

## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$

Synthesis and studying of optical properties of  $\text{CuBO}_2$  compound

ดร.เชรยฐา รัตนพันธ์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$

Synthesis and studying of optical properties of  $\text{CuBO}_2$  compound



ศช  
ช 415 ศ  
2556

ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

12727805  
.b.....  
i.....

สาขา.....  
เลขทะเบียน 139825  
รับเดือนปี 18 พ.ย. 2558

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$

แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้ประจำปี 2556 คณะวิทยาศาสตร์

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ต.ค. 2555 ถึง 30 ก.ย. 2556

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

ดร.เชรษฐา รัตนพันธ์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

สารตัวอย่าง  $\text{CuBO}_2$  เดลาฟอสไฟท์ ถูกเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะแข็ง ถูก calcine และเผาผนึกที่ 1005 C เพื่อถูกตรวจสอบสมบัติเชิงแสงของความเป็นวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสงชนิดบวก โดยโครงสร้างผลึก สภาพพื้นผิว องค์ประกอบ และสมบัติเชิงแสงและสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ ถูกวัดด้วย XRD SEM XPS UV-VIS-NIR และเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้า ผลการตรวจสอบพบว่า สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  เดลาฟอสไฟท์มีโครงสร้างผลึกเป็น hexagonal space group  $R\bar{3}m$  มี สัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวกซึ่งเป็นตัวนำชนิดบวกจริง ที่ค่าการปลดปล่อยแสงที่ 355 nm ยืนยันการมี direct band type transition และมีค่า optical direct gap 3.6 eV โดยวัดด้วย UV-VIS-NIR มีค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับผลิตประจุตัวนำและการนำไฟฟ้า 0.147 และ 0.58 eV ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  แสดงการเป็นสารกึ่งตัวนำออกไซด์โปร่งแสงชนิดบวกจริง โดยว่าช่องว่างที่กว้างมากซึ่งเป็นประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมขั้วไฟฟ้าชนิดบวก

คำสำคัญ :  $\text{CuBO}_2$ , ตัวนำออกไซด์โปร่งแสงชนิดบวก, เดลาฟอสไฟท์

**Research Title:** Synthesis and studying of Optical properties of  $\text{CuBO}_2$  compound.....

**Researcher:** Dr.Chhesta Ruttanapun.....

**Faculty:** Science..... **Department:** Physics.....

### ABSTRACT

$\text{CuBO}_2$  delafossite was prepared by solid state reaction and calcined/sintered at 1005 C. The optical properties of this p-type transparent conducting oxide were investigated. Its crystal structure, morphology, composition, and optical and electronic properties were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray photoelectronspectroscopy, ultraviolet-visible-near-infrared (UV-VIS-NIR) and fluorescence spectroscopies, Seebeck coefficient, and electrical conductivity measurements.  $\text{CuBO}_2$  delafossite possesses a hexagonal space group  $R\bar{3}m$ . The positive Seebeck coefficient confirmed p-type behavior. Emission at 355 nm indicated a direct band type transition, and the UV-VIS-NIR spectrum indicated an optical direct gap of 3.6 eV. Activation energies for carrier production and electrical conduction were 0.147 and 0.58 eV, respectively, indicating the thermal activation of carriers.  $\text{CuBO}_2$  delafossite is a p-type transparent conducting oxide with a wide band gap and may have potential in industrial p-type electrodes.

**Keywords :**  $\text{CuBO}_2$ ; p-type transparent conducting oxide; delafossite.

### กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประเภทส่งเสริมนักวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## IV

### สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป.....	V
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	5
3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	5
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	6
4.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึก.....	7
4.2 สมบัติเชิงแสง.....	9
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	12
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	12
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	12
เอกสารอ้างอิง.....	13
ภาคผนวก.....	14
ภาคผนวก ก.....	14
ประวัตินักวิจัย.....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์	5
รูปที่ 4.1 Ball milled powder	6
รูปที่ 4.2 Calcined powder	6
รูปที่ 4.3 Sample-Sintered	6
รูปที่ 4.4 กราฟ XRD ของสารตัวอย่าง $\text{CuBO}_2$ ที่ผ่านการสังเคราะห์	7
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของสารตัวอย่าง $\text{CuBO}_2$ ที่ผ่านการสังเคราะห์	8
รูปที่ 4.6 กราฟ XPS ของสารตัวอย่าง $\text{CuBO}_2$ ที่ผ่านการสังเคราะห์	8
รูปที่ 4.7 Absorption spectrum ของ $\text{CuBO}_2$ delafossite	9
รูปที่ 4.8 Fluorescence emission spectrum ของ $\text{CuBO}_2$ delafossite	9
รูปที่ 4.9 Direct energy gap ของ $\text{CuBO}_2$ delafossite	10
รูปที่ 4.10 Seebeck and electrical conductivity ของ $\text{CuBO}_2$ delafossite	11

ดังนั้นสำหรับความสนใจในงานวิจัยนี้ ก็คือการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ  $\text{CuBO}_2$  เพื่อศึกษาสมบัติการเป็นตัวนำโปร่งแสงชนิด p-type โดยงานวิจัยนี้จะให้องค์ความรู้ใหม่ในการพัฒนาวัสดุตัวนำโปร่งแสงชนิด p-type เพื่อประดิษฐ์เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ และยังสามารถตีพิมพ์เผยแพร่และนำเสนอในงานประชุมวิชาการได้ โดยจะมีผลกระทบต่อวงการวัสดุศาสตร์ในวัสดุขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สมัยใหม่

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$
- 2) เพื่อศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$
- 3) เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปนำเสนอในงานวิชาการระดับชาติ

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1) ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$
- 2) ตรวจสอบโครงสร้างผลึก ด้วยเครื่อง XRD, SEM
- 3) ตรวจสอบสมบัติเชิงแสง (สัมประสิทธิ์ซีเบค, สภาพนำไฟฟ้า, FTIR, UV-VIS-NIR)

## 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

โดยสรุปขั้นตอนต่างๆทั้งหมดดังนี้

- 1) นำสารตั้งต้นมาชั่งน้ำหนักตามสัดส่วน โมลของสูตรสารประกอบ
- 2) จากนั้นนำมาบดผสมกันจนผงสารเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน
- 3) จากนั้นอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก
- 4) แล้วนำเม็ดสารไปเผาในเตาเผาสารที่อุณหภูมิ 1005 C เป็นเวลา 5 –10 ชม.
- 5) นำตัวอย่างที่ได้จากเผาไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและไปวัดสมบัติเชิงแสง

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ได้สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$
- 2) ได้เป็นองค์ความรู้ใหม่สามารถนำไปเสนอในงานวิชาการต่างๆได้

## บทที่ 2

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสง (Transparent conducting oxide: TCO) [1] เป็นวัสดุประเภทออกไซด์ที่แสดงพฤติกรรมของการเป็นตัวนำโปร่งแสง สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่นใน flat panel displays, solar cells, liquid crystal displays, touch screen และ smart mobile phone โดยวัสดุที่จะเป็นตัวนำโปร่งแสงได้นั้นจะต้องมีช่องว่างพลังงาน (band energy gap) กว้างมากกว่า 3.1 eV [1-3] เพื่อป้องกันอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากโฟตอนพลังงานในช่วงแสงที่ตามองเห็นกระโดดจากขอบบนแถบวาเลนซ์ (valence band) ไปยังขอบล่างของแถบการนำ (conduction band) สำหรับงานวิจัยในวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสงที่เป็นชนิด n-type ที่ผ่านมานั้นประสบความสำเร็จมาก เพราะมีการรายงานว่าพบสารประกอบจำนวนมากที่เป็นตัวนำออกไซด์โปร่งแสง n-type เช่น Titanium Oxide ( $\text{TiO}_2$ ) [4], Zinc Oxide ( $\text{ZnO}$ ), Tin Oxide ( $\text{SnO}_2$ ), tin-doped indium-oxide, aluminum-doped zinc-oxide (AZO) และ indium-doped cadmium-oxide [5] แต่สำหรับตัวนำออกไซด์โปร่งแสง p-type [6-7] นั้นปัจจุบันกำลังได้รับความสนใจที่จะค้นหาเพราะสามารถใช้ทำขั้วไฟฟ้าบวกที่โปร่งแสงในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์สมัยใหม่ และจะได้มีองค์ประกอบครบตัวนำออกไซด์โปร่งแสงทั้งชนิด n-type และ p-type สำหรับวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสง p-type นั้นมีบทความของ Kawazoe et al. [1] รายงานว่า สารประกอบออกไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ซึ่งเป็นสารประกอบประเภท delafossite แสดงพฤติกรรมเป็นวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสง p-type โดยมีช่องว่างพลังงาน 3.5 eV และ Ruttanapun et al. [8] ได้รายงาน bulk ของ  $\text{CuAlO}_2$  มีความนำไฟฟ้า  $2.5 \times 10^{-4}$  S/cm ที่อุณหภูมิห้อง ส่วนสารประกอบอื่นๆ อีกที่อยู่ในตระกูลของ delafossite ที่แสดงพฤติกรรมเป็นวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสง p-type เช่น  $\text{CuNdO}_2$  [9],  $\text{CuCrO}_2$  [10],  $\text{CuFeO}_2$  [11],  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  [8]

สำหรับสารประกอบออกไซด์ในโครงสร้างของดีลาฟอสไซต์ (Delafossite) [12-14] นั้นมีสูตรทั่วไปคือ  $\text{ABO}_2$  และ สูตรทางเคมีคือ  $\text{A}^+\text{B}^{3+}(\text{O}^{2-})_2$  เมื่อไอออน A ที่เป็นได้ในโครงสร้างนี้ ก็คือ  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  และ  $\text{Pd}^+$  ส่วนไอออน  $\text{B}^{3+}$  นั้น มีได้ 4 กลุ่ม คือ 1) Trivalent transition metals ได้แก่ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh 2) Group III metal elements ได้แก่ Sc, Y, La 3) Group 13 metal elements ได้แก่ Al, Ga, In, Tl และ 4) Rare earth elements ได้แก่ Pr, Nd, Sm, Eu ดังนั้นสูตรเคมีของสารประกอบชนิดชนิดนี้ จึงมีได้หลายสูตร เช่น  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuBO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$  และ  $\text{PtCoO}_2$  โดยโครงสร้างผลึกของประกอบออกไซด์ ดีลาฟอสไซต์นั้น มี unit cell เป็นแบบ hexagonal ของ space group (R3m) และมี primitive cell เป็นแบบ Rhombohedral

โดยเท่าที่ได้ทำการค้นคว้าข้อมูลรายงานบทความวิจัยแล้วพบว่ามี 1 เรื่อง ที่ได้เตรียมสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  (ซึ่งเป็นสารประกอบประเภท คีลาฟอสไฟต์ ชนิดเดียวกับ  $\text{CuAlO}_2$ ) เป็นฟิล์มบางด้วยวิธี pulsed laser deposition [15] แล้วพบว่าสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  นั้นแสดงพฤติกรรมวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสง p-type แต่ปัจจุบันกลับไม่มีรายงานการเตรียมเป็น Bulk ด้วยวิธี solid state reaction ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ขึ้น ด้วยวิธี solid state reaction และวัดสมบัติเชิงแสง เพื่อศึกษาถึงศักยภาพที่จะเป็นวัสดุตัวนำออกไซด์โปร่งแสง p-type

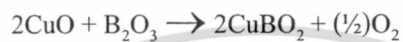


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

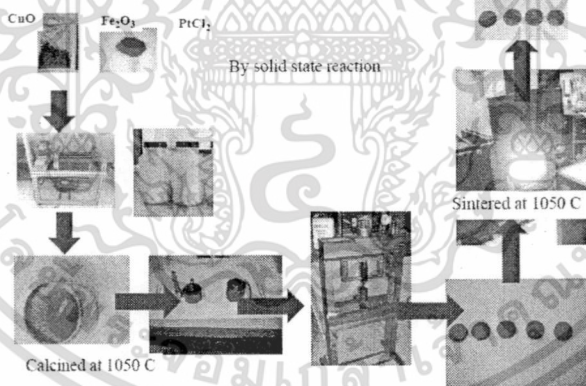
### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

ในการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ใช้วิธี solid state reaction มีขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังนี้ เริ่มต้นจากสารเคมีตั้งต้น  $\text{CuO}$  และ  $\text{B}_2\text{O}_3$  แล้วทำการสังเคราะห์ตามสูตรเคมี



กระบวนการสังเคราะห์เริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นที่เป็นผงซึ่งตามสัดส่วน โมลและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาบรรจุในขวดพลาสติกเพื่อหมุนด้วยระบบหมุนผสมแบบ ball milling ที่มีเม็ดเซอรัโคเนียร์ เป็นตัวบดอยู่ภายในขวดและมีแอลกอฮอล์ช่วยในการบด จากนั้นนำผงเคมีที่ถูกผสมบดเปียกด้วยแอลกอฮอล์ไปอบจนได้ผงเคมีที่แห้งสนิท แล้วจึง นำไป calcine ที่อุณหภูมิ 1005 C เป็นเวลา 6 ชม. หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ดยา และ แท่งลูกบาศก์ 4 เหลี่ยมเพื่อเผา sinter ที่อุณหภูมิ 1005 C เป็นเวลา 12 ชม เพื่อให้สารประกอบชนิดโครงสร้าง Delafossite โดยมีขั้นตอนเตรียมสารประกอบแสดงรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

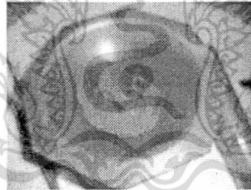
### ผลการวิจัย

กระบวนการสังเคราะห์เริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นที่เป็นผงซึ่งตามสัดส่วน โมลและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาบรจุในขวดพลาสติกเพื่อหมุนด้วยระบบหมุนผสมบด ball milling ที่มีเม็ดเซอร์โคเนียร์ เป็นตัวบดอยู่ขวดและมีแอลกอฮอล์ช่วยในการบด จากนั้นนำผงเคมีที่ถูกผสมบดเป็ยกด้วยแอลกอฮอล์ไปอบจนได้ผงเคมีที่แห้งสนิท ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.1



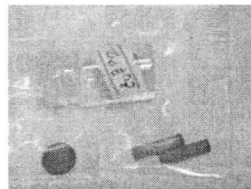
รูปที่ 4.1 Ball milled powder

แล้วจึงนำผงที่อบแห้งแล้วไปเผา *calcine* ที่อุณหภูมิ 1005 C เป็นเวลา 6 ชม. ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 Calcined powder

หลังจากนั้นนำไปขึ้นรูปเป็นเม็ด และ แท่งลูกบาศก์ 4 เหลี่ยมเพื่อเผา *sinter* ที่อุณหภูมิ 1005 C เป็นเวลา 12 ชม. ได้สารประกอบดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 Sample-Sintered

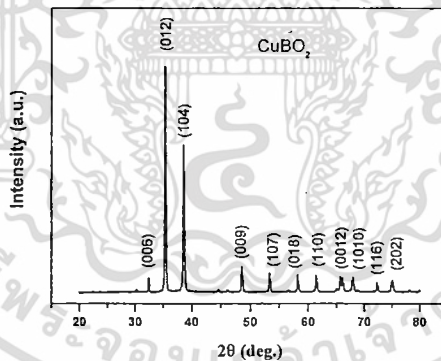
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1 ตรวจสอบโครงสร้างผลึก

นำสารประกอบที่ผ่านการ sinter ที่อุณหภูมิ 1005 C ไปตรวจสอบ โครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction; XRD) Thermogravimetric analysis (TGA) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) และภาพถ่าย scanning electron microscope(SEM) เพื่อดูโครงสร้างผลึกและเพื่อยืนยันความถูกต้องของเฟส delafossite มีผลดังนี้

##### 4.1.1 X-ray powder diffraction (XRD)

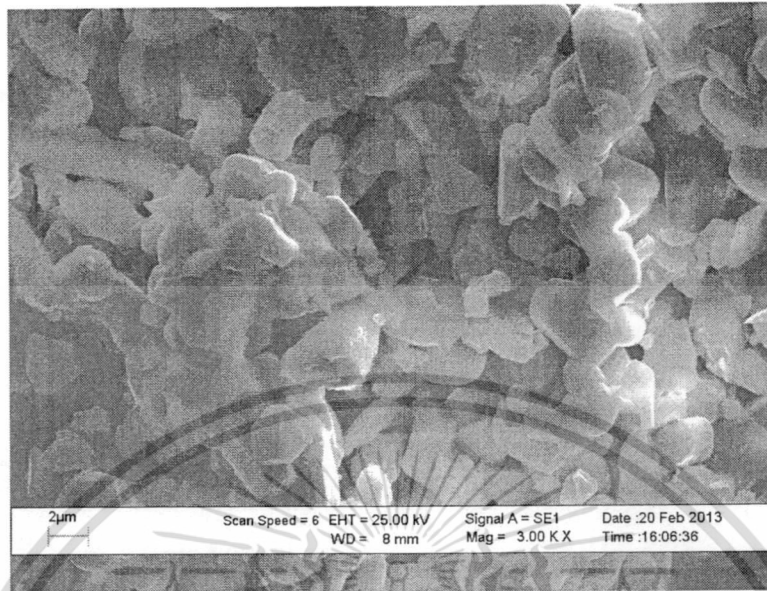
XRD เฟสของ  $\text{CuBO}_2$  แสดงดังรูป และได้แสดงสารประกอบที่ได้เตรียมขึ้นจากวิธีข้างต้นที่ได้กล่าวไปแล้ว ได้เกิดของ เฟสของ delafossite โดยเทียบข้อมูลจากบทความอ้างอิงของ [1] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, "Characterization of delafossite-type  $\text{CuCoO}_2$  prepared by ion exchange", Journal of Alloys and Compounds 489 (2010) 336–338. ซึ่งมีลักษณะที่สอดคล้องกับบทความดังกล่าว จึงยืนยันได้ว่าวิธีปฏิกิริยาของแข็งสามารถสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ชนิด โครงสร้าง delafossite  $R\bar{3}m$  (166) ได้ และสามารถคำนวณค่า lattice parameter ของ  $\text{CuCoO}_2$  ได้ค่า a-axis เป็น 2.84 Å และ c-axis 16.52 Å



รูปที่ 4.4 กราฟ XRD ของสารตัวอย่าง  $\text{CuBO}_2$  ที่ผ่านการสังเคราะห์

##### 4.1.2 Scanning electron microscope(SEM)

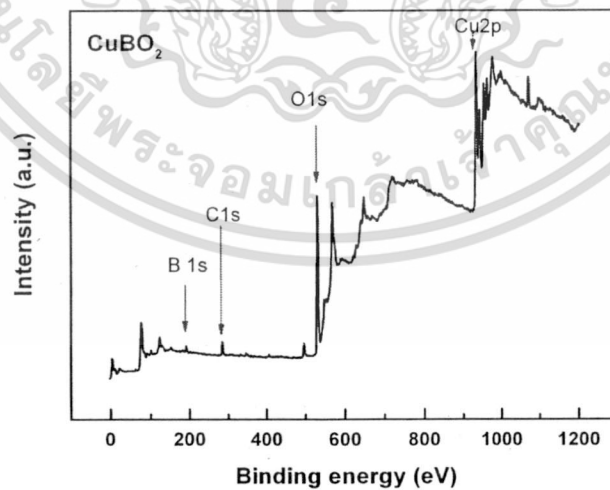
ภาพ SEM แสดงผลึกของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  delafossite ที่ได้สังเคราะห์ขึ้น จากภาพ SEM แสดงขนาดผลึกระดับ 2 ไมครอน และแสดงภาพของผลึกที่เกิดได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ของสารตัวอย่าง  $\text{CuBO}_2$  ที่ผ่านการสังเคราะห์

#### 4.1.4 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

ผลของผล XPS แสดงถึงการวัดองค์ประกอบของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  delafossite ที่ได้สังเคราะห์ขึ้น โดยยืนยันผลว่า มีองค์ประกอบของ Cu B และ O เกิดขึ้นในสารประกอบจริง



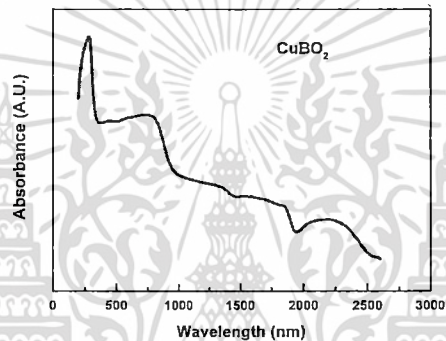
รูปที่ 4.6 กราฟ XPS ของสารตัวอย่าง  $\text{CuBO}_2$  ที่ผ่านการสังเคราะห์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2 สมบัติเชิงแสง

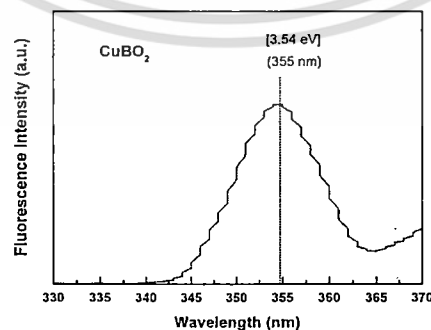
ค่าสมบัติเชิงแสงนั้นประกอบด้วยค่าค่าสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ซึ่งประกอบด้วยค่า Absorption coefficient ค่า Fluorescence emission ค่าช่องว่างพลังงานแบบตรง และ ค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าเนื่องจากความร้อน แสดงในรูปตามลำดับ

ผลค่า Absorption coefficient แสดงดังรูปที่ 4.7 นั้น ได้จากการวัดด้วยเครื่อง UV-VIS-NIR spectrometer สแกนในช่วง 260–2600 nm ของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ที่ได้สังเคราะห์นั้น ได้ผลมีการดูดกลืนมากที่สุดในช่วง 200–300 nm



รูปที่ 4.7 Absorption spectrum ของ  $\text{CuBO}_2$  delafossite

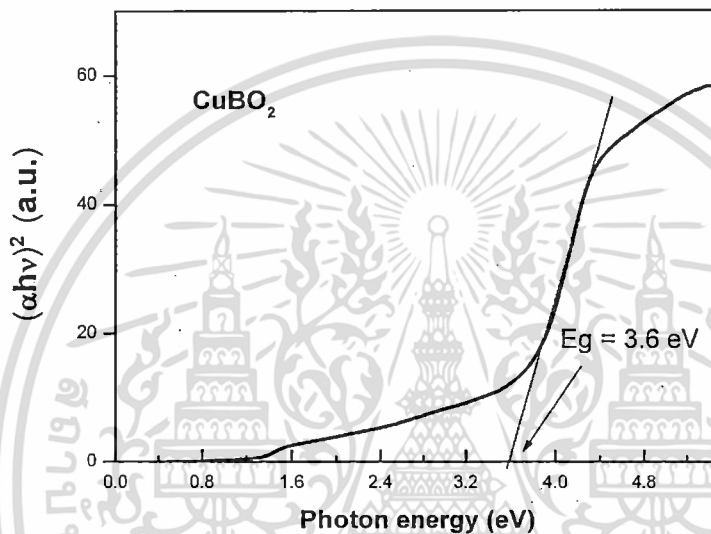
ผลค่า Fluorescence แสดงดังรูปที่ 4.8 นั้น ได้จากการวัดด้วยเครื่อง Fluorescence spectroscopy จากรูปของสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  มีค่าของ emission ที่ 355 nm ซึ่งยืนยันได้ว่าสารประกอบที่เตรียมขึ้นดังกล่าวมีช่องแบบตรงจริง เมื่อคำนวณช่องว่างพลังงานแบบตรงจะได้ประมาณ 3.54 eV



รูปที่ 4.8 Fluorescence emission spectrum ของ  $\text{CuBO}_2$  delafossite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

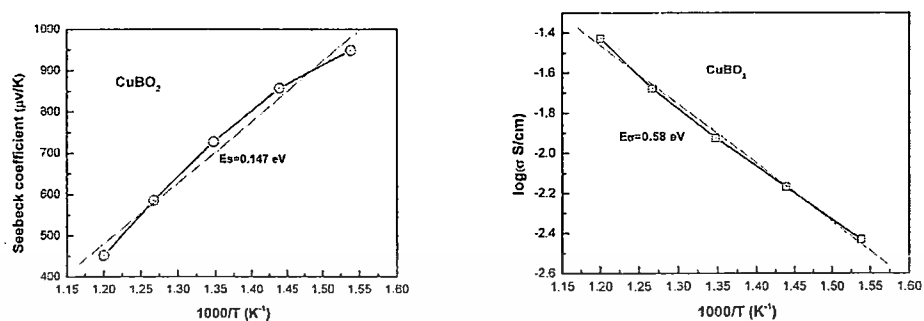
จากค่า Absorption coefficient ที่แสดงในดั่งรูปที่ 4.7 เมื่อมาเขียนกราฟหาค่าช่องว่างพลังงานแบบอ้อมซึ่งแสดงในรูปที่ 4.9 ได้ค่าช่องว่างพลังงานแบบตรงที่จุดแกน x ได้ค่า 3.6 eV ซึ่งสอดคล้องกับค่า Fluorescence emission โดยค่า พลังงานแบบตรง 3.6 eV นั้นมีค่ามากกว่า 3.1 eV นั้นแสดงว่าสารประกอบ CuBO<sub>2</sub> แสดงวัสดุการเป็นตัวโปร่งแสง transparent conducting oxide



รูปที่ 4.9 Direct energy gap ของ CuBO<sub>2</sub> delafossite

รูปที่ 10 แสดงการเขียนกราฟค่า สัมประสิทธิ์ ซีเบค และการนำไฟฟ้าตามอุณหภูมิ จากกราฟ สัมประสิทธิ์ ซีเบคแสดงค่าเป็นบวกแสดงแสดงว่า สารประกอบ CuBO<sub>2</sub> แสดงพฤติกรรมการเป็นตัวนำชนิด บวก p-type และค่านำไฟฟ้ามีการเพิ่ม ตามการเพิ่มของ อุณหภูมิ นั้นแสดงว่าสารประกอบ CuBO<sub>2</sub> แสดง พฤติกรรมการเป็นสารกึ่งตัวนำ

ดั่งจึงสรุปได้ว่าสารประกอบ CuBO<sub>2</sub> ชนิด delafossite แสดงพฤติกรรมการเป็นสารกึ่งตัวนำโปร่งแสง ชนิดบวก



รูปที่ 4.10 Seebeck and electrical conductivity ของ CuBO<sub>2</sub> delafossite



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์  $\text{CuBO}_2$  ชนิดโครงสร้าง delafossite สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง เตรียมจากสารตั้งต้น  $\text{CuO}$  และ  $\text{B}_2\text{O}_3$  เเผาที่อุณหภูมิ  $1005\text{ }^\circ\text{C}$  เพื่อเป็นศึกษาสมบัติเชิงแสง สารตัวอย่าง  $\text{CuBO}_2$  ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นได้ถูกตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วย XRD ตรวจสอบขนาดขอบผลึกด้วย SEM และตรวจสอบส่วนประกอบทางเคมีด้วยวิธี XPS ได้ตรวจวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค อุณหภูมิตั้งแต่  $300\text{ }^\circ\text{C}$  จนถึง  $500\text{ }^\circ\text{C}$  และวัดค่าสมบัติเชิงแสงผ่านค่า Absorption coefficient เพื่อหาค่าช่องว่างพลังงานแบบตรง จากผลการตรวจสอบด้วย XRD สามารถยืนยันได้ว่า วิธีปฏิกิริยาของแข็งสามารถสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ชนิด โครงสร้าง delafossite  $R\bar{3}m$  (166) ได้ โครงค่า lattice parameter มีค่า a-axis เป็น  $2.84\text{ \AA}$  และ c-axis  $16.52\text{ \AA}$  จากตรวจสอบด้วย SEM ปรากฏว่า โครงผลึกของสารประกอบที่สังเคราะห์มีขนาดผลึกในระดับ  $2\text{ }\mu\text{m}$  ไมครอน ผลการตรวจสอบด้วย XPS ยืนยันถึงการมีองค์ประกอบทางเคมีของ Cu B และ O จริง ผลการค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  เป็นตัวนำชนิดบวก สภาพการนำไฟฟ้าแสดงค่าในช่วงสารกึ่งตัวนำ ส่วนค่าสมบัติเชิงแสง ได้ค่าพลังงานแบบตรง  $3.6\text{ eV}$  ซึ่งมีค่ามากกว่า  $3.1\text{ eV}$  นั้นแสดงว่าสารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  แสดงวัสดุสารกึ่งตัวนำออกไซด์โปร่งแสงชนิดบวก

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

สารประกอบ  $\text{CuBO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้ยังมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ในช่วงต่ำกว่า  $0.1\text{ S/cm}$  ดังนั้นจึงควมปรับปรุงให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงขึ้นอีก เพื่อเพิ่มความสามารถในการเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำออกไซด์โปร่งแสงชนิดบวก

## เอกสารอ้างอิง

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *J. Nature*. 389 (1997) 939–942.
- [2] P.A. Cox, *Transition metal oxides an introduction to their electrical structure and properties*, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [3] C. Ruttanapun, W. Prachamon, Aree Wichainchai, *Current Applied Physics* 12 (2012) 166–170.
- [4] Tetsuya Hasegawa et. al., *J. Phys Status Solidi A-APPL MAT*, 207, (2010) 1529–1537.
- [5] [http://en.wikipedia.org/wiki/Transparent\\_conducting\\_film](http://en.wikipedia.org/wiki/Transparent_conducting_film).
- [6] S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, *J. Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) 1891–1900.
- [7] J. Du, Z. Ji, C. Wang, *Central European Journal of Physics* 5 (2007) 103–109.
- [8] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, Y. Hongaromkid, W. Thowladda, *J. Solid State Chem.* (2012), [dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.071](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.071).
- [9] G. Dong, M. Zhang, M. Wang, F. Tang, H. Li, A. Huang, H. Yan, *J. Phys. Chem. Solids*, 73 (2012) 1170–1172.
- [10] S. Kim, J. Lee, J. Kim, Y. Heo, *Current Applied Physics* (2012), [doi:10.1016/j.cap.2012.05.010](https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.05.010).
- [11] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solid.* 48 (1987), 431–434.
- [12] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, *J. Alloys Compd.* 489 (2010) 336–338.
- [13] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [14] V. Eyert, R. Frésard, A. Maignan, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 052402.
- [15] Michael Snure and Ashutosh Tiwari, *Applied Physics Letters* 91, (2007) 092123 .

## ภาคผนวก ก

## บทความเผยแพร่

- 1) **C. Ruttanapun**, S. Kahatta, “**Synthesis and Characterization of CuBO<sub>2</sub> delafossite oxide**”, Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 278.
- 2) **C. Ruttanapun**, S. Kahatta, B. Boonchom, N. Vittayakorn, M. Thongkam, S. Kongteweelert, S. Woramongkonchai, and P. Chaiyasith, “**Optical Properties of Cu<sub>0.95</sub>Pt<sub>0.05</sub>Fe<sub>0.97</sub>Sn<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> for p-type Transparent Conducting Oxide Materials**”, 2013 2<sup>nd</sup> international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 11.
- 3) **Chesta Ruttanapun**; Minraya Sa-nguan-cheep; Sagulthai Kahatta; Prathan Buranasiri and Phumin Jindajitawat, “**Optical and electronic transport properties of p-type CuCoO<sub>2</sub> transparent conductive oxide** ”, Proc. SPIE 8883, ICPS 2013: International Conference on Photonics Solutions, 88831O (June 7, 2013).

[1]

3/19/13 Order Details

[Home](#)   [Registration](#)   [Program](#)   [Download](#)   [Venue](#)   [Contact Us](#)   [Login](#)

**The 8<sup>th</sup> Annual Conference of the Thai Physics Society, March 21-23 2013  
Chiang Mai, Thailand**

[My Papers](#) ▶ [My Account](#) ▶

**Important dates**

Abstract Submission Deadline  
Extended  
January 31, 2013  
February 15, 2013

Notification of Abstract Acceptance  
February 28, 2013

Full Paper Submission Deadline for  
CD Proceeding  
February 28, 2013  
March 5, 2013

Notification of Full Paper  
Acceptance for CD Proceeding  
March 15, 2013

Full Paper Submission Deadline for  
TPS Journal  
March 22, 2013

Deadline for Early Registration  
March 8, 2013

**Payment Details**

UserName: [Guest](#)  
 FullName: [Guest](#) [Edit]  
 Organization: [Edit]

Customer: [Guest](#)

Payment ID: 4129f2ea-d029-49c8-a71f-3d304732da58  
 Date: 3/19/2013 12:53:34  
 Total: 2,200.00 THB  
 Status: \$

Title	Price	Quantity	Total
Synthesis and Characterization of Cu <sub>2</sub> BO <sub>2</sub> decafluoride oxide	2,200	1	2,200.00 THB
<b>Totals:</b>		<b>1</b>	<b>2,200</b>

**Payment Details**

Paid Date: 03/19/2013 12:53:34  
 Payment Method: [Cash](#)

Bank Name: [Bank of Thailand](#)  
 Bank Branch: [Bangkok](#)  
 Paid Price: [2,200.00](#)  
[Download](#)  
[Print Invoice](#)

**Address Information** (โปรดกรอกให้ถูกต้องด้วย) [Edit]

Full Name: [Cherit Jirapornpan](#)  
 Address: [1, Muang Phuan, Chiang Mai, Thailand](#)  
 Address2:  
 City: [Chiang Mai](#)  
 State: [Chiang Mai](#)  
 Zip Code: [50200](#)  
 Country: [Thailand](#)

**Organized by**

[Back](#)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Synthesis and Characterization of $\text{CuBO}_2$ delafossite oxide

Chesta Ruttanapun<sup>1,2\*</sup> and Sagulthai Kahatta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics, Faculty of Science,  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

<sup>2</sup>*Functional Phosphate Materials and Alternative Fuel Energies Research Unit (FPM-AFE), Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand*

\*Corresponding author. E-mail: [chesta.ruttanapun@gmail.com](mailto:chesta.ruttanapun@gmail.com), [krchesta@kmitl.ac.th](mailto:krchesta@kmitl.ac.th)

### Abstract

The  $\text{CuBO}_2$  compound has been synthesized by conventional solid state reaction for investigating properties of oxide materials. The starting powder  $\text{CuO}$  (99.98%) and  $\text{B}_2\text{O}_3$  (98%) were ball milled for 24 h. The ball milled powder was calcined in air at 950 °C for 6 h and the calcined pellet was sintered at 1000 °C for 12 h. The ball milled powder was analyzed using thermogravimetric method for analysis of decomposition and forming phase. The sintered sample was determined the crystallography by XRD. The optical properties will be characterized by FTIR and UV-VIS-NIR spectrophotometer. The DTA/TG result reveals that  $\text{CuBO}_2$  compound begins to exhibit delafossite structure at 940 °C. The XRD results confirm phase of delafossite structure which is the hexagonal space group:  $R\bar{3}m$ . The experimental results of FTIR and UV-VIS-NIR will be reported.

**Keywords:** Delafossite oxide,  $\text{CuBO}_2$ , oxide materials.

*Advanced Materials Research Vol. 717 (2013) pp 15-20*  
 © (2013) Trans Tech Publications, Switzerland  
 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.717.15

## Optical Properties of $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ for *p*-type Transparent Conducting Oxide Materials

Chesta Ruttanapun<sup>1,3,a,\*</sup>, Sagulthai Kahatta<sup>1,b</sup>, Banjong Boonchom<sup>2,3,c</sup>,  
 Naratip Vittayakorn<sup>2,d</sup>, Montree Thongkam<sup>2,3,e</sup>, Samart Kongteweeler<sup>2,3,f</sup>,  
 Somsak Woramongkonchai<sup>2,3,g</sup>, and Pachenchaiput Chaiyasit<sup>2,3,h</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>3</sup>Functional Phosphate Materials and Alternative Fuel Energies Research Unit (FPM-AFE), King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

\*chesta.ruttanapun@gmail.com, <sup>b</sup>sagulthai@hotmail.com, <sup>c</sup>kbbanjon@gmail.com,  
<sup>d</sup>naratipcmu@yahoo.com, <sup>e</sup>mjacky27@hotmail.com, <sup>f</sup>samart75@hotmail.com,  
<sup>g</sup>kwsomsa@kmitl.ac.th, <sup>h</sup>pachemchaiput@gmail.com

**Keywords:** Optical properties; Delafossite Oxide compound; *p*-type transparent conducting oxide.

**Abstract.** The  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample has been synthesized by a solid-state reaction to investigate optical properties of materials of transparent conducting oxide. Crystal structure was characterized by XRD. The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured in the high temperature (300 to 860 K), while the XPS and UV-VIS-NIR spectra were analyzed at room temperature. The XRD peaks confirm the samples forming the delafossite structure phase. The Seebeck coefficient reveals the samples displays the *p*-type conducting. The XPS spectra show the  $\text{Sn}^{2+}$  state stabilizing in this compound. The optical direct gap is 3.45 eV as a visible-transparent material. These results support that the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  oxide compounds, of which the  $\text{Cu}^{1+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  sites are substituted by the  $\text{Pt}^{1+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$  ions respectively, are *p*-type transparent conducting oxide materials.

### Introduction

The applications of transparent conducting oxide[1] (TCO) materials are used for transparent electrodes, touch screen, and smart mobile phone. The TCO materials are depended on band energy gaps as corresponding to the region of visible light in the range of 1.59 eV to 3.26 eV. Therefore, to protect the visible light photon exiting electron from the top of valence band(VB) to the bottom of conduction band(CB), the energy gaps ( $E_g$ ) of TCO materials much need greater than 3.1 eV[1–2]. There are a few compound in *p*-type TCO such as  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  which is  $E_g \approx 3.3$  eV [3]. Recently, the TCO materials in *p*-type conducting [4–6] are interesting to discover new compounds. Kawazoe et al. [1] have reported that the thin film  $\text{CuAlO}_2$  displays *p*-type TCO material due to containing the direct energy gap in 3.5 eV with showing *p*-type conductor. In addition, Benko et al.[7] have reported that the  $\text{CuFeO}_2$  compounds displaying *p*-type TCO with direct energy gap in 3.45 eV. Ruttanapun et al. [8] have showed that the  $\text{CuFeO}_2$  bulk contained the electrical conductivity in 3 S/cm at room temperature.

Moreover, Ruttanapun et al. [2] have reported that the Pt-doped in  $\text{CuFeO}_2$  compound can enhance the electrical conductivity. To the best of our knowledge, however, there has been no report concerning the optical properties of the simultaneous Pt-doped and Sn-doped into  $\text{CuFeO}_2$  compound for  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  compound.

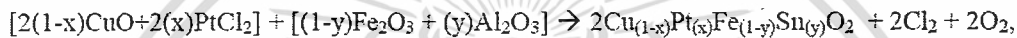
All rights reserved. No part of contents of this paper may be reproduced or transmitted in any form or by any means without the written permission of TTP, www.ttp.net. (ID: 115.67.71.245-31/05/13,03:00:20)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The aim of this paper, therefore, is to investigate the optical properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  compound for p-type TCO materials. The optical properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  sample have been investigated. In addition, the x-ray diffraction (XRD), Seebeck coefficient, electrical conductivity, and UV-VIS-NIR spectra for identifying of allow direct gap with phonon energy are discussed. Finally, the effect of the Pt and Sn substitution into the  $\text{CuFeO}_2$  is reported with comparison to  $\text{CuFeO}_2$  result of our previous work[2].

### Materials and methods

Polycrystalline sample of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound was synthesized by a direct solid-state reaction as shown in the following equation:



where  $x=0.05$  and  $y=0.03$ . Stoichiometric amounts of high-purity powders  $\text{CuO}$  (Merk, 99.98%),  $\text{PtCl}_2$  (Sigma-Aldrich, 98%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99%) and  $\text{SnCl}_2$  (99%) were ball milled with poly vinyl alcohol solution for 24 h. The ball milled powder was calcined in air atmosphere at temperature 950 °C for 6 h. The calcined sample was cool hydraulic pressed into pellets of 12 mm diameter with 2-3 mm thickness. The resulting pellets were sintered by performing on alumina crucible in furnace at 1050 °C under air atmosphere for 15 to 25 hours. After heat treatment, the samples were kept rapidly quenched to room temperature.

The phase of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  specimen was characterized by the powder x-ray diffraction (XRD) of PHILIPS model: X' Pert MPD using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation with  $2\theta = 20^\circ$  to  $80^\circ$  with 0.02 steps. Microstructures of the samples were observed by scanning electron microscope (SEM) using the JEOL model: JSM-5410. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on AXIS Ultra DLD with  $\text{Al K}\alpha$  (150 W) X-ray source (photon energy 1486.6 eV) on correction binding energies for specimen charging in the XPS spectral analysis by referencing C 1s peak to 254 eV. The Seebeck coefficient and electrical resistivity were simultaneously measured on the  $4.63 \times 3.52 \times 19.22 \text{ mm}^3$  sample bar using an ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoelectric property measurement system under a low-pressure helium atmosphere. The optical transmission spectra were recorded on powder sample at room temperature by using a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC) in the range of 300 to 800 nm.

### Results & Discussion

**Material characterization.** The XRD patterns of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample are showed in Fig 1. The standard phase of ICSD:01-075-2146 for the  $\text{CuFeO}_2$  delafossite and XRD phase of  $\text{CuFeO}_2$  with from previous work[2] are inserted for referencing phase. The XRD peaks of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  display phase of the delafossite structure relating to the ICSD: 01-075-2146, phase of  $\text{CuFeO}_2$ -based[2] and an impurity phase of the  $\text{CuO}$  (ICSD Card File:01-089-5897). The XRD patterns of the sample show peaks corresponding to the peaks of the referencing phase and appear the phase of the  $\text{CuO}$ . This result confirms that the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample forms phase of the delafossite of hexagonal structure (space group:  $R\bar{3}m$ ).

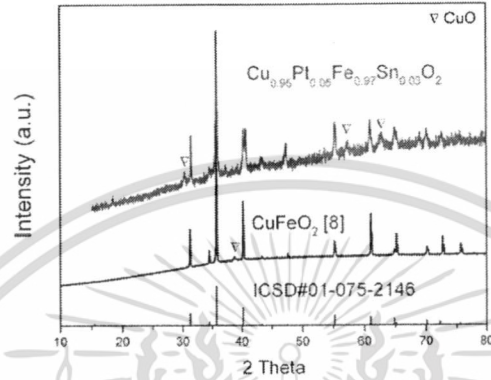


Fig. 1. The XRD patterns of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample, the reference  $\text{CuFeO}_2$ -based[2] and ICSD standard file.

The lattice spacing parameter of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples for the a-axis and c-axis length exhibits 3.0459 Å and 17.1556 Å, respectively. The lattice distance of the  $\text{CuFeO}_2$ -based[2] for the a-axis and the c-axis is 3.0334 Å and 17.1598 Å, respectively. The results display that the lattice parameter of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples is larger than that of  $\text{CuFeO}_2$  sample-based[2]. The result is caused from the partial substitution of the large atomic radii of the  $\text{Sn}^{2+}$  (1.36 Å) for the  $\text{Fe}^{3+}$  (0.69 Å) sites and the  $\text{Pt}^{1+}$  (0.60 Å) for the  $\text{Cu}^{1+}$  (0.46 Å) [9] sites into the  $\text{CuFeO}_2$  structure.

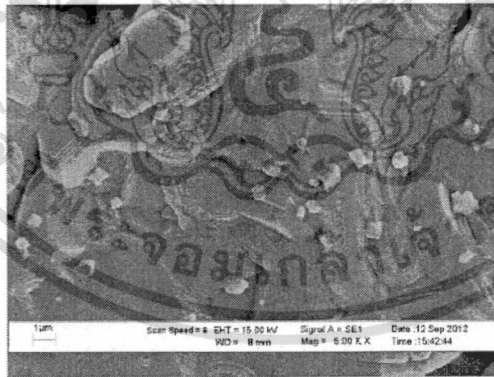


Fig. 2 The microstructure and morphology of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample.

The microstructure of the sample was observed by SEM as shown in Fig.2. The grain crystal size of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample is approximately 1 to 6 μm as indicating the complete reaction in sintering process.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

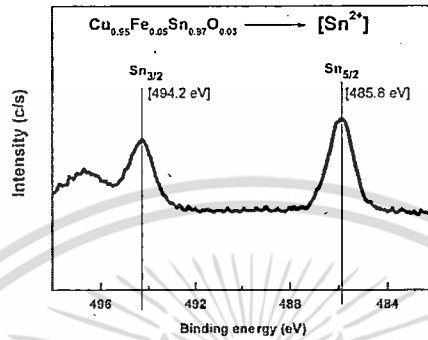


Fig. 3 The X-ray photoelectron spectrum for the  $\text{Sn}3d_{3/2}$  and  $\text{Sn}3d_{5/2}$  of the  $\text{Sn}^{2+}$  signals for the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample.

The X-ray photoelectron spectrum (XPS) is used to analyze the stable oxidation valency state of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample. The  $\text{Sn}3d$  spectrum for the valence state of the Sn ion ( $\text{Sn}3d_{3/2}$  and  $\text{Sn}3d_{5/2}$  core shells) of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  is shown in Fig. 3. The peaks display that the binding energies of the  $\text{Sn}3d_{3/2}$  and  $\text{Sn}3d_{5/2}$  signals stay 494.2 eV and 485.8 eV, respectively. The XPS peaks confirm that the oxidation state for Sn ions of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample stably exists in  $\text{Sn}^{2+}$  state as corresponding to the articles of Li [10] and Cantão [11] which have reported the  $\text{Sn}3d_{3/2}$  at 494.8 eV and the  $\text{Sn}3d_{5/2}$  at 485.8 eV for  $\text{Sn}^{2+}$  ion state.

**Electrical properties.** The Seebeck coefficient ( $S$ ) and the Arrhenius plot of electrical conductivity of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples and the  $\text{CuFeO}_2$ -based [2] as a function invert-temperature are shown in Fig. 4. The results reveal that Seebeck coefficients of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples are positive sign over the measured temperature range as indicating p-type conductor materials dominating by the nature hole carriers. The  $S$  results, at room temperature, of the sample are range of 317 to 350  $\mu\text{V}/\text{K}$  in the temperature range of 860 to 320 K. This value indicates that the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound displays a semiconductor material. All results of the Seebeck value of the sample are larger than the value of the  $\text{CuFeO}_2$ -based [2]. The relation of p-type Seebeck coefficient is expressed by the equation [12] of  $S = (k_B / e) [(E_s / k_B T) + A]$ , where  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $e$  is the electronic charged constant,  $E_s$  is the activation energy for the production of free carriers, and  $T$  is the absolute temperature and  $A$  is a constant. The activation energy for the production of free carriers ( $E_s$ ), which is expressed [12] by  $E_s = (E_F - E_v)$ , is obtained by plotting the  $S$  vs.  $1000/T$  as shown in the Fig. 5(a). The  $E_s$  value corresponds to the energy difference between upper the valence-edge energy ( $E_v$ ) and the Fermi energy level ( $E_F$ ) as indicating the the Fermi energy value in semiconductor. The result of  $E_s$  value for the sample is 21.05 meV as the Fermi level above the valence band.

The Arrhenius plot of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample ( $\log \sigma$  vs.  $T^{-1}$ ), is shown in Fig. 4(b). The relation of Arrhenius corresponds to equation of electrical conductivity by the following relation of  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_\sigma / k_B T)$  [12] where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $E_\sigma$  is activation energy of conduction,  $T$  is the absolute temperature and  $\sigma_0$  is constant. The activation energy ( $E_\sigma$ ), which is obtained from slopes of  $\log \sigma$  vs. invert of temperature ( $T^{-1}$ ), corresponding to the activation energy of acceptor levels in a p-type semiconductor. The straight line with negative slope indicates the positive activation energy ( $E_\sigma$ ) value. The  $E_\sigma$  value of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples and  $\text{CuFeO}_2$ -based [2] are 243 and 49 meV, respectively. The positive activation energy display the shallow or deep acceptor

levels in the band gap of the p-type semiconductor. The  $E_{\sigma}$  values show that the activation energy of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample is larger than that of the  $\text{CuFeO}_2$ -based [2]. The large activation energies of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  correspond to the deep acceptor level.

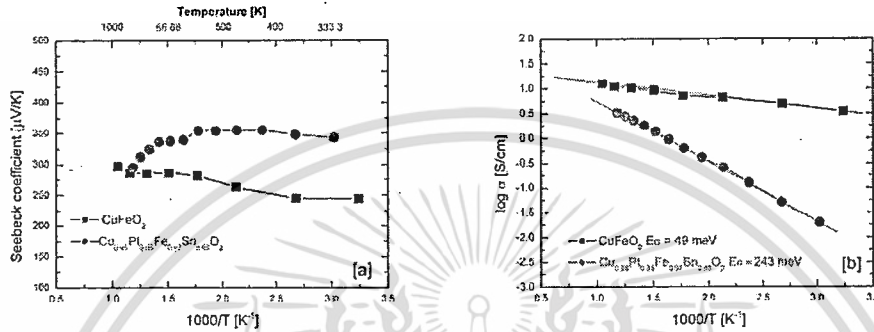


Fig. 4 (a) The Seebeck coefficient and (b) the log of electrical conductivity as a function of inverse temperature for the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample and the reference  $\text{CuFeO}_2$ -based [2].

**Optical properties.** The absorption coefficient [13] ( $\alpha$ ) spectrum and direct energy gap of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample at room temperature are shown in Fig. 5. The absorption coefficient of the sample as shown in Fig. 5(a) displays in a range of energy from 1 to 5 eV. The spectrum reveals that the hard absorbability of the samples shows in the energy range of 4 to 5 eV (the UV region), and the soft absorbability is in the energy range of 1.0 to 4 eV (the Near IR and the visible light regions).

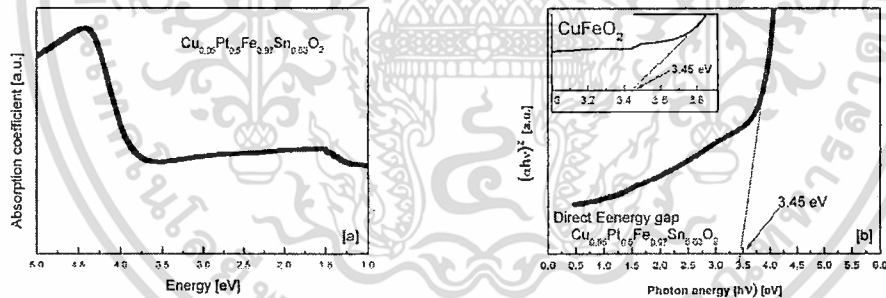


Fig. 5. (a) The absorption coefficient and (b) direct energy gap of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples at room temperature.

The direct energy gaps of the samples is shown in Fig. 5(b) and the energy gap of  $\text{CuFeO}_2$ -based [2] is inserted for comparison with the energy of the sample. The allowed direct transition relation with absorption coefficient is expressed by the following equation [13] of  $(ah\nu)^2 = B(h\nu - E_{gd})$ , where  $B$  is a constant,  $h\nu$  is photon energy and  $E_{gd}$  is the direct energy gap. The direct energy gap ( $E_{gd}$ ) is obtained from a plot of  $(ah\nu)^2$  vs.  $h\nu$  [13] with taking the intercept on the axis of photon energy. The results show that the direct energy gap of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound is 3.45 eV. This value is similar to the  $\text{CuFeO}_2$ -based [2]. In nature, the region of energy spectrum for visible light is in the ranging from 1.7 eV to 3.1 eV. The energy gap ( $E_{gd}$ ) for visible light transparent material is much larger than 3.1 eV. Also, the result reveals that the direct energy gap of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound is larger than 3.1 eV. Therefore, the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound can transfer the photons energy in region of the visible light spectrum. This result confirms that the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound is a material of transparent visible light. Totally, the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound displays a material of the p-type transparent conducting oxide (as p-type TCO).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### Summary

The  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound has been prepared by the solid state reaction method. The XRD results reveal the samples forming delafossite structure relating to the peak of  $\text{CuFeO}_2$ -based. The XPS data confirm that the Sn-doped for  $\text{Fe}^{3+}$  sites is stable in  $\text{Sn}^{2+}$  state to display p-type corresponding with the positive of Seebeck coefficient. The activation energy which is obtained from electrical conductivity displays 0.234 eV. The UV-VIS-NIR spectra of sample exhibits the transparent conducting oxide materials with the direct allow transition energy gap of 3.45 eV. Totally, the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound is a candidate material for p-type transparent conducting oxide.

### Acknowledgments

The authors would like to thank Asst. Prof. Dr. Rungnapa Niyompan and Asst. Prof. Dr. Anuson Niyompan, the Department of Physics, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University for providing XRD facilities. This work is financially supported by KMITL Research Fund, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand.

### References

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kuriita, H. Yanagi, and H. Hosono, *J. Nature*. 389 (1997) 939–942.
- [2] C. Ruttanapun, W. Prachamon, Aree Wichainchai, *Current Applied Physics* 12 (2012) 166-170.
- [3] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 220–222.
- [4] S. Sheng, G. Fang, C. Li, S. Xu, X. Zhao, *J. Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) 1891–1900.
- [5] J. Du, Z. Ji, C. Wang, *Central European Journal of Physics* 5 (2007) 103–109.
- [6] M. Snure, A. Tiwari, *J. Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 092123.
- [7] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solid.* 48 (1987), pp. 431–434.
- [8] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4588-4594.
- [9] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, “*Solid State Physics*”, Saunders College Publishing, USA, 1976.
- [10] Q. Li, T. Kako, J. Ye, *Inter. Jour. Hydro. Energy* 36 (2011) 4716 - 4723.
- [11] F. Cantão, W. Melo, L. Oliveira, A. Silva, *Quim. Nova*, 33 (2010) 528-531.
- [12] P.A. Cox, *Transition metal oxides an introduction to their electrical structure and properties*, Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [13] A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, S. Das, K.K. Chattopadhyay, *Physica B*, 370 (2005) 264–276.

[3]

## Optical and electronic transport properties of *p*-type $\text{CuCoO}_2$ transparent conductive oxide

Chesta Ruttanapun<sup>\*a,b,c</sup>, Minraya Sa-nguan-cheep<sup>a</sup>,  
Sagulthai Kahatta<sup>a</sup>, Prathan Buranasiri<sup>a</sup>, Phumin Jindajitawat<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup>Advance Functional Materials Research Laboratory,  
Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>c</sup>Functional Phosphate Materials and Alternative Fuel Energies Research Unit (FPM-AFE),  
Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang,  
Bangkok, 10520, Thailand

### ABSTRACT

The  $\text{CuCoO}_2$  sample has been synthesized by a conventional solid-state reaction method to investigate electronic transport and optical properties for *p*-type transparent conducting oxide materials. The crystal structure was characterized by XRD. The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured in the high temperature. The UV-VIS-NIR and FTIR spectra were analyzed at room temperature. The XRD peaks confirm the samples forming the delafossite structure phase. The Seebeck coefficient sign confirms the samples displays the *p*-type conducting. The electronic transport energy for activating free carrier production and conduction contain 0.276 eV and 0.131 eV, respectively. The optical direct gap is 3.65 eV which is a visible-transparent oxide material. These results support that the  $\text{CuCoO}_2$  oxide compound is *p*-type transparent conducting oxide materials.

Keywords:  $\text{CuCoO}_2$ , Optical, Electronic transport, Transparent conducting oxide

### 1. INTRODUCTION

Transparent conducting oxide[1] (TCO) materials are used for the applications of transparent electronic devices such as: electronic touch screen, mobile phone and transparent electrodes. The TCO materials are depended on band energy gaps corresponding to the visible light region between the ranging of 1.59 eV to 3.26 eV. The energy gaps ( $E_g$ ) of TCO materials much need greater than 3.1 eV[1–2] for protecting the visible light photon exiting electron from the top of valence band(VB) energy to the bottom of conduction band(CB) energy. Present day, the *p*-type TCO materials [4–6] are interesting to discover new compounds. The example of *p*-type TCO consists of  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  ( $E_g \sim 3.3$  eV [3]) and thin film  $\text{CuAlO}_2$  ( $E_g=3.5$  eV [1]). Furthermore, the report of Benko et al.[4] have reported that the  $\text{CuFeO}_2$  compounds, which is in a group of delafossites structure, displays a *p*-type TCO with direct energy gap in 3.45 eV.

Other compounds in the delafossite structure, Ruttanapun et al. [5–6] have reported that the Pt-doped in  $\text{CuFeO}_2$  as  $\text{CuPtFeO}_2$  compound and the Sn-doped in  $\text{CuFeO}_2$  as  $\text{CuFeSnO}_2$  can display the *p*-type TCO with  $E_g = 3.45$  eV. Also, the compounds in delafossite group are interesting for investigating the optical and electronic transport properties for *p*-type TCO materials. To the best of our knowledge, however, there has been no report concerning the optical properties and the electronic transport properties of  $\text{CuCoO}_2$  delafossite-oxide compound.

\*chesta.ruttanapun@gmail.com, krchesta@kmitl.ac.th; phone: +66-02-326-4339-53 ext. 285 to 6; fax:+66-02-326-4413

ICPS 2013: International Conference on Photonics Solutions, edited by Prathan Buranasiri, Sarun Sumriddetchkejom,  
Proc. of SPIE Vol. 8883, 88831O · © 2013 SPIE · CCC code: 0277-786X/13/\$18 · doi: 10.1117/12.2021992

Proc. of SPIE Vol. 8883 88831O-1

Downloaded From: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/> on 06/16/2013 Terms of Use: <http://spiedigitallibrary.org/terms>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The aim of this work, therefore, is to investigate the electronic transport and optical properties of  $\text{CuCoO}_2$  compound for p-type TCO materials. The electronic and optical properties of  $\text{CuCoO}_2$  sample have been investigated. In addition, the x-ray diffraction (XRD), Seebeck coefficient, electrical conductivity, and UV-VIS-NIR and FTIR spectra for identifying of allow direct gap with phonon energy are discussed. Finally, the electronic transport energy for activating free carrier production and conduction are reported.

## 2. EXPERIMENT

### 2.1 Materials

Polycrystalline specimen of  $\text{CuCoO}_2$  was synthesized by a conventional direct solid-state reaction as shown in the equation:



Stoichiometric amounts of high-purity powders  $\text{CuO}$ (99.98%) and  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (99%) were ball milled with alcohol solution (95%) for 24 h. The ball milled powder was calcined in air at temperature 1005 °C for 6 h. Then, the calcined sample was cool hydraulic pressed into pellets of 12 mm diameter with 2-3 mm thickness. The resulting pellet was sintered by performing on alumina crucible in furnace at 1050 °C under air for 24 hours. After heat treatment, the specimens were rapidly quenched to room temperature.

### 2.2 Methods

The phase of the sample was characterized by the powder x-ray diffraction (XRD) of PHILIPS model: X' Pert MPD using Cu K $\alpha$  radiation with  $2\theta = 10^\circ$  to  $80^\circ$  with 0.02 steps. Microstructures of the samples were observed by scanning electron microscope (SEM) using the JEOL model: JSM-5410. The FTIR spectra for bonding information was investigated on powder sample by using a Fourier transform infrared spectrophotometer (Perkin-Elmer Spectrum GX FT-IR/FT-Raman spectrometer) at room temperature. The optical transmission spectra were recorded on powder sample at room temperature by using a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu UV-3101PC). The Seebeck coefficient and electrical resistivity were simultaneously measured on the sample bar using an ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoelectric property measurement system under a low-pressure helium atmosphere.

## 3. RESULTS & DISCUSSION

### 3.1 Material characterization

The XRD patterns of the  $\text{CuCoO}_2$  sample are showed in Fig. 1. The XRD peaks of the  $\text{CuCoO}_2$  display phase of the delafossite structure relating to the ref [7]. This result confirms that the  $\text{CuCoO}_2$  sample forms phase of the delafossite of hexagonal structure (space group: R-3m). The lattice spacing parameter of the sample for the a-axis and c-axis length exhibits 3.12359 Å and 17.00562 Å, respectively.

The microstructure from SEM image of the  $\text{CuCoO}_2$  sample is shown in Fig. 2. The morphology of the sample displays the grain size in the ranging of 1  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ .

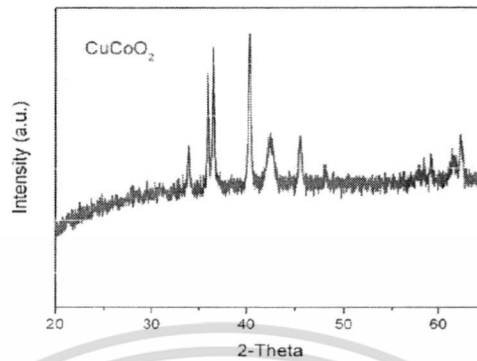


Fig. 1. The XRD patterns of the  $\text{CuCoO}_2$  sample.

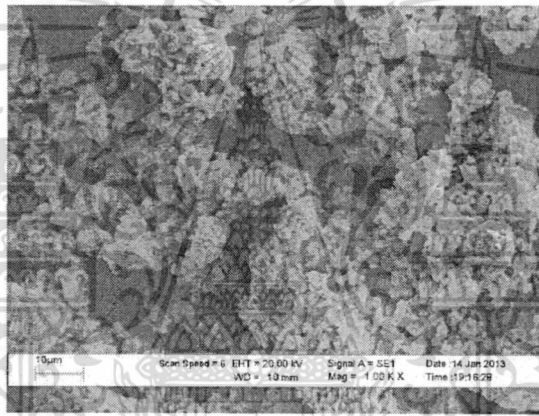


Fig. 2 The microstructure and morphology of the  $\text{CuCoO}_2$  sample.

The results of FTIR spectra of  $\text{CuCoO}_2$  sample in the wave number ranging of  $500$  to  $4000\text{ cm}^{-1}$  are shown in Fig. 3. The transmission peaks are assigned to the peaks of Cu-O and Cu-O bonding vibrations. The peak at  $590\text{ cm}^{-1}$  is displayed to the Cu-O stretching vibration and the peak around  $700\text{ cm}^{-1}$  is presented to the Cu-O stretching vibrations in  $\text{CuO}_6$  distorted octahedral [8-9]. The bonding vibration between the ranging of  $500$  to  $1020\text{ cm}^{-1}$  is the energy of the phonon vibration to co-operate with the photon energy for electron transition in the inter-band of allow indirect gap in the  $\text{CuCoO}_2$  delafossite.

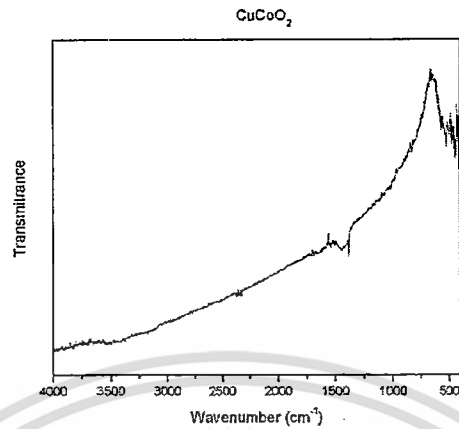


Fig. 3 The FTIR spectra of the  $\text{CuCoO}_2$  sample at room temperature.

### 3.2 Optical properties

The absorption coefficient ( $\alpha$ ) spectra of the  $\text{CuCoO}_2$  sample at room temperature is shown in Fig. 4. The absorption value of the sample illustrates in a range of wavelength from 200 to 1000 nm. The spectra show that the heavy absorbability is in the range of 200 to 350 nm which is the UV region, and the soft absorbability is in the range of 350 to 1000 nm which is the visible light regions.

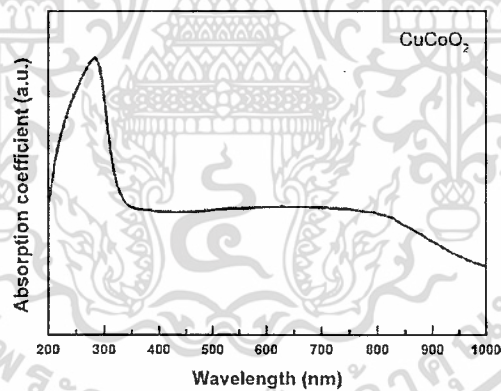


Fig. 4 The absorption coefficient of the  $\text{CuCoO}_2$  sample.

The optical direct gap of the  $\text{CuCoO}_2$  samples is shown in Fig. 5. The allowed direct transition cooperated to the absorption coefficient is related to the equation [10]  $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ , where  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the direct energy gap and  $A$  is the constant. The  $E_g$  can be calculated by a plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  [10] with taking the intercept on the axis of photon energy. The results display that the  $E_g$  of the  $\text{CuCoO}_2$  is 3.65 eV. In nature, the region of energy spectrum for visible light is in the ranging from 1.7 eV to 3.1 eV. The energy gap for visible light transparent material is much larger than 3.1 eV. Obviously, the direct energy gap of the  $\text{CuCoO}_2$  is larger than 3.1 eV. Therefore, the  $\text{CuCoO}_2$  can transfer the photons energy in region of the visible light spectrum which is a material of transparent visible light.

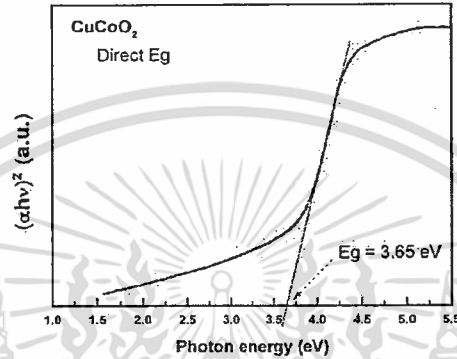


Fig. 5 The direct energy gap of  $\text{CuCoO}_2$  sample at room temperature.

### 3.3 Electronic transport properties

The Seebeck coefficient ( $S$ ) as a function invert-temperature is shown in Fig. 6. The results show that Seebeck coefficients of the  $\text{CuCoO}_2$  sample are positive sign as indicating a p-type conductor material dominating by the nature hole carriers. This result confirms that the  $\text{CuCoO}_2$  compound exhibits a material of the p-type transparent conducting oxide (as p-type TCO). The relation of p-type Seebeck coefficient with invert-temperature is expressed by the equation: [11]  $S = (k_B/e)[(E / k_B T) + A]$ , where  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $e$  is the electronic charged constant,  $E_s$  is the activation energy for the production of free carriers, and  $T$  is the absolute temperature and  $A$  is a constant. The activation energy for the production of free carriers ( $E_s$ ), which is expressed [11] by  $E_s = (E_F - E_V)$ , is obtained by plotting the  $S$  vs.

$1000/T$  as shown in the Fig. 6. The  $E_s$  value corresponds to the energy difference between upper the transport energy level ( $E_T$ ) (where is the energy band for carriers transporting in a single band, and the energy level for carriers transporting by hopping mechanism) and the Fermi energy level ( $E_F$ ) as indicating the Fermi energy value in semiconductor. The  $E_s$  value for the sample is approximately 0.275 eV as the Fermi level above the valence band.

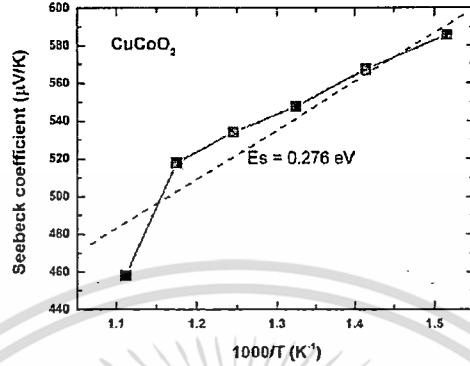


Fig. 6 The Seebeck coefficient as a function of invert temperature for the CuCoO<sub>2</sub> sample.

The Arrhenius plot for electrical conductivity of the CuCoO<sub>2</sub> sample ( $\log \sigma$  vs.  $T^{-1}$ ), is shown in Fig. 7. The relation of Arrhenius corresponds to equation of electrical conductivity in the relation: of  $\sigma = \sigma_0 \exp(Ea/k_B T)$  [12] where  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $Ea$  is the activation energy of conduction,  $T$  is the absolute temperature and  $\sigma_0$  is the constant. The activation energy ( $Ea$ ), which is excerpted from slopes of  $\log \sigma$  vs. invert of temperature ( $T^{-1}$ ), corresponding to the activation energy of acceptor levels in a p-type semiconductor. The straight line with negative slope indicates the positive value of the activation energy ( $Ea$ ) value. The result shows that the  $Ea$  of the CuCoO<sub>2</sub> sample 0.131 eV. The positive activation energy displays the shallow or deep acceptor levels in the band gap of the p-type semiconductor.

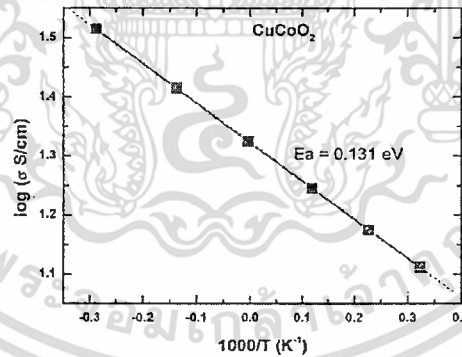


Fig. 7 The log of electrical conductivity as a function of invert temperature for the CuCoO<sub>2</sub> sample.

#### 4. CONCLUSION

The  $\text{CuCoO}_2$  compound has been prepared by the solid state reaction method. The XRD results confirm the sample forming delafossite structure. The Seebeck coefficient reveals the sample display p-type corresponding with the positive sign of Seebeck coefficient. The activation energy for free carrier production, and for carrier conduction are obtained

0.276 eV and 0.131 eV, respectively. The UV-VIS-NIR spectra confirm that the sample is the transparent conducting oxide materials with the direct allow transition energy gap of 3.65 eV. From the results, these can be concluded that the  $\text{CuCoO}_2$  delafossite-type oxide compound display a p-type transparent conducting oxide materials.

#### ACKNOWLEDGMENTS

Financial support was a grant of KMITL Research Fund, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand.

#### REFERENCES

- [1] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *J. Nature*, 389 (1997) 939–942.
- [2] C. Ruttanapun, W. Prachamon, Aree Wichainchai, *Current Applied Physics* 12 (2012) 166-170.
- [3] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, H. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 220–222.
- [4] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solid.* 48 (1987), 431–434.
- [5] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, *J. Alloy. Comp.* 509 (2011), 4588–4594.
- [6] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkani, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai, *J. Appl. Phys.*, 113 (2013), 023103.
- [7] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, *J. Alloy Compd.* 489 (2010), 336–338.
- [8] A. N. Banerjee, R. Maity, and K. K. Chattopadhyay, *Mater. Lett.* 58, 10–13 (2004).
- [9] C. K. Ghosh, S. R. Popuri, T. U. Mahesh, and K. K. Chattopadhyay, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52, 75–81 (2009).
- [10] A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, S. Das, K.K. Chattopadhyay, *Physica B*, 370 (2005) 264–276.
- [11] D. Ko, J. J. Urban, and C. B. Murray, *J. Nano Lett.* 10, 1842–1847 (2010).
- [12] P.A. Cox, *Transition metal oxides an introduction to their electrical structure and properties*, Clarendon Press, Oxford, (1995).

## ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

**Dr.Chesta Ruttanapun**

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

มือถือ 0815104965

E-mail: krchesta@kmitl.ac.th, chesta.ruttanapun@gmail.com

### ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2541
วท.ม.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2546
ปร.ด.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2554

### รางวัลที่ได้รับ

[1] ได้รับรางวัลเป็นประกาศนียบัตรและเข็มเกียรติยศเพื่อแสดงว่าเป็นผู้สอบได้คะแนนยอดเยี่ยมอันดับ 3 ในปี 2555 (26 สิงหาคม 2555) ในหลักสูตรวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต จาก มุลินธิ ศ.ดร.แถบ นีละนิธิ โดยเป็นรางวัลการศึกษายอดเยี่ยมชั้นวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต พิจารณาจากผลงานได้รับการตีพิมพ์แล้วในวารสารที่มี Impact factor รวมกันแล้วได้สูงสุด 3 อันดับแรก ของประเทศ (สาขาฟิสิกส์) จากผู้จบการศึกษา ปี 2554

[2] ได้รับรางวัล บทความดีเด่น (Best Paper Award) จากบทความ “สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุออกไซด์  $\text{CuFeO}_2$  เคลทาฟอสไฟด์ที่เจือด้วยอะตอม Al, Sn, Ti และ Au” ในงานประชุมวิชาการ การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 9 จัดโดย คณะ วิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร ที่ชลพฤกษ์ รีสอร์ท อ.บ้านนา จ.นครนายก ระหว่างวันที่ 8-10 พฤษภาคม 2556 โดยเป็นการประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย (Conference on Energy Network of Thailand; E-NETT)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[3]ได้รับรางวัล Best Paper Award จากบทความวิจัยเรื่อง “Thermoelectric Properties of Sn<sup>2+</sup>-Substituted CuFeO<sub>2</sub> Delafossite-Oxide” ในงานประชุมวิชาการนานาชาติ International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013) ระหว่างวันที่ 21-24 สิงหาคม 2556 จัดโดย King Mongkut’s Institute of Technology Ladkrabang, Thailand (KMITL) ร่วมกับ Tokai University, Japan และ Fukuoka Institute of Technology, Japan

## Reviewer

### [1] JOURNAL OF APPLIED PHYSICS

#### ประสบการณ์งานวิจัย

พ.ศ. 2542 – 2546

เป็นผู้ช่วยวิจัย: โครงการคอมพิวเตอร์จำลองแบบเซลล์แสงแดดกลับแซนด์วิชใน 2 มิติ ทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (สกว.) หนึ่งในชุดโครงการพัฒนาเซลล์แสงแดดไทยสู่ความเป็นเลิศ โดย ผศ. บำรุง สมสวัสดิ์ เป็นหัวหน้าโครงการ ปฏิบัติงาน ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

พ.ศ. 2546 – 2555

#### ดำรงตำแหน่งผู้ช่วยนักวิจัย

งาน: ห้องปฏิบัติการวิจัยการจำลองขนาดใหญ่ Large Scale Simulation Lab (LSR)

ฝ่าย: หน่วยวิจัยสารสนเทศ การสื่อสารและการคำนวณ

ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC)

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)

#### มีงานวิจัยดังนี้

1) โครงการพัฒนาโปรแกรมและจำลองแบบด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ (2546-2552)

1.1) โครงการ 3-D Finite Element Solar Cell simulation

1.2) โครงการพัฒนาโค้ดคำนวณแบบขนาน Parallel FEM Toolkit

2) โครงการการพัฒนาเทคโนโลยีการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟต้นแบบในระดับอุตสาหกรรม (ทุน สวทช.) ดำเนินการวิจัยร่วมระหว่าง ห้องปฏิบัติการ LSR (NECTEC) กับ ห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีพลาสมาเพื่อการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประยุกต์ทางกลกรรม ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ โดยมี ผ.ศ. ดร. หมุดตอเล็บ หนิสอ เป็นหัวหน้าโครงการ(พ.ศ.2553-ปัจจุบัน)

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

วารสารนานาชาติ

- [1] T. Seetawana\*, U. Seetawanb, A. Ratchasina, S. Srichaia, K. Singsooga, W. Namhongsaa, **C. Ruttanapun**, S.Siridejachai, “Analysis of Thermoelectric Generator by Finite Element Method, *Procedia Engineering*”, 2012; 32: 1006–1011. (Corresponding author: T. Seetawana).
- [2] **C. Ruttanapun\***, W. Prachamon, A. Wichainchai, “Optoelectronic properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) delafossite for p-type transparent conducting oxide” *Current Applied Physics*, Vol 12, No1, (2012), pp.166-170. **Impact Factor: 1.74**, (Corresponding author: **C. Ruttanapun**).
- [3] **C. Ruttanapun\***, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, ”Thermoelectric properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  ( $0.0 \leq x \leq 0.05$ ) delafossite-type transition oxide”, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), pp. 4588-4594. **Impact factor: 2.134**, (Corresponding author: **C. Ruttanapun**).
- [4] P. Poopanya, A. Yangthaisong, **C. Ruttanapun**, and A. Wichainchai “Theoretical Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Doped  $\text{CuAlO}_2$ ”, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, 40, (2011), pp. 987-991. **Impact factor: 1.428**. (Corresponding author: A. Yangthaisong).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้