทางในการเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป

วิธีการดำเนินการวิจัย

1. การคำนวณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารระบบ BSCCO ด้วยโปรแกรม FORTRAN และ MATHEMATICA ได้แก่ การออกแบบจำลองกลุ่มและสร้างไฟล์คำนวณการคำนวณแบบจำลองกลุ่ม และการวิเคราะห์ผลคำนวณแบบจำลองกลุ่ม

2. การสังเคราะห์สารระบบ BSCCO ด้วยวิธีการหลอมเหลวแล้วทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วโดยผสมสาร Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 และ Cu_2O ในอัตราส่วนมวลอะตอม $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{6+\delta}$ ($x = 1, 2$ และ 3) หรือ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223แล้วบดให้เป็นเนื้อเดียวกันและหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1200°C เวลา 30 นาที และทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็วโดยการกดทับด้วยแผ่นทองแดงสองแผ่นจะได้แผ่นเหมือนแก้วของสารระบบ BSCCO หลังจากนั้น นำมาบดให้ละเอียดและอัดขึ้นรูปเป็นแท่งเพื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD และวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

3. การวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ได้แก่ การวัดสัมประสิทธิ์เซเบคและสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง Electrical Resistivity–Thermopower รุ่น ZEM-1 ของบริษัท ULVAC และวัดการกระจายความร้อนด้วยเครื่อง Laser Flash Method Thermal–Constant รุ่น TC7000

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์

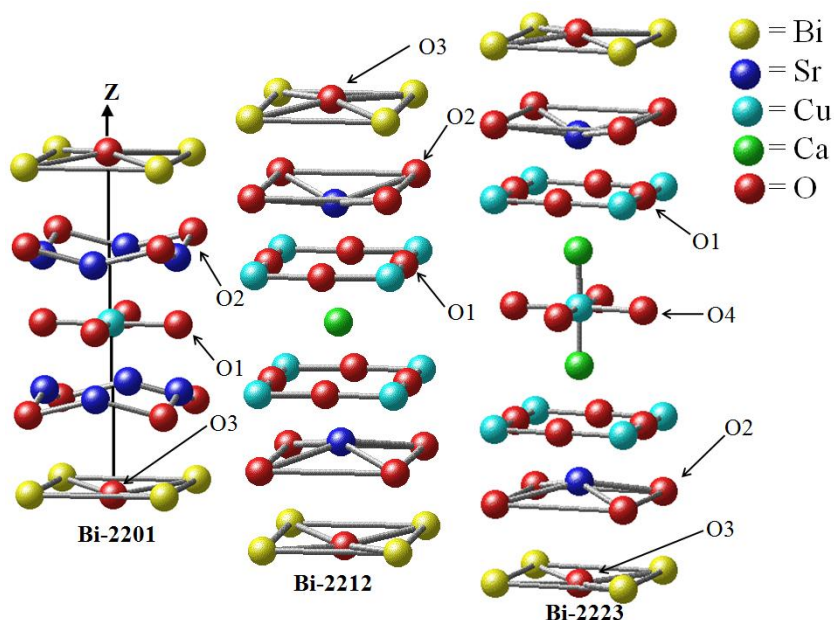
1.1 แบบจำลองกลุ่มของสารระบบ BSCCO

ออกแบบโดยใช้โปรแกรม DV-X α ได้แก่ $\text{Bi}_8\text{Sr}_8\text{CuO}_{14}$, $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_8\text{CaO}_{18}$ และ $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_9\text{Ca}_2\text{O}_{22}$ ซึ่งแทนด้วย Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 1 สารระบบ BSCCO มีความสมมาตรที่ระดับ 7 (D2h) เมื่อคำนวณความสมมาตรของแบบจำลองกลุ่มสำหรับเวกเตอร์เฉพาะของฟังก์ชันเฉพาะของอิเล็กตรอนได้เวกเตอร์เฉพาะเป็น ag, b1g, b2g, b3g, au, b1u, b2u และ b3u ซึ่งเป็นเวกเตอร์เฉพาะแกน z^2 , xy, xz, yz, xyz, z, y และ x ตามลำดับ

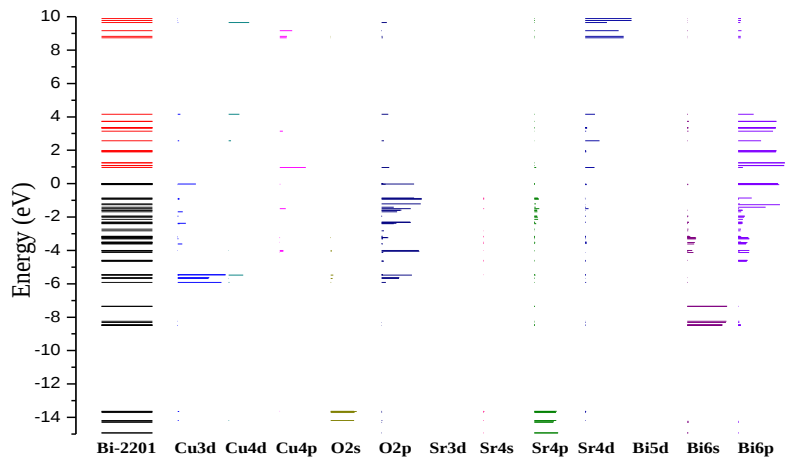
1.2 ระดับพลังงานของแบบจำลองกลุ่มของสารระบบ BSCCO ดังแสดงในภาพที่ 2 พบว่าแถบเวเลนซ์ (valence band, black) และแถบการนำ (conduction band, red) แบ่งชั้นกันที่ระดับแฟร์มี (Fermi level, 0 eV) จะเห็นได้ว่าระดับแฟร์มีคือขอบบนสุดของแถบเวเลนซ์หรือพลังงานสูงสุดของแถบ

เวเลนซ์ (E_v) และแถบการนำแรกจากระดับแฟร์มีคือพลังงานต่ำสุดของแถบการนำ (E_c) เมื่อขยายสเกลของระดับพลังงานขึ้นและดูจากไฟล์ 108kg ซึ่งสามารถวิเคราะห์ที่ช่องว่างพลังงานของแบบจำลองกลุ่ม Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 ได้เท่ากับ 0.962, 1.10 และ 2.06 eV ตามลำดับ โดย Bi-2212 สอดคล้องกับการคำนวณของ Hybertsen et al. (1988) คือ 1 eV

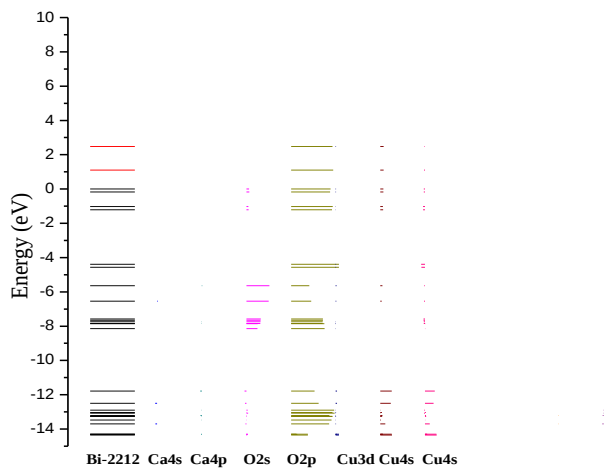
1.3 ความหนาแน่นสถานะของแบบจำลองกลุ่มของสารระบบ BSCCO ดังแสดงในภาพที่ 3 พบว่าแบบจำลองกลุ่ม Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 มีความหนาแน่นสถานะสูงสุดในระดับพลังงานที่ต่ำกว่า 0 นั่นคือมีความหนาแน่นสถานะเป็นลบหรือมีความหนาแน่นมากในแถบเวเลนซ์ ซึ่งเป็นความหนาแน่นของโฮล (hole) มากกว่าอิเล็กตรอน จึงแสดงสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพี โดยออร์บิทัลที่มีสถานะความหนาแน่นมากที่สุด คือ Cu3d และ O2p



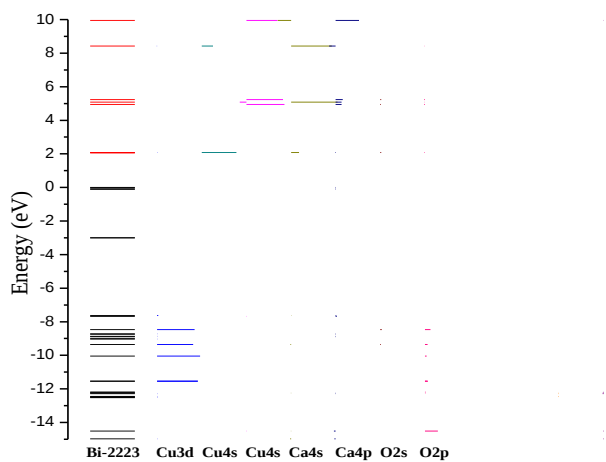
ภาพที่ 1 แบบจำลองกลุ่มของสารระบบ BSCCO ได้แก่ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223



(ก) ระดับพลังงานของแบบจำลองกลุ่มBi-2201

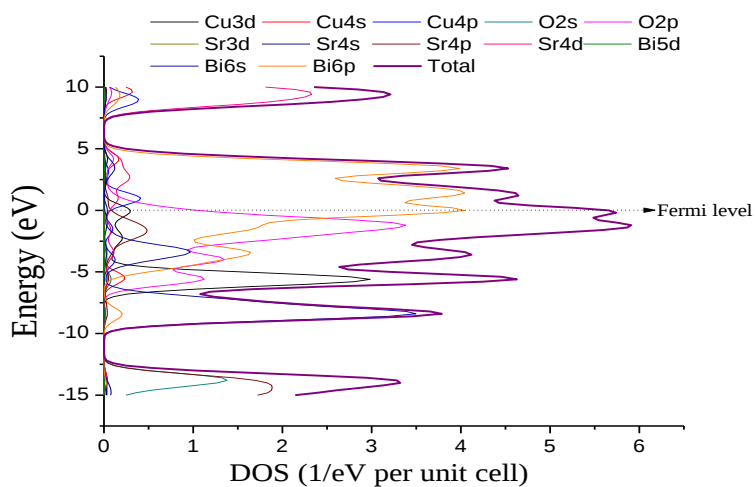


(ข) ระดับพลังงานของแบบจำลองกลุ่มBi-2212

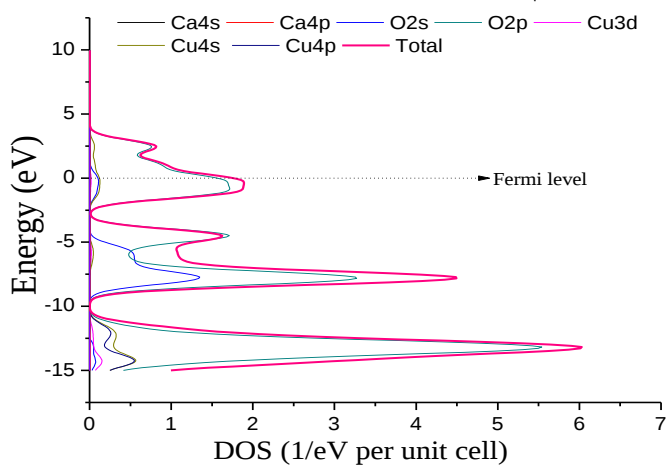


(ค) ระดับพลังงานของแบบจำลองกลุ่มBi-2223

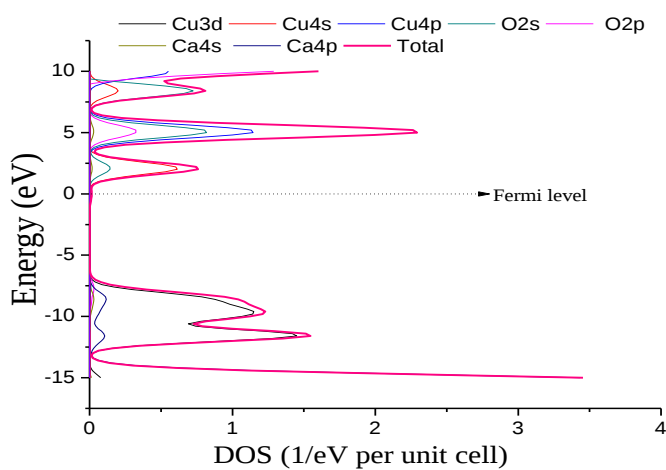
ภาพที่ 2 ระดับพลังงานของแบบจำลองกลุ่มของสารระบบ BSCCO



(ก) ความหนาแน่นสถานะของแบบจำลองกลุ่ม Bi-2201



(ข) ความหนาแน่นสถานะของแบบจำลองกลุ่ม Bi-2212

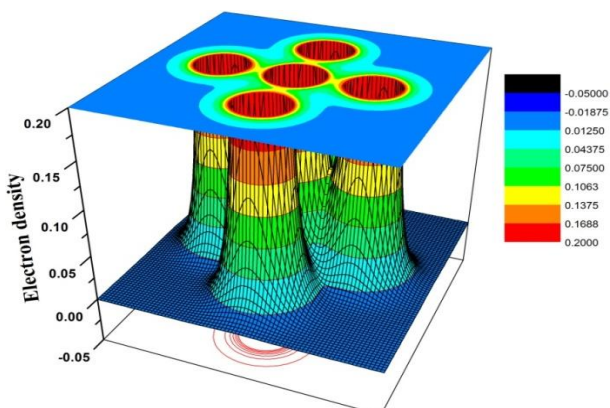
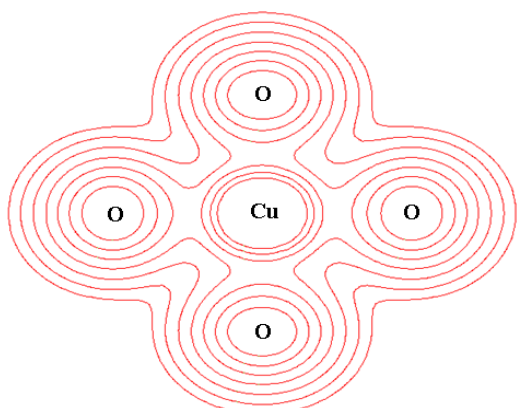


(ค) ความหนาแน่นสถานะของแบบจำลองกลุ่ม Bi-2223

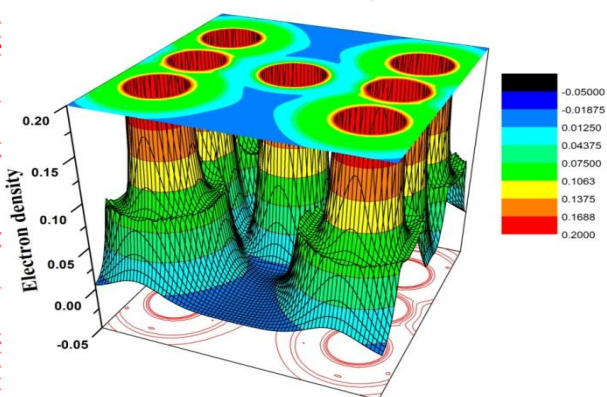
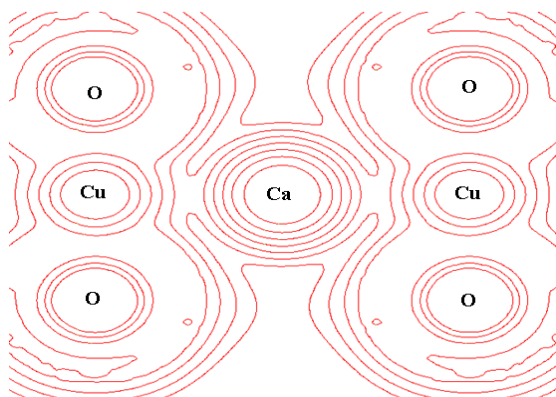
ภาพที่ 3 ความหนาแน่นสถานะของแบบจำลองกลุ่มของสารระบบ BSCCO

1.4 คอนทัวร์แมปและความหนาแน่นอิเล็กตรอนของแบบจำลองกลุ่ม Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 ดังแสดงในภาพที่ 4 ภาพสองมิติแสดงเส้นคอนทัวร์แมปของอะตอม Cu, Ca และ O ซึ่งมี

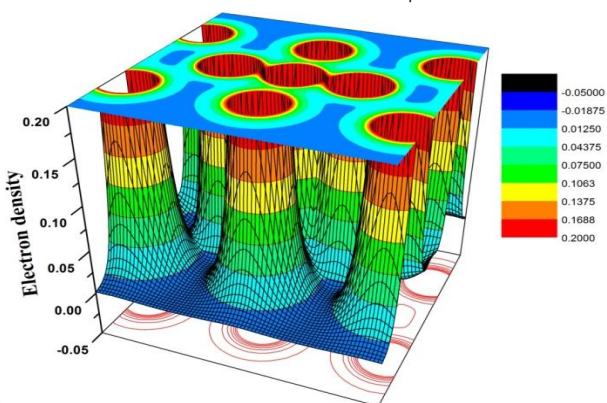
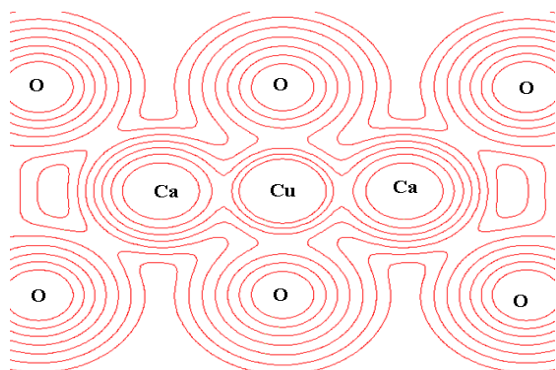
ความหนาแน่นสถานะมากกว่าอะตอม Bi และ Sr โดยเส้นคอนทัวร์แมปของอะตอมดังกล่าวแสดงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในภาพสามมิติ



(ก) คอนทัวร์แมปและความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ CuและOในแบบจำลองกลุ่ม Bi-2201



(ข) คอนทัวร์แมปและความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ Cu, Ca และ O ในแบบจำลองกลุ่ม Bi-2212



(ค) คอนทัวร์แมปและความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ Cu, Ca และ O ในแบบจำลองกลุ่ม Bi-2223

ภาพที่ 4 คอนทัวร์แมปและความหนาแน่นอิเล็กตรอนของของสารระบบ BSCCO

2. การสังเคราะห์สารระบบ BSCCO

การสังเคราะห์สารระบบ BSCCO และการวิเคราะห์ด้วย XRD ได้แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในภาพที่ 5 มีลักษณะเหมือนแก้วการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีความเข้มมากที่ตำแหน่ง $2\theta = 30^\circ$ แสดงว่ามีระยะห่างระหว่างอะตอมชั้นมากและยึดเกาะกันในลักษณะสามมิติสอดคล้องตามรายงานของ Aksan et al. (2004) Bi-2201 มีแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชัดเจนและสอดคล้องกับการอ้างอิงจาก JCPDS Diffraction File No. 79-2181 และการรายงานของ Torardi et al. (1988) ซึ่งสามารถคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ได้ $a=b=3.85\pm0.04$ Å และ $c=24.33\pm0.30$ สอดคล้องกับรายงานของ Kyakauer and Pickett (1988) และ Tarascon et al. (1988) แสดงว่า Bi-2201 มีโครงสร้างคล้ายพหุผลึกแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ Bi-2212 และ Bi-2223 มีตำแหน่งการเลี้ยวเบนน้อยไม่สามารถคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ได้อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่า Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 มีโครงสร้างไม่แน่นอน

เป็นข้อดี

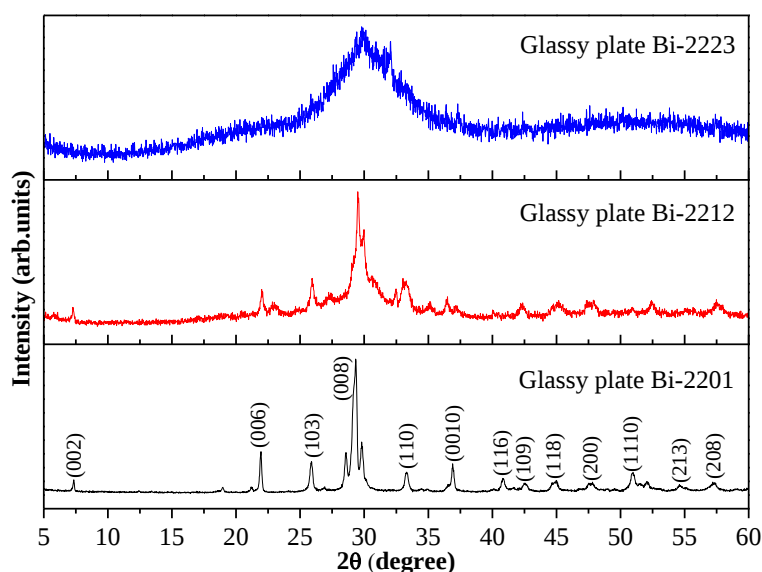
3. การวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

3.1 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคหัวสี่จุด (four-point probe) พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ยกเว้น Bi-2212 ในช่วงอุณหภูมิ 600-700 K สภาพต้านทานไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 6

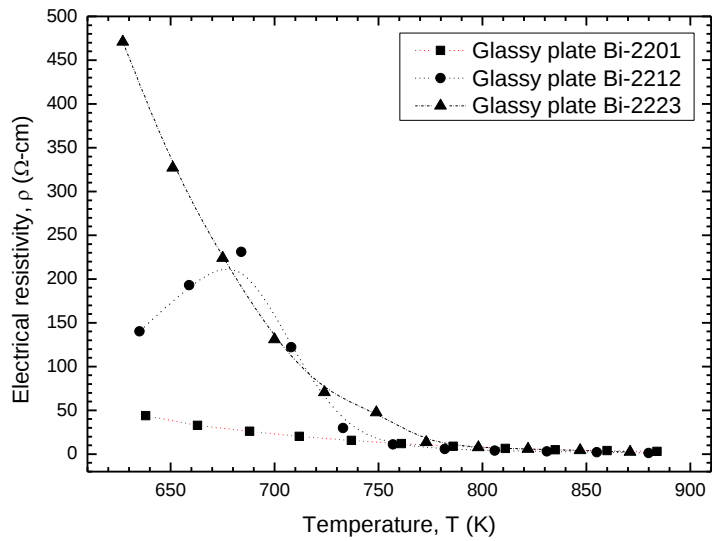
3.2 การวัดสัมประสิทธิ์เซเบคที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าสัมประสิทธิ์เซเบคมีค่าไม่คงที่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 7 เนื่องจากสารระบบ BSCCO ดังกล่าวเป็นวัสดุเหมือนแก้ว

3.3 การวัดสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าสภาพนำความร้อนมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังแสดงในภาพที่ 8

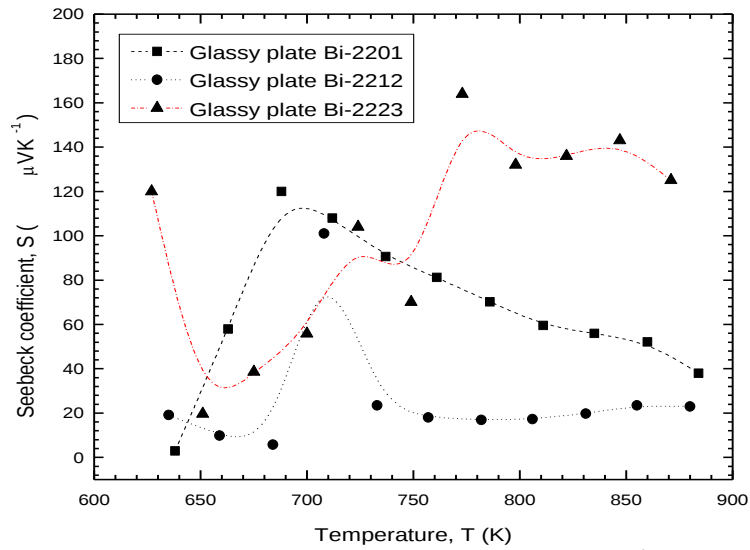
3.4 จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์เซเบค และสภาพนำความร้อน สามารถคำนวณหาประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก $ZT = S^2T/\rho k$ ได้ความสัมพันธ์ดังแสดงในภาพที่ 9



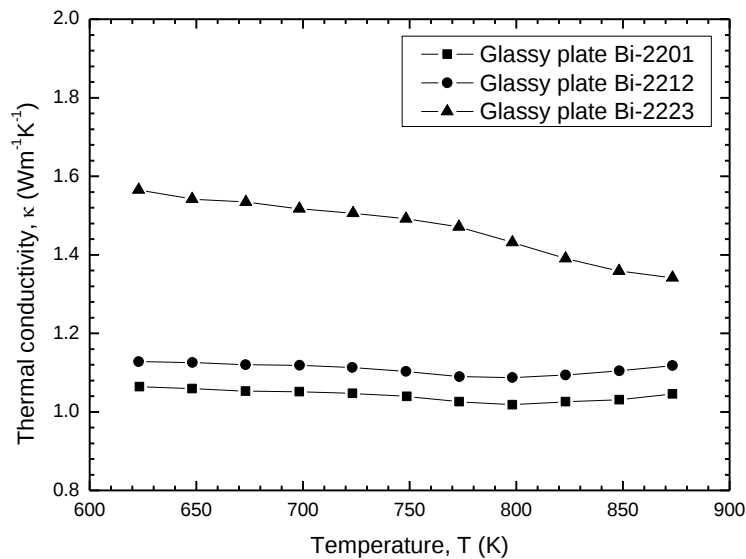
ภาพที่ 5 แบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223



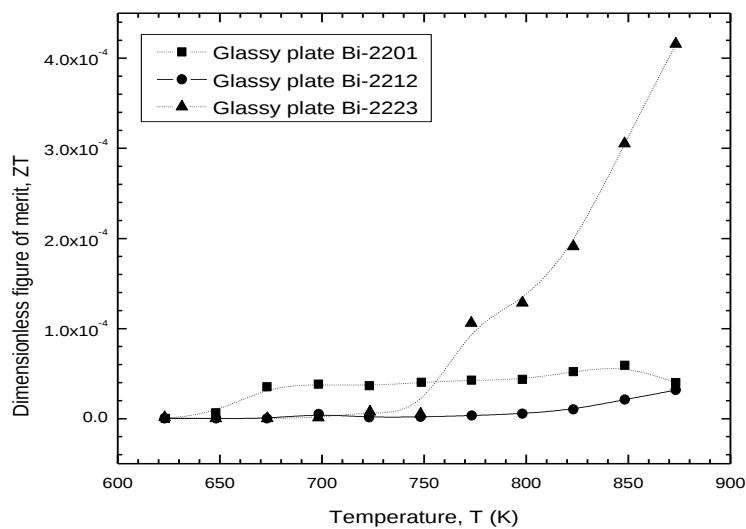
ภาพที่ 6 ผลการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารระบบ BSCCO ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 7 ผลการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคของของสารระบบ BSCCO ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 8 ผลการวัดสภาพนำความร้อนของสารระบบ BSCCO ที่อุณหภูมิต่างๆ



ภาพที่ 9 ประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก ZT ของสารระบบBSCCO ที่อุณหภูมิต่างๆ

สรุปผลการวิจัย

1. การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารระบบBSCCOด้วยโปรแกรม DV-Xα $DV - X\alpha$ โดยสร้างแบบจำลองกลุ่ม $\text{Bi}_8\text{Sr}_8\text{CuO}_{14}$, $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_8\text{CaO}_{18}$ และ $\text{Bi}_8\text{Sr}_2\text{Cu}_9\text{Ca}_2\text{O}_{22}$ หรือ Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 พบว่ามีช่องว่างพลังงานของแบบจำลองกลุ่มคือ 0.962, 1.10 และ 2.06 eV ตามลำดับ มีความหนาแน่นสถานะมากในแถบเวเลนซ์และ

คอนทัวร์เมปของอะตอม Cu, Ca และ O มีความหนาแน่นอิเล็กตรอนมากกว่าอะตอม Bi และ Sr

2. การสังเคราะห์สารระบบ BSCCO และการวิเคราะห์จากแบบอย่างการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงให้เห็นว่า Bi-2201, Bi-2212 และ Bi-2223 มีโครงสร้างไม่แน่นอนเป็นอสัณฐาน

3. การวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารระบบ BSCCO พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีแนวโน้ม

ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่ม สัมประสิทธิ์เซเบคมีค่าไม่คงที่ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสภาพนำความร้อนมีแนวโน้มลดลง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

ข้อเสนอแนะ

1. ข้อเสนอแนะในการนำผลการวิจัยไปใช้

1.1 สารระบบ BSCCO มีโครงสร้างซับซ้อน การคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์จำเป็นต้องใช้ความสมมาตรทางคณิตศาสตร์มาช่วยอธิบายตำแหน่งของอะตอมในแบบจำลองกลุ่มทางฟิสิกส์ ถ้าหากมีการคำนวณที่ถูกต้องจะช่วยลดเวลาการทดลองได้

1.2 การวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นการยืนยันผลการคำนวณทางคณิตศาสตร์ได้อีกทางหนึ่งว่า ได้ผลถูกต้องมากน้อยเพียงใดจึงจำเป็นอยู่ยิ่งที่การทำงานสองด้านนี้จะต้องประสานกันเป็นอย่างดี เพื่อพัฒนาองค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์ให้เจริญก้าวหน้ายิ่งขึ้น

เอกสารอ้างอิง

ทศวรรษ สีตะวัน. (2541). การปลูกวิสเกอร์ตัวนำยวดยิ่งของ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

Aksan, M.A. and Yakinci, M.E. (2004). Synthesis and characterization of Er-substituted Bi_{2223} H- T_c glass-ceramic superconductors. *Journal of Alloys and Compounds*. 385 : 33-43.

Gupta, R.P. and Gupta, M. (1994). Electronic-structure calculation of the hole-carrier density distribution in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$. *Physical Review B*. 49 : 13154-13159.

Hybertsen, M.S. and Mattheiss, L.F. (1988). *Physical Review Letter*, 60 : 1661-1664.

Kovaleva, N.N., Boris, A.V., Holden, T. Ulrich, C., Liang, B., Lin, C.T., Keimer, B., Bernhard, C., Tallon, J.L., Munzar, D. and Stoneham, A.M. (2004). *c*-axis lattice dynamics in Bi-based cuprate superconductors. *Physical Review B*, 69 : 054511-054516.

Kyakauer, H. and Pickett, W.E. (1988). Effect of bismuth on high- T_c cuprate superconductors: Electronic structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Physical Review Letter*. 60 : 1665-1667.

Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutumi, M. and Asano, T. (1988). A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 : L209-L210.

Michel, C., Hervieu, M., Borel, M.M., Grandin, A., Deslandes, F., Provost, J., and Raveau, B. (1987). Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*. 68 : 421-423.

Slack, G. A. (1995). New materials and performance limits for thermoelectric cooling. In: Rowe DM (ed.) *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, FL, 407-40.

- Tarascon, J.M., McKinnon, W.R., Barbour, P., Hwang, D.M., Bagley, B.G., Greene, L.H., Hull, G.H., LePage, Y., Stoffel, N. and Giroud, M. (1988). Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n=1, 2$, and 3 . **Physical Review B**. 38 : 8885-8893.
- Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K. (1997). Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. **Physical Review B**. 56(20): R12 685-687.
- Terasaki, I., Ishii, Y., Tanaka, D., Takahata, K., Iguchi, Y. 2001. **Japanese Journal Applied Physics**. 40: 65.
- Torardi C.C., Subramanian, M.A., Calabrese, J.C., Gopalakrishnan, J., McCarron, E.M., Morrissey K.J., Askew T.R., Flippen R.B., Chowdhry U., and Sleight A.W. (1988). Structures of the superconducting oxides $\text{Ti}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$. **Physical Review B**. 38 : 255-231.
- Zandbergen, H.W., Groen, P., Van Tandeloo, G., Van Landuyt, J. and Amelinckz, S. (1988). Electron diffraction and electron microscopy of the high T_c superconductive phase in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system. **Solid State Communications**. 66 : 397-403.