



การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ  
คลัสเตอร์  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  : 1/3, 1 หน่วยเซลล์  
(Analysis Thermoelectric Properties of  
 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  Cluster : 1/3, 1 Unit Cell)

- ดร.ทศวรรษ สีตะวันและ อุไร สีตะวัน



# การวิเคราะห์สมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ของ คลัสเตอร์ $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ : 1/3, 1 หน่วยเซลล์

(Analysis Thermoelectric Properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$

Cluster : 1/3, 1 Unit Cell)

• ดร.ทศวรรษ สีตะวัน<sup>1</sup>และ อุไร สีตะวัน<sup>2</sup>

## บทคัดย่อ

คลัสเตอร์ของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ขนาด 1/3 และ 1 หน่วยเซลล์ ออกแบบด้วยวิธี DV-X $\alpha$  โดยใช้แลตทิซพารามิเตอร์  $a=b=2.843 \text{ \AA}$  และ  $c=10.81 \text{ \AA}$  เลขกลุ่มคือ 182 สมมาตร Patterson คือ  $Pm\bar{3}m$  และทำการวิเคราะห์สมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์พบว่า 1/3 หน่วยเซลล์ คลัสเตอร์  $\text{Na}_{10}\text{Co}_{12}\text{O}_{48}$  มี 70 อะตอม และ 1 หน่วยเซลล์ คลัสเตอร์  $\text{Na}_{20}\text{Co}_{21}\text{O}_{72}$  มี 113 อะตอม คลัสเตอร์ทั้งสองแสดงตำแหน่งของ Na, Co, และ O ในหน่วยเซลล์ได้อย่างชัดเจน และมีการจัดเรียงออร์บิทัลเหมือนกันประกอบด้วยออร์บิทัล Co3d, Co4s, Co4p, O2s, O2p, Na3s, Na3p และ Na3d แถบโครงสร้างและความหนาแน่นสถานะแสดงพฤติกรรมแบบกึ่งโลหะและวัสดุเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ชนิดพี

## Abstract

The  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  clusters of 1/3 and 1 unit cell were simulated by DV-X $\alpha$  method. The simulation was used with the lattice parameters of  $a = b = 2.843 \text{ \AA}$  and  $c = 10.81 \text{ \AA}$ , 182 space group number,  $Pm\bar{3}m$  Patterson symmetry. Thermoelectric properties were analyzed. The obtained  $\text{Na}_{10}\text{Co}_{12}\text{O}_{48}$  cluster of 1/3 unit cell 70 atoms and  $\text{Na}_{20}\text{Co}_{21}\text{O}_{72}$  cluster of 1 unit cell 113 atoms. These clusters show the Na, Co, and O clearly position in unit cell and similarly orbital composed of Na3s, Na3p, Na3d, Co3d, Co4s, Co4p, O2s, and O2p orbitals. The band structure and density of states showed semi-metallic behavior and p-type thermoelectric material.

<sup>1</sup> คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

<sup>2</sup> โรงเรียนชาตุนารายณ์วิทยา อำเภอเมือง จังหวัดสกลนคร



## บทนำ

Jansen, M. and Hoppe, R. (1974 : 104-106) ได้สังเคราะห์สารโซเดียมโคบอลต์ออกไซด์  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ขึ้นในปี 1974 ซึ่งเป็นสารกึ่งโลหะมี 3 โครงสร้างเฟสและขึ้นอยู่กับค่าของ  $x$  คือ  $\text{O}_3$  (เฟส  $\alpha$ ),  $\text{P3}$  (เฟส  $\beta$ ) และ  $\text{P2}$  (เฟส  $\gamma$ ) โดยเฉพาะเฟส  $\gamma$  มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) สูง แต่ยังมีข้อมูลสนับสนุนไม่มากนักว่าเป็นเพราะอะไร Terasaki, I. (1999 : 569 – 576) ได้ทำการทดลองวัดสมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ของผลึกเชิงเดี่ยว  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  เฟส  $\gamma$  ที่อุณหภูมิห้องเพื่อตรวจสอบและหาข้อมูลสนับสนุนพบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงประมาณ  $0.1 \text{ mVK}^{-1}$  มีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) ค่าประมาณ  $0.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$  มีค่าสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) น้อยประมาณ  $2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  และปริมาณโซเดียมมีความสัมพันธ์ต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก ส่วน Shin W. and Murayama N. (2000 : 262) ได้ทำการออกแบบการจัดเรียงอะตอมของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  โดยใช้วิธี DV-X $\alpha$  (Adahi K., Tsukada M. and Satoko C. 1978 : 875-883) ทำความเข้าใจเกี่ยวกับสมบัติของการส่งถ่ายพลังงานของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  พบว่าอนุภาค Co มีสถานะทางอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งเป็นสมบัติพื้นฐานในการส่งถ่ายพลังงาน เช่น สถานะการหมุนอย่างช้า ๆ ซึ่งเป็นการนำไฟฟ้าของวัสดุชนิด  $p$  นั้นหมายความว่า Co มีบทบาทต่อการนำไฟฟ้าของสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  มาก และ Singh, D.J. (2000 : 13397 – 13402) ได้คำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  โดยใช้หลักการเบื้องต้นของการคำนวณหาความหนาแน่นและสนามแม่เหล็กของชั้นออกไซด์ในวัสดุ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ซึ่งเป็นวิธีของคลื่นระนาบขยายระดับศักย์ไฟฟ้าแบบเชิงเส้นและสมบัตการส่งถ่ายอิเล็กทรอนิกส์อธิบายในเทอมของการคำนวณโครงสร้างแถบแม่เหล็ก จากการรายงานผลดังกล่าวยังไม่ได้อธิบายสมบัติในระดับหน่วยเซลล์  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  และเนื่องจากโซเดียมโคบอลต์ออกไซด์มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลหรือเทตระโกนอลประกบกัน 3 ส่วนซึ่งเป็นส่วนสำคัญในการตอบปัญหาของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงได้ แต่ยังไม่พบการรายงานเกี่ยวกับการออกแบบโครงสร้างผลึก และคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของแต่ละส่วนในหน่วยเซลล์

ดังนั้น คณะผู้วิจัยจึงสนใจการออกแบบคลัสเตอร์ของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ขนาด  $1/3$  และ  $1$  หน่วยเซลล์ ด้วยวิธี DV-X $\alpha$  เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์และวิเคราะห์สมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์

## วิธีดำเนินการวิจัย

การออกแบบคลัสเตอร์ของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ในระดับ  $1/3$  และ  $1$  หน่วยเซลล์ ด้วยวิธี DV-X $\alpha$  และการวิเคราะห์สมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์มีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 1



Lattice parameter :  $a = b = 0.2843 \text{ nm}$ ,  $c = 1.0811 \text{ nm}$   
 Space group number : 182  
 Patterson symmetry :  $Pm\bar{3}m$   
 Vector position : Co (0,0,0), Na (1/3,2/3,0.75), Na (0,0,0.25)  
 O (1/3,2/3,0.90)



Design Clusters :  $\text{Na}_{10}\text{Co}_{12}\text{O}_{48}$  and  $\text{Na}_{20}\text{Co}_{21}\text{O}_{72}$



Calculation : energy level, density of state

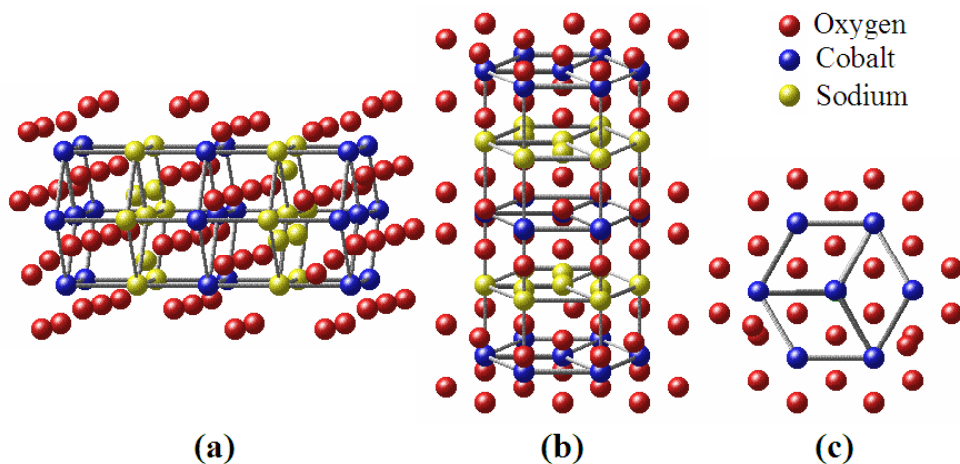


Analysis : thermoelectric properties; Seebeck coefficient  
 electrical resistivity, thermal conductivity

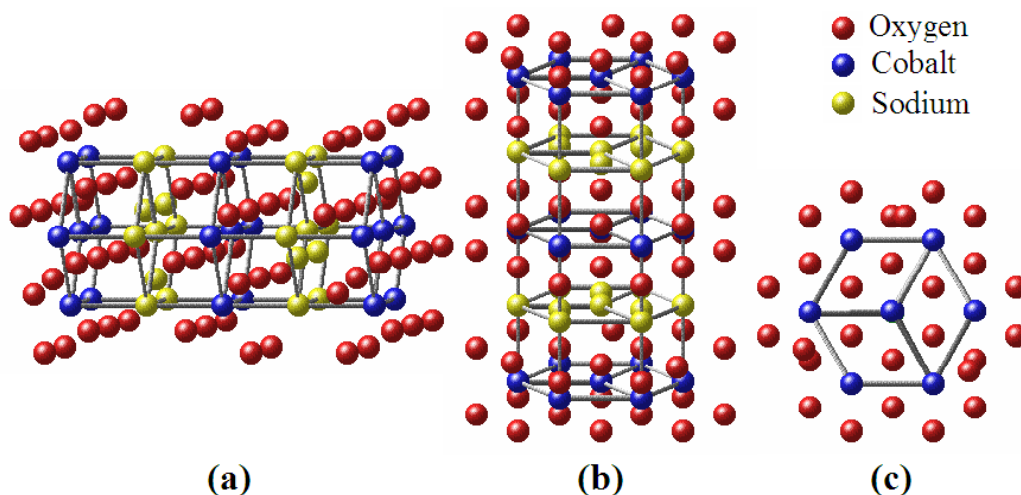
ภาพที่ 1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

## ผลการวิจัยและการวิเคราะห์

คลัสเตอร์ที่ออกแบบได้คือ  $\text{Na}_{10}\text{Co}_{12}\text{O}_{48}$  สำหรับ 1/3 หน่วยเซลล์และ  $\text{Na}_{20}\text{Co}_{21}\text{O}_{72}$  สำหรับ 1 หน่วยเซลล์ ดังแสดงในรูปที่ 2 และ 3 ตามลำดับ สีแดงแทนอะตอมออกซิเจน (O) สีน้ำเงินแทนอะตอมของโคบอลต์ (Co) และสีเหลืองแทนอะตอมของโซเดียม (Na) ซึ่งคลัสเตอร์โมเดลของ 1/3 หน่วยเซลล์มีโครงสร้างเป็นแบบเทตระโกนอล ซึ่งโคบอลต์ 1 อะตอมจับกับออกซิเจนจำนวน 6 อะตอม ( $\text{CoO}_6$ ) แสดงดังรูปที่ 2 (c) ในแนวแกน Z เมื่อพิจารณาปริมาณอะตอมของโคบอลต์แล้วมากกว่าอะตอมของโซเดียม 2 อะตอม จึงส่งผลให้โคบอลต์แสดงอำนาจทางไฟฟ้ามากกว่าโซเดียม ซึ่งโคบอลต์เป็นโลหะ มีเลขออกซิเดชันเป็น +3 และ +4 ส่วนโซเดียมมีเลขออกซิเดชัน +1 เมื่อเพิ่มจำนวนเซลล์เทตระโกนอลอีก 2 เซลล์ เพื่อให้จับกันเป็นโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล หรือ 1 หน่วยเซลล์ของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  แสดงดังรูปที่ 3 ทำให้ปริมาณโซเดียมมากพอที่จะแสดงสมบัติเป็นฉนวน ออกมาจึงทำให้ 1 หน่วยเซลล์ของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  มีสภาพการเป็นโลหะน้อยลง หรือ เรียกว่าสารกึ่งโลหะ และมีผลดีต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  นั่นคือ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีเหมือนโลหะ และมีสภาพนำความร้อนน้อยเหมือนฉนวน อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณ Na ก็มีขีดจำกัดด้วยโครงสร้าง ถ้ามากเกินไปก็จะทำให้  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  มีสมบัติเป็นเซรามิกหรือฉนวน นั่นคือมีสภาพนำไฟฟ้าไม่ดี

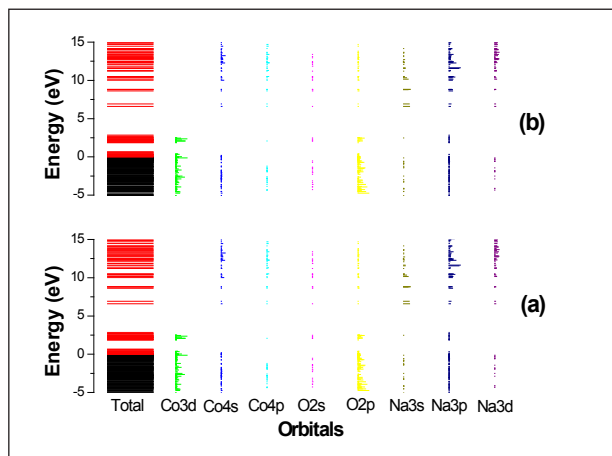


ภาพที่ 2 คลัสเตอร์ของ  $\text{Na}_{10}\text{Co}_{12}\text{O}_{48}$  ขนาด  $1/3$  หน่วยเซลล์ (a) แกน X (b) แกน Y และ (c) แกน Z



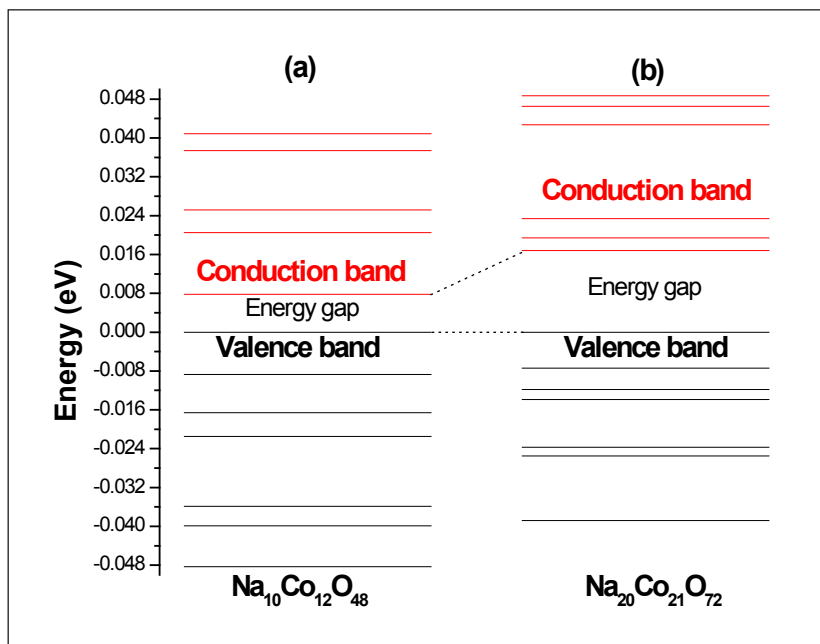
ภาพที่ 3 คลัสเตอร์ของ  $\text{Na}_{20}\text{Co}_{21}\text{O}_{72}$  ขนาด 1 หน่วยเซลล์ (a) แกน X (b) แกน Y และ (c) แกน Z

เพื่อสนับสนุนข้อมูลของคลัสเตอร์ที่ออกแบบได้ จึงทำการคำนวณและวิเคราะห์ระดับพลังงาน (Energy level) และความหนาแน่นสถานะ (Density of state) ของทั้ง 2 คลัสเตอร์ พบว่ามีการจัดเรียงออร์บิทัลเป็น  $\text{Co}3d, \text{Co}4s, \text{Co}4p, \text{O}2s, \text{O}2p, \text{Na}3s, \text{Na}3p$  และ  $\text{Na}3d$  (Shin W. and Murayama N. 2000:262) แสดงดังรูปที่ 4(a) และ 4(b) แสดงให้เห็นว่า ทั้ง  $1/3$  หน่วยเซลล์ และ 1 หน่วยเซลล์ มีการจัดเรียงออร์บิทัลเหมือนกันและอะตอมโคบอลต์แสดงออร์บิทัลของ  $\text{Co}3d$  ส่วนอะตอมโซเดียมแสดงออร์บิทัลของ  $\text{O}2p$  ที่มีระดับพลังงานเด่นจากแถบโครงสร้าง (Band structure) แสดงให้เห็นว่า สาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  มีสมบัติการนำไฟฟ้าแบบโลหะตามสารโคบอลต์จึงมีสภาพนำไฟฟ้าได้ดีเหมาะกับสมบัติที่ดีของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก



ภาพที่ 4 ระดับพลังงานของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  (a) ขนาด 1/3 หน่วยเซลล์ (b) ขนาด 1 หน่วยเซลล์

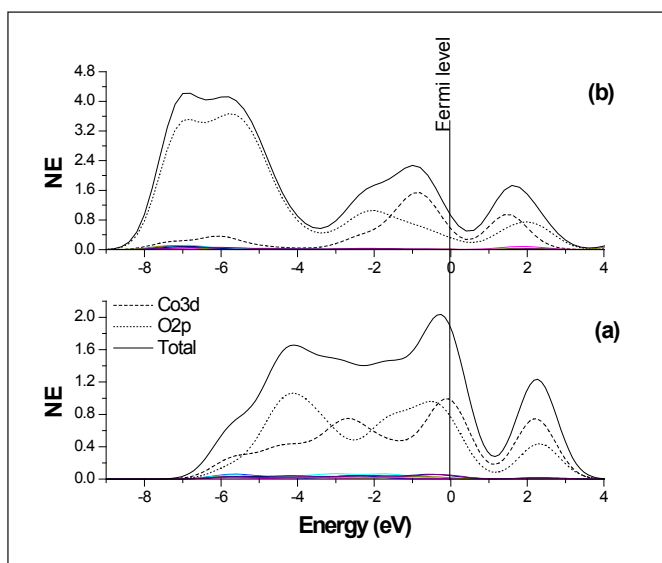
เมื่อพิจารณาช่องว่างพลังงานของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  (a) ขนาด 1/3 หน่วยเซลล์ (b) ขนาด 1 หน่วยเซลล์ แสดงดังภาพที่ 5 (a) และ 5 (b) ตามลำดับพบว่า ช่องว่างระหว่างแถบนำและแถบเวเลนซ์น้อยมากประมาณ 0.008 eV และ 0.016 eV ซึ่งเป็นแถบตรง (Direction band) และการเพิ่มปริมาณ Na ในหน่วยเซลล์จะทำให้ช่องว่างพลังงานเพิ่มขึ้นด้วย แสดงว่าขนาดช่องว่างพลังงานของสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  แปรผันตรงกับสารโซเดียม



ภาพที่ 5 การเปรียบเทียบช่องว่างพลังงานของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  (a) ขนาด 1/3 หน่วยเซลล์ (b) ขนาด 1 หน่วยเซลล์



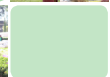
สภาพนำความร้อนพิจารณาจากการคำนวณหาความหนาแน่นสถานะของ 1/3 หน่วยเซลล์และ 1 หน่วยเซลล์ แสดงดังภาพที่ 6 พบว่า ทั้งสองคลัสเตอร์มีความหนาแน่นสถานะแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญซึ่งออร์บิทัล Co3d ของ 1/3 หน่วยเซลล์มีค่าสูงสุดอยู่ที่ตำแหน่งระดับเฟอร์มินั้นก็มีสภาพนำความร้อนดีสอดคล้องกับสมบัติของโลหะ ส่วน 1 หน่วยเซลล์มีค่าพลังงานออร์บิทัล Co3d เลื่อนไปด้านล่างประมาณ -1 eV แสดงให้เห็นว่า 1 หน่วยเซลล์ มีสภาพการนำความร้อนไม่ดีสอดคล้องกับสมบัติของกึ่งโลหะ และจากผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นสถานะและ สาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  เป็นวัสดุเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ชนิด p ในอนาคตอันใกล้ก็น่าจะนำผลการคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์นี้ไปทำนายค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และคำนวณสภาพนำความร้อนด้วยวิธีพลศาสตร์โมเลกุล (Molecular dynamics; MD) เพื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองและทำนายสมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น



ภาพที่ 6 ความหนาแน่นสถานะของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  (a) ขนาด 1/3 หน่วยเซลล์ (b) ขนาด 1 หน่วยเซลล์

## สรุปผลการวิจัย

คลัสเตอร์  $\text{Na}_{10}\text{Co}_{12}\text{O}_{48}$  ของ 1/3 หน่วยเซลล์ และคลัสเตอร์  $\text{Na}_{20}\text{Co}_{21}\text{O}_{72}$  ของ 1 หน่วยเซลล์มีการจัดเรียงออร์บิทัลเป็น Co3d, Co4s, Co4p, O2s, O2p, Na3s, Na3p และ Na3d มีช่องว่างระหว่างแถบนำและแถบเวเลนซ์น้อยมาก มีความหนาแน่นสถานะมากอยู่ด้านล่างของระดับเฟอร์มิ แสดงพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบกึ่งโลหะ มีสมบัติเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ที่ดี เช่น มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง มีสภาพการนำไฟฟ้าดี มีสภาพการนำความร้อนได้ไม่ดี และเป็นวัสดุเทอร์มออิเล็กทรอนิกส์ชนิด p



## เอกสารอ้างอิง

- Adachi H., Tsukada M., Satoko C. (1978). Discrete Variational  $\alpha$  Cluster Calculations. I. Application to Metal Clusters. **Journal of the Physical Society of Japan**. 45 (3), 875-883.
- J. C. Slater. (1974). The Hartree-Fock-Slater model. **Quantum Theory of Molecules and Solids**. Vol. 4. New York: McGraw-Hill.
- Jansen, M., Hoppe, R. (1974) Notiz zur Kennmic der Oxocoblrate des Natriums. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**. 408, 104-106.
- Shin W., Murayama N. (2000). Electronic Structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . **Materials Letters**. 49, 262.
- Singh, D. J. (2000). Electronic Structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . **Physical Review**. B 61, 13397-13402.
- Terasaki, I. (1999). Physical properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  and the related oxides: strongly correlated layered oxides as thermoelectric materials. **Proceedings of 18th International Conference on Thermoelectrics**. Baltimore: IEEE. 569-576.