



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกอุณหภูมิสูงจากสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$   
เพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อนสูญเสีย

Study and Development of High Temperature Thermoelectric Devices from  
 $\text{CuFeO}_2$  Compound for Electric Generator from Waste Heat

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2557-2559

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกอุณหภูมิสูงจากสารประกอบ

$\text{CuFeO}_2$  เพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อนสูญเสีย

แหล่งเงิน งบประมาณประจำปี 2557-2559 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ 2557-2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 3,000,000 บาท

ระยะเวลาทำการศึกษา 3 ปี ตั้งแต่ 1 ต.ค. 2556 ถึง 30 ก.ย. 2559

1) หัวหน้าโครงการวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญ รัตนพันธ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2) ผู้ร่วมวิจัย 1

อาจารย์ ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

3) ผู้ร่วมวิจัย 2

รศ.ดร. วราวุฒิ เถาดีดดา

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

4) ผู้ร่วมวิจัย 3

ดร. วรการ นียากร

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

5) ผู้ร่วมวิจัย 4

ดร. ชัญญา ธนชยานนท์

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC)

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย

ถ.พหลโยธิน ต.คลองหนึ่ง อ. คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12120

6) ผู้ร่วมวิจัย 5

ดร. เอนก เจริญภักดี

คณะ วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ

60 หมู่ที่ 3 ถนนสายเอเชีย ตำบลหันตรา พระนครศรีอยุธยา พระนครศรีอยุธยา 13000

ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557 ปีที่ 1

ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2557 ถึง 30 กันยายน 2558 ปีที่ 2

ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559 ปีที่ 3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการวิจัยพัฒนาวัสดุและอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจากออกไซด์ชนิดเคลาฟอสไฟท์ ที่ทนความร้อนได้สูง โดยได้สังเคราะห์สารประกอบชนิดเคลาฟอสไฟท์ ได้แก่  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ,  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ , และ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  เพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ได้ทำการประดิษฐ์ต้นแบบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจากสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  และ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ที่เตรียมขึ้น และทำการวิเคราะห์ประสิทธิภาพเทียบกับการคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ ได้ประยุกต์สร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ทนอุณหภูมิสูงเป็น สิ่งประดิษฐ์คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เอง จากความร้อนและ สิ่งประดิษฐ์เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง โดยคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เอง ที่ประกอบขึ้นจาก 10 โมดูล ได้ศักย์ไฟฟ้า 1450 mV และ กระแสไฟฟ้า 10.5 mA ที่  $\Delta T$  670 °C และทนความร้อนสูงเกินกว่า 1000 °C สำหรับเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก ระบบความร้อนสูง ที่ประกอบขึ้นจากโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ต่อแบบอนุกรมโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 64 โมดูล ที่อุณหภูมิ 800-900 °C ได้ค่าทางไฟฟ้าความต่างศักย์ 6.7 V และ กระแสไฟฟ้า 1 mA โดยค่าทางไฟฟ้าที่ได้เพิ่มขึ้นตามจำนวนเท้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

**คำสำคัญ :** Thermoelectric Conversion, Thermoelectric module, Thermoelectric device, Thermoelectric application, Renewable-energy, Oxide-materials

### III

**Research Title:** Study and development of high temperature thermoelectric devices from  $\text{CuFeO}_2$  compound for electric generator from waste heat

**Researcher:** Asists. Prof. Dr. Chesta Ruttanapun

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

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok, 10520  
Thailand

#### ABSTRACT

This work, the delafossite thermoelectric materials were synthesized and thermoelectric device and application were fabricated at high temperature. The  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ,  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ , and  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  delafossite compounds were successfully prepared. The prototyped of thermoelectric modules was developed by using the  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  and  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  materials for fabrication of unit-type module. The fabricated thermoelectric modules were measured energy conversion performances with compared to the Finite element simulation. The two prototypes of high temperature thermoelectric concrete block and thermoelectric generator machine were fabricated. The thermoelectric concrete block was developed from 10 thermoelectric modules generated 1450 mV and 10.5 mA for electric voltage, and current, respectively, for temperature difference 670 °C at temperature high 1000 °C. The thermoelectric generator machine was developed from 64 thermoelectric modules generated 6.7 V and 1 mA for electric voltage, and current, respectively at temperature high 800-900 °C.

**Keywords:** Thermoelectric Conversion, Thermoelectric module, Thermoelectric device, Thermoelectric application, Renewable-energy, Oxide-materials

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณแผ่นดินสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557- 2559



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป.....	V
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	23
3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	23
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	27
4.1 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	27
4.1.1 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ เกลาฟอสไซท์.....	28
4.1.2 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ เกลาฟอสไซท์.....	32
4.1.3 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAlO}_2$ เกลาฟอสไซท์.....	36
4.1.4 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไซท์.....	38
4.1.5 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ เกลาฟอสไซท์.....	41
4.1.6 การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ เกลาฟอสไซท์.....	45
4.2 การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและ การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์.....	48
4.2.1 การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	48
4.2.1.1 การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจาก $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ .....	48

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

4.2.1.2 การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจาก $\text{CuFe}_{0.098}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	51
4.2.2 การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์.....	55
4.2.2.1 การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ใน โมดูลที่ประกอบจากวัสดุ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ .....	55
4.2.2.2 การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ใน โมดูลที่ประกอบจากวัสดุ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	57
4.3 การประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกอุณหภูมิสูง.....	60
4.3.1 คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน.....	60
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ</b> .....	<b>79</b>
<b>บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย</b> .....	<b>80</b>
6.1 สรุปรายชื่อและรายละเอียดผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้.....	80
6.2 สิทธิบัตร.....	83
6.3 บทความนานาชาติ.....	84
6.4 การเผยแพร่ผลงานประดิษฐ์คิดค้น.....	83
<b>เอกสารอ้างอิง</b> .....	<b>89</b>
<b>ภาคผนวก</b> .....	<b>91</b>
ภาคผนวก ก.....	91
<b>ประวัตินักวิจัย</b> .....	<b>160</b>

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แสดงปรากฏการณ์วัฏศุและอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก.....	2
2.1 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity) Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	8
2.2 แสดงการออกแบบโมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบต่างๆกัน.....	9
2.3 โครงสร้างของดีลาฟอสไฟท์ (ABO <sub>3</sub> ).....	10
2.4 Thermoelectric generator และ Thermoelectric cooler.....	14
2.5 (ก)แสดงการประยุกต์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกในตัวความร้อน ตัวตรวจจับ ตัวกำเนิดไฟฟ้า (ข) การออกแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากความร้อนท่อไอเสีย และ (ค) การออกแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากท่อน้ำร้อนและน้ำเย็นเหลือทิ้ง.....	15
2.6 (ก) แสดงโมดูลของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (ข) แสดงโครงสร้างขององค์ประกอบของ p-n couple module 1 โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก และ (ค) แสดงโครงสร้างโมดูลของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกหลาย p-n couple module.....	16
2.7 (ก) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่คณะผู้วิจัยประดิษฐ์ขึ้นจริง (ข) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 1 p-n couple module ที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น และ (ค) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 2 p-n couple module ที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น.....	17
2.8 แสดงการออกแบบโมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบต่างๆกัน.....	19
2.9 แสดงการนำวิธีการคำนวณเชิงตัวเลขประยุกต์ใช้งานในการออกแบบ โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	20
2.10 การประยุกต์ใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริก (ก) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ผลิตพลังงานไฟฟ้าให้กับดาวเทียมโดยใช้ความร้อนจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ (ข) แสดงการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกในด้านความเย็น (ค) สร้างไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดโดยการรวมความร้อนไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (ง) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถบรรทุก (จ) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังคน และ (ช) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดแทนเซลล์แสงอาทิตย์.....	21
3.1 แสดงกระบวนการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	23
3.2 เครื่อง ball mill.....	24
3.3 คู่มือสาร.....	24

## VIII

### สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.4 บล็อกอัดสารและเครื่องอัดไฮดรอลิก.....	25
3.5 เม็ดสารที่อัดสำเร็จแล้ว.....	25
3.6 เตาเผาสาร.....	25
3.7 เครื่องอัดรีด.....	26
3.8 เตาเผาสุญญากาศ.....	26
4.1 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ .....	28
4.2 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ .....	29
4.3 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ .....	29
4.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K.....	30
4.5 สภาพต้านทานไฟฟ้า $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K.....	30
4.6 ค่า Power factor ของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K.....	31
4.7 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ .....	32
4.8 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	33
4.9 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ .....	33
4.10 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ $\text{CuFe}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$ .....	34
4.11 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ .....	34
4.12 แสดง Power factor ของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ .....	35
4.13 The XRD pattern of the $\text{CuAlO}_2$ sample compared with JCPDS data.....	36
4.14 ค่าซีเบคและ ค่าสภาพนำไฟฟ้า $ZT$ ของ $\text{CuAlO}_2$ โดยเปรียบเทียบกับงานอื่น.....	37
4.15 ค่าสภาพนำความร้อนและ ค่า $ZT$ ของ $\text{CuAlO}_2$ โดยเปรียบเทียบกับงานอื่น.....	37
4.16 แสดง XRD ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์ที่ถูกเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน.....	38
4.17 แสดง EDX ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์.....	38
4.18 XPS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์ (a) ทั้งหมด (b) Cu (c) Fe (d) Al และ (e) O.....	39
4.19 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์ในช่วงอุณหภูมิ 320-473K.....	39
4.20 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์ในช่วงอุณหภูมิ 320-473K.....	40
4.21 ค่าสมบัติทางความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์ในช่วงอุณหภูมิ 320-973K.....	40
4.22 XRD ของสารประกอบ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.23 ภาพพื้นผิวจาก SEM ของ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	42
4.24 XRD ของสารประกอบ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	42
4.25 ค่าซีเบค ของ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	43
4.26 ค่า power factor และ สภาพนำความร้อนของ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	44
4.27 ค่า $ZT$ ของ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ .....	44
4.28 XRD ของสารประกอบ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	45
4.29 ค่าซีเบค ของ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	46
4.30 ค่าสภาพนำไฟฟ้า ของ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	46
4.31 ค่าสภาพนำความร้อน ของ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	47
4.32 ค่า $ZT$ ของ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ .....	47
4.33 การเตรียมชิ้นงานประกอบโมดูล.....	48
4.34 การเชื่อมขั้วไฟฟ้าเข้ากับแท่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อประกอบ โมดูล.....	49
4.35 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	49
4.36 การเตรียมอุปกรณ์วัดค่าการผันไฟฟ้า โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	49
4.37 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิของ โมดูล 1 ขา.....	50
4.38 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิของ โมดูล 9 ขา.....	50
4.39 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิของ โมดูล 20 ขา.....	51
4.40 ก้อนสาร และแผ่นฐานรองเซรามิก.....	51
4.41 แผ่นฐานรองที่ถูกติดด้วยแผ่นทองแดงเป็นขั้วไฟฟ้า และก้อนสารที่เชื่อมด้วยตะกั่ว.....	52
4.42 การติดก้อนสารเข้ากับขั้วไฟฟ้าและแผ่นฐานรอง.....	52
4.43 การเชื่อมขั้วไฟฟ้าให้ครบวงจร และติดสายไฟ.....	52
4.44 เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก ที่ประกอบเสร็จแล้ว.....	53
4.45 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Single p-type แบบ 2 ขา.....	53
4.46 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกตามค่าผลต่างอุณหภูมิ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.47 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Single p-type แบบ 3 ขา.....	54
4.48 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิ แบบ Single p-type แบบ 3 ขา.....	54
4.49 วัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆของแท่ง โมดูลจากวัสดุ $CuAl_{1/2}Fe_{1/2}O_2$ .....	55
4.50 โมดูลไฟไนต์เอลิเมนต์ และ ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่าอุณหภูมิ.....	56
4.51 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เทียบกับการทดลอง.....	56
4.52 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์.....	57
4.53 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและโมดูลไฟไนต์เอลิเมนต์ของคูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	58
4.54 การกระจายตัวของแรงดันไฟฟ้าและการกระจายตัวของอุณหภูมิ.....	58
4.55 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์.....	58
4.56 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและโมดูลไฟไนต์เอลิเมนต์ของคูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	59
4.57 การกระจายตัวของแรงดันไฟฟ้าและการกระจายตัวของอุณหภูมิ.....	59
4.58 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เทียบกับการทดลอง.....	60
4.59 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล โดยการจัดด้วยระบบไฮโดรริกในอุณหภูมิห้อง.....	61
4.60 นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้าเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050 °C.....	61
4.61 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลที่ออกจากเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050 °C.....	61
4.62 การต่อขั้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้ากับขั้วโลหะ โดยใช้แผ่นอลูมิเนียม.....	62
4.63 การหลอมอลูมิเนียมต่อขั้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลทั้งสองด้านเข้ากับขั้วโลหะ.....	62
4.64 หุ้มด้วยพลาสติกป้องกันน้ำ.....	63
4.65 เตรียมแบบหล่อคอนกรีต.....	64
4.66 คอนกรีตทนไฟชนิดทั่วไป.....	64
4.67 คอนกรีตทนไฟชนิดที่เป็นฉนวนกันความร้อน.....	64
4.68 ปลดปล่อยไอน้ำให้แห้งในอากาศ (Air Dry).....	65
4.69 คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนสูงขนาดต่างๆ.....	65
4.70 ทดสอบกับเตาความร้อน (hot plate).....	66
4.71 ทดสอบกับเตาแก๊สที่ให้ความร้อนได้สูง.....	66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.72 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าสำหรับ 1 โมดูล.....	67
4.73 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับกำลังไฟฟ้าสำหรับ 1 โมดูล.....	67
4.74 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับศักย์ไฟฟ้า, กระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้าสำหรับ 10 โมดูล.....	68
4.75 หัวฟันไฟ (Burner) และมีชุดความคุมการไหลของแก๊ส.....	70
4.76 ตู้ควบคุมการทำงาน.....	70
4.77 ลูกล่อเคลื่อนที่.....	70
4.78 โครงสร้างฐานเหล็ก.....	71
4.79 ห้องเผาไหม้.....	71
4.80 ห้องกักเก็บความร้อน.....	71
4.81 แท็งค์น้ำหล่อเย็น.....	72
4.82 เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูงที่สร้างเสร็จ.....	72
4.83 การติดตั้งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง.....	73
4.84 การทดสอบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง.....	74
4.85 ความสัมพันธ์ระหว่าง I กับ $\Delta T$ .....	75
4.86 ความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ $\Delta T$ .....	75
4.87 ความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ $\Delta T$ .....	76
4.88 ความสัมพันธ์ระหว่าง I ,V และ P.....	76

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

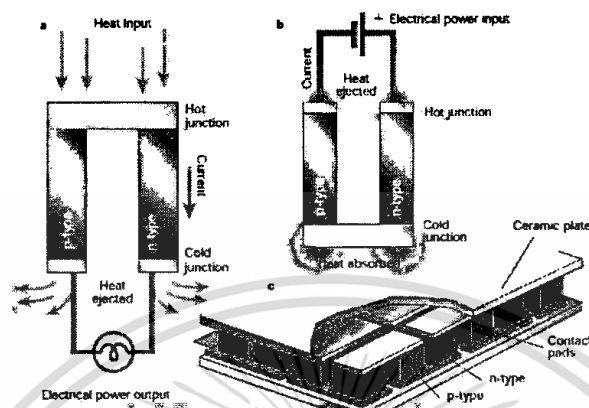
ปัจจุบันประชากรโลกกำลังเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ รวมถึงประเทศไทยก็มีประชากรมากขึ้นเช่นกัน โดยปัจจุบันมีประชากร โลกรวมทั้งหมดถึง 7 พันล้านคน และประเทศไทยมีประมาณ 65 ล้านคน ซึ่งส่งผลให้มีการบริโภคพลังงานสูงขึ้นด้วย โดยเฉพาะพลังงานหลักที่ได้จาก ฟอสซิล เช่น น้ำมันประเภทต่างๆ ก๊าซธรรมชาติต่างๆ และเนื่องจากการบริโภคพลังงานกันเพิ่มมากขึ้น จะทำให้เกิดการขาดแคลนพลังงานที่ได้จากฟอสซิลในอนาคตอันใกล้นี้ ดังนั้นจึงส่งผลให้ราคาพลังงานในปัจจุบันนั้นเพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาทางเศรษฐกิจ และจากการเผาผลาญพลังงานประเภทฟอสซิลกันเป็นจำนวนมาก จากในอดีตที่ผ่านมานั้นทำให้เกิดผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมเป็นอย่างดีและยังทำให้เกิดสภาวะโลกร้อนขึ้นด้วย

จากวิกฤติการณ์พลังงานดังกล่าวจึงมีความต้องการพลังงานทดแทนที่เป็นพลังงานแบบใหม่และเป็นพลังงานสะอาด เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและต่อโลกด้วย เมื่อพิจารณาอุปกรณ์ต่างในกิจกรรมที่มนุษย์ใช้ชีวิตประจำวัน เช่น อุปกรณ์หุงต้มอาหาร ความร้อนจากท่อไอเสียจากการใช้รถยนต์ จะเห็นได้ว่ามีความร้อนส่วนเกินและเหลือทิ้งที่ไม่ก่อให้เกิดประโยชน์เป็นจำนวนมาก และถ้าพิจารณาจากโรงงานหรืออุตสาหกรรมต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการใช้ความร้อน เช่น หม้อต้มน้ำความดันสูงในอุตสาหกรรมอาหาร หม้อต้มความดันไอน้ำ ก็มีความร้อนเหลือสูญเปล่าจำนวนมาก แม้กระทั่งโรงผลิตไฟฟ้าด้วยเครื่องกำเนิดไฟฟ้าจากความดันไอน้ำเอง ก็ผลิตไฟฟ้าได้เพียง 30% จากความร้อนทั้งหมด หรือแม้แต่เครื่องยนต์ในรถยนต์ที่ใช้พลังงานจากน้ำมันหรือแก๊สเอง ก็ สามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานให้รถขับเคลื่อนได้เพียง 30 % ที่เหลือเป็นพลังงานความร้อนสูญเปล่าทิ้งอีก 70% เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิโลกในยุคปัจจุบันนั้นก็พบว่าอยู่ในยุคที่มีอุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากสภาวะโลกร้อนแสดงว่าโลกอยู่ในยุคที่อุณหภูมิของโลกสูงขึ้น สำหรับประเทศไทยเองก็อยู่ในแถบเส้นศูนย์สูตรซึ่งจะมีอุณหภูมิร้อนเกือบทั้งปีโดยเฉลี่ย 28-32 °C และมีฤดูร้อน 7-8 เดือนต่อปี

สำหรับความร้อนเหลือสูญเปล่าเหลือทิ้งที่เกิดจากกิจกรรมมนุษย์ จากเตาหุงอาหารในครัวเรือน โรงงานอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับความร้อน จากความร้อนท่อไอเสียจากรถยนต์ ความร้อนจากอุณหภูมิของโลกที่สูงขึ้น และประเทศไทยเองก็มีอุณหภูมิสูงเกือบตลอดปี ดังนั้นความร้อนดังกล่าวจึงน่าสนใจที่จะนำผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าเพื่อเป็นพลังงานทดแทนเพื่อเสริมพลังงานที่มีอยู่ในปัจจุบัน

ในงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials) เพื่อเป็นวัสดุพลังงานทดแทน ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุที่สามารถผันพลังงานไฟฟ้าได้ทันทีเมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิขึ้นในวัสดุ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้สามารถประยุกต์เป็นวัสดุ

หรืออุปกรณ์สำหรับผันไฟฟ้าจากความร้อนได้ เรียกว่า thermoelectric generator ซึ่งสามารถนำมาผลิตเป็น ตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนส่วนเกินหรือเหลือทิ้งจากการกิจกรรมต่างๆของมนุษย์



รูปที่ 1.1 แสดงปรากฏการณ์วัสดุและอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

และปรากฏการณ์ของเทอร์โมอิเล็กทริกดังกล่าวเป็นยังปรากฏการณ์ที่ผันกลับ โดยจะสร้างความแตกต่างของ อุณหภูมิให้เกิดขึ้นในวัสดุได้ทันทีในตัวเองเมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าแก่วัสดุ ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์เป็น ตัวทำความเย็นได้ เรียกว่า thermoelectric cooler ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงน่าสนใจที่จะพัฒนาเพื่อนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกต่างๆ โดยเฉพาะการนำมาเป็นสื่ประดิษฐ์สำหรับสร้างไฟฟ้า จากความร้อนเพื่อเป็นพลังงานทดแทน เนื่องจากมีความร้อนนั้นที่มีอยู่มากมาย เช่น ความร้อนจากแสงแดด ความร้อนจากพื้นดิน ความร้อนจากน้ำพุร้อน ความร้อนเหลือทิ้ง และความร้อนส่วนเกินต่างๆ ยิ่งถ้าสามารถ วิจัยการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นได้เองภายในประเทศ สร้างและการประดิษฐ์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นได้เองด้วยก็ยิ่งทำให้อุปกรณ์มีราคาถูก สามารถนำมาเป็นพลังงานทดแทนได้ และสามารถที่จะผลิตในชั้นอุตสาหกรรมได้ด้วย ดังนั้นในการวิจัยเพื่อสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก พัฒนาต้นแบบและ อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจึงมีความสำคัญต่อประเทศมากเพื่อเป็นแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคตของ ประเทศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1) เพื่อสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด p-type ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ) และ n-type ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ) จากสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$

2) เพื่อตรวจสอบเอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกของสารที่ได้สังเคราะห์

3) เพื่อวัดค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารที่ได้สังเคราะห์

4) เพื่อสร้างต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

5) เพื่อวิเคราะห์ประสิทธิภาพของโมดูลที่ได้สร้างขึ้น

6) เพื่อใช้วิธีเชิงตัวเลขไฟไนต์เอลิเมนต์วิเคราะห์และออกแบบโมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก

7) เพื่อสร้างสิ่งประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อนสุญเปล่า เช่น ในเตาหุงอาหาร ความร้อนจากแสงแดด

8) เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ตีพิมพ์ในวารสารและประชุมวิชาการระดับชาติและนานาชาติ

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1) สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด p-type และ n-type จากสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$

1.1) ชนิด p-type สังเคราะห์  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  โดยเจือ  $\text{Mg}^{2+}$  ลงในสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$

1.2) ชนิด n-type สังเคราะห์  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  โดยเจือ  $\text{Sn}^{4+}$  ลงในสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$

2.) ตรวจสอบโครงสร้างผลึก ด้วยเครื่อง XRD, SEM

3.) ตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งประกอบด้วยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า สภาพนำความร้อน โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิสูง

4) สร้างต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล 1 p-n couple, 2 p-n couple, 5 p-n couple, 10 p-n couple, 30 p-n couple, 50 p-n couple, 100 p-n couple หรือ มากกว่า

5) วัดค่าแรงดันไฟฟ้าแปรค่าตามอุณหภูมิ ค่ากระแสไฟฟ้าแปรค่าตามอุณหภูมิ ค่ากำลังไฟฟ้าแปรค่าตามอุณหภูมิของโมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก

6) ใช้วิธีไฟไนต์เอลิเมนต์คำนวณบนโมเดลของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อวิเคราะห์ช่วยออกแบบโมดูลและอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

7) สร้างสิ่งประดิษฐ์ประยุกต์โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลต่างๆ ผันไฟฟ้าจากความร้อนสุญเปล่า เช่น ผันไฟฟ้าจากเตาหุงอาหาร ผันไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดด

## 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

### 1) ทำการสืบค้นข้อมูล

ทำการสืบค้นข้อมูลในฐานข้อมูลออนไลน์ เพื่อรวบรวมข้อมูลเกี่ยวกับสารประกอบกลุ่ม Delafossite compound โดยเน้นข้อมูลของสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuFeO}_2$  วิธีการเตรียมสารชนิด p-type โดยการเจือ Mg ลงใน  $\text{CuFeO}_2$  และ การเตรียมสารชนิด n-type โดยการเจือ Sn ลงใน  $\text{CuFeO}_2$  รวบรวมข้อมูลในวิธีการประดิษฐ์โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก ข้อหาเทคนิคการต่อโมดูลแบบต่างๆ รวบรวมวิธีการคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เพื่อคำนวณประสิทธิภาพเพื่อช่วยในการออกแบบตัวโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงและสุดท้ายรวบรวมข้อมูลการนำโมดูลไปประดิษฐ์เป็นสิ่งประดิษฐ์สำหรับประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ทั้งการนำไปใช้งานในด้านเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้า และการนำไปใช้งานด้านสร้างความเย็นจากการให้พลังงานไฟฟ้า

### 2) ทำการสังเคราะห์สาร

2.1 ทำการสังเคราะห์สารประกอบสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งชนิด p-type และ n-type โดยเน้นการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  สำหรับวัสดุ p-type และ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  สำหรับ n-type และสังเคราะห์ที่ x เป็น 0.02 ถึง 0.1 เป็นศึกษาว่าค่าในช่วงใดให้ค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกเหมาะสมที่จะนำไปประดิษฐ์โมดูล

2.2 ทำการเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  และ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  โดยการเจือ Pd หรือ Pt และหรืออื่นๆ

2.3 ทำการเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  และ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  โดยการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิจนหลอมเป็นผลึก หรือ วิธีอื่น Hot press sintering หรือ สังเคราะห์สารประกอบสูตรอื่นอีกในอยู่ในโครงสร้างเดียวกัน เช่น  $\text{CuCrO}_2$

### 3) ทำการวิเคราะห์สารและวัดค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

นำสารประกอบที่เตรียมทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ตามลำดับขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction; XRD) เพื่อตรวจสอบเอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกของสารที่ได้สังเคราะห์
2. ตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาของผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และองค์ประกอบของสารประกอบด้วยเทคนิค EDX
3. วัดค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่อุณหภูมิสูง ประกอบด้วยค่า Seebeck coefficient, Electrical conductivity, Thermal conductivity

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารประกอบของประกอบของเทคนิคอื่นอีกที่จำเป็น เช่น FTIR, TG- DTA, UV-Vis-N-IR

#### 4. ทำการประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

ทำการประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกโดยการนำสารที่สังเคราะห์ได้ทั้งชนิด p-type และ n-type ซึ่งได้จากข้อ 2 มาทำการตัด แล้วทำสะพานเชื่อมต่อกันก่อน n-type และ p-type ด้วยแผ่นทองแดงบาง แล้วประกบแผ่นด้านบนและล่างของทองแดงบางด้วยเซรามิกบาง แล้วจะได้เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล 1 n-p couple Module สำหรับการนำโมดูลให้มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อให้ได้เอาพุตมากขึ้นก็ทำได้โดยการนำ 1 n-p couple Module มาต่ออนุกรมก็ได้ขนาดของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพิ่มขึ้นตามต้องการ

##### ปีที่ 1

ทำการประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล 1 n-p couple Module และ 1 n-p couple Module เบื้องต้น เพื่อเป็นแนวทางในปีที่ 2

##### ปีที่ 2

ทำการประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลขนาด 5, 10, 50, 100 n-p couple Module และ หรือมากกว่า

##### ปีที่ 3

ประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเป็นสิ่งประดิษฐ์ประยุกต์ผันไฟฟ้าจากความร้อน เช่น ไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดด ไฟฟ้าจากระบบน้ำร้อนจากแสงแดด

#### ขั้นที่ 5 ทำการวัดค่าเอาพุตของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

นำโมดูลที่ได้ประดิษฐ์ข้อ 4 มาทำการวัด เอาพุตต่างเช่น ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ผันตามอุณหภูมิ ค่ากระแสไฟฟ้าที่ผันตามอุณหภูมิ ค่ากำลังไฟฟ้าที่ผันตามอุณหภูมิ ค่ากำลังไฟฟ้าที่ผันตามกระแสไฟฟ้า

#### ขั้นที่ 6 วิเคราะห์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลด้วยวิธีเชิงตัวเลขไฟในเอลิเมนต์

นำการวิเคราะห์เชิงตัวเลขไฟในเอลิเมนต์ มาคำนวณเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลเพื่อช่วยในการออกแบบโมดูลให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นและนำไปช่วยในการออกแบบสิ่งประดิษฐ์ประยุกต์

#### ขั้นที่ 7 รวบรวมจัดทำเอกสารรายงานฉบับสมบูรณ์

##### ปีที่ 1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
2. จัดทำเอกสารรายงานฉบับสมบูรณ์

### ปีที่ 2, ปีที่ 3

1. เตรียมต้นฉบับเพื่อส่งตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ
2. เตรียมเอกสารจดสิทธิบัตร
3. จัดทำเอกสารรายงานฉบับสมบูรณ์

#### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพื่อสร้างองค์ความรู้และเทคนิคใหม่ ในกระบวนการสังเคราะห์ การปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก การสร้างต้นแบบ และการประดิษฐ์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก
2. ได้ผลงานวิจัยที่สามารถนำไปเสนอในที่ประชุมวิชาการ และตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานลงในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ
3. ได้ผลงานเป็นต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกและอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกแบบใหม่ ที่สามารถนำไปเสนอ จดสิทธิบัตรได้
5. นำองค์ความรู้ที่ได้เป็นเนื้อหาสำหรับประกอบการเรียนการสอนในวิชาต่างๆ เช่น วิชาวัสดุศาสตร์สำหรับหลักสูตรวิศวกรรมศาสตร์ วัสดุศาสตร์ ฟิสิกส์วัสดุต่อไป
6. เกิดบุคลากรรุ่นใหม่ที่มีทักษะการวิจัย และได้เรียนรู้เทคนิคต่างๆ ในด้านการวิจัย ซึ่งจะเป็นกำลังสำคัญของการพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศและอุตสาหกรรมอย่างยั่งยืนต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

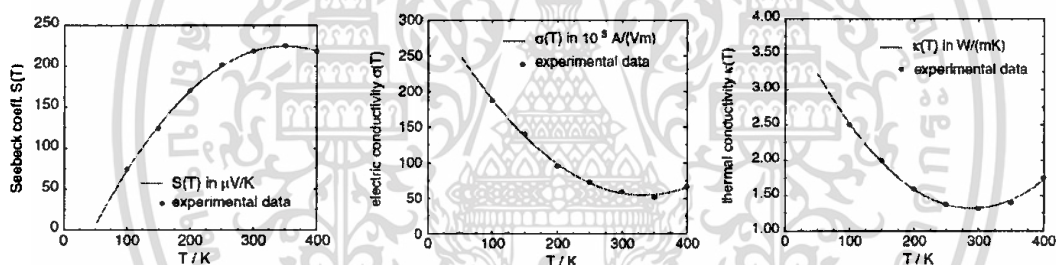
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก[1] เป็นวัสดุที่สามารถผันจากความแตกต่างของอุณหภูมิก่อให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมในวัสดุขึ้น โดยความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านหนึ่งกับอีกด้านหนึ่งที่เกิดในวัสดุนั้นจะต้องให้จากภายนอกวัสดุแล้วจากนั้นก็เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าคร่อมระหว่างด้านที่มีความแตกต่างอุณหภูมิ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกก็ยังสามารถสร้างปรากฏการณ์ผันกลับได้ ก็คือเมื่อป้อนกระแสไฟฟ้าจากภายนอกให้กับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกก็จะก่อให้เกิดความแตกต่างอุณหภูมิในวัสดุขึ้น โดยแตกต่างของอุณหภูมิก็จะเกิดขึ้นระหว่างขั้วไฟฟ้าที่ป้อนกระแสไฟฟ้าให้กับวัสดุ สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นจะมีประสิทธิภาพการผันพลังงานได้มากหรือน้อยจะขึ้นกับค่า  $ZT$  โดยค่า  $ZT = \sigma S^2 T / K$  เมื่อ  $S$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค,  $\sigma$  คือ ค่าสภาพความนำไฟฟ้า และ  $K$  คือ ค่าสภาพความนำความร้อน (ทั้ง 3 ค่าคงตัวถือเป็นค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก) และ  $T$  คือ ค่าอุณหภูมิ สำหรับเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสามารถผันพลังงานได้ค่าสูง นั้นต้องมีค่า  $ZT$  สูงมากๆ ซึ่งจากนิยามของค่า  $ZT$  จะเห็นได้ว่า วัสดุที่จะมีค่า  $ZT$  สูงๆ มากนั้นก็คือเมื่อ สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุมีค่า  $S$  และ  $\sigma$  มีค่าสูงมากๆ แต่มีค่า  $K$  น้อยมากๆ และสามารถนำไปใช้งานที่  $T$  สูงๆ ได้

สำหรับประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของ โมดูลนั้น ( $\eta$ )[1] เป็นไป ตามความสัมพันธ์ของ

$$\eta = \frac{Q_o}{P_i} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \times \frac{\left[ 1 + Z \left( \frac{T_c + T_h}{2} \right) \right]^{1/2} - \frac{T_h}{T_c}}{\left[ 1 + Z \left( \frac{T_c + T_h}{2} \right) \right]^{1/2} + 1}$$

เมื่อ  $P_i$  คือ the electric power input  $Q_o$  คือ the thermal power output  $T_h$  และ  $T_c$  คืออุณหภูมิด้านร้อนและเย็นตามลำดับของ โมดูล และ  $Z$  คือ Figure of merit

ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ให้ค่า  $ZT$  สูงนั้น เป็นที่รู้จักก็คือสารประกอบ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [2] โดยมีค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกค่า  $S$  ประมาณ  $200 \mu\text{V/K}$  ค่า  $\sigma$  ประมาณ 50 ถึง  $100 \times 10^3 \text{ S/m}$  และค่า  $\kappa$  ประมาณ  $1.5 \text{ W/mK}$  ที่อุณหภูมิ 300 K (อุณหภูมิห้อง) แสดงดัง รูปที่ 2.1 เมื่อคำนวณเป็นค่า  $ZT$  จะมีค่าที่สูงสุดประมาณ 1 ที่อุณหภูมิ 300 K (อุณหภูมิห้อง) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่า  $ZT$  ของ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ก็จะตกลงเรื่อยๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์เพื่อผันเป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิเกิน 300 K (อุณหภูมิห้อง) ได้ แต่ในความเป็นจริงนั้น ความร้อนที่เหลือทิ้งจากกิจกรรมมนุษย์ที่จะนำมาผันเป็นไฟฟ้า มักมีอุณหภูมิเกิน 300 K (อุณหภูมิห้อง) ซึ่งอาจจะสูงถึง 1000 K (727 C) ดังนั้นสารประกอบ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  จึงไม่เหมาะสมที่จะมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์สำหรับผันไฟฟ้าจากความร้อน (Thermoelectric generator) โดยเฉพาะความร้อนที่เหลือทิ้งจากกิจกรรมมนุษย์ และยังมีอุปสรรคด้านราคาของ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ก็มีราคาแพงมากด้วย



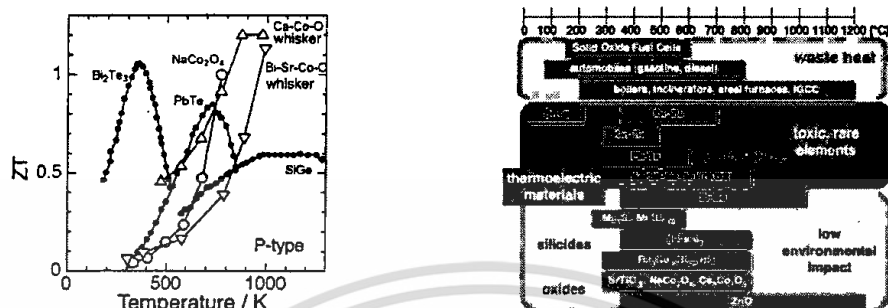
รูปที่ 2.1 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก (Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity)

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ [2]

มีรายงานวิจัยหลายงานได้รายงานว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารประกอบออกไซด์ นั้นให้ค่า  $ZT$  สูงเกือบถึง 1 ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 K (727 C) เช่น  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaCoO}$  [3] ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นจากสารประกอบประเภทออกไซด์เพราะสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ (ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ความร้อนเหลือทิ้ง) และยังสามารถเตรียมได้จากวัสดุตั้งต้นที่มีราคาถูก เป็นวัสดุไม่เป็นพิษ ดังแสดงในรูปที่ 10 โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารประกอบออกไซด์ที่ให้ค่า  $ZT$  เข้าใกล้ 1 ที่อุณหภูมิสูง (500 – 1000K) ได้แก่  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}$ , [3] ดังแสดงในรูปที่ 2.2 จะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเกตเห็นได้ว่า สารประกอบดังกล่าวนี้เป็นสารประกอบออกไซด์ประเภททรานซิชันออกไซด์ (Transition oxide)



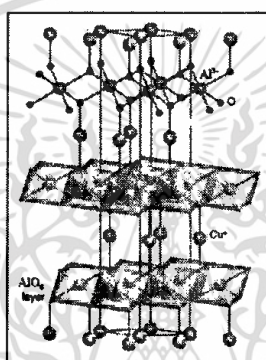
รูปที่ 2.2 ค่า  $ZT$  ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทต่างๆ [4]

นอกจากนั้นยังมีรายงานการวิจัยพบว่าสารประกอบออกไซด์  $\text{CuFeO}_2$  ที่เป็นสารประกอบประเภทออกไซด์ชนิด ดีลาฟอสไซต์ และเป็นสารประกอบออกไซด์ทรานซิชันออกไซด์ด้วย มีศักยภาพที่จะพัฒนาเพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ โดยมีค่า มีประสิทธิ์ซีเบคอยู่ในช่วง 300 ถึง 550  $\mu\text{V/K}$  [5] ค่า  $PF$  ( $0.44 \times 10^4 \text{ W/mK}^2$ ) [5] และค่า  $ZT$  0.04 ที่อุณหภูมิ 960 K (687 C) [5] และสารประกอบดังกล่าวก็ที่มีจุดได้เปรียบอีกคือมีจุดหลอมเหลวสูงถึง 1200 C ซึ่งสามารถที่จะเลือกนำไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิความร้อนเหลือทิ้งได้ และสารประกอบดังกล่าวก็สามารถเตรียมได้ง่าย ราคาถูก ไม่เป็นพิษ และทนหลอมละลายอุณหภูมิสูงได้

โดยสารประกอบออกไซด์  $\text{CuFeO}_2$  นั้นเป็นประกอบโครงสร้างประเภทดีลาฟอสไซต์ (Delafossite) [5-8] นั้นมีสูตรทั่วไปคือ  $\text{ABO}_2$  และ สูตรทางเคมีคือ  $\text{A}^+\text{B}^{3+}(\text{O}^{2-})_2$  เมื่อ อีออน A ที่เป็นได้ ก็คือ  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^+$  และ  $\text{Pd}^+$  ส่วน อีออน  $\text{B}^{3+}$  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 โครงสร้างผลึกของประกอบออกไซด์ ดีลาฟอสไซต์ ( $\text{ABO}_2$ ) มี unit cell เป็นแบบ hexagonal ของ space group (R3m) และมี primitive cell เป็นแบบ rhombohedral โครงสร้างผลึกประกอบจากการสลับกันแบบซ้ำๆ ในแนวแกน Z ของชั้น คัมเบล ของ O-A-O กับ ชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ  $\text{BO}_6$  โดยอีออน อีออน A จะยึดเกาะกับอีออน  $\text{O}^{2-}$  2 อีออน ในลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear Coordination) เรียงในแนวแกน Z ส่วนบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ  $\text{BO}_6$  เกิดจากการแชร์กันหกหน้าของ  $[\text{BO}_2]^-$  โดยมี อีออน  $\text{B}^{3+}$  อยู่ตรงกลางของบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า และอีออน B จะยึดเกาะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับอ็อกซิเจน  $O^{2-}$  6 อ็อกซิเจน ในลักษณะปริระมิดฐานสี่เหลี่ยม 2 รูปประกบกัน โดยมุมทั้งแปดของโครงสร้างออกตะฮีดรอลนี้ จะยึดเกาะติดกับอ็อกซิเจน A ในแนวขนานกับ แกน C โดยอ็อกซิเจน A นี้จะทำหน้าที่รวมชั้นของออกตะฮีดรอลเข้าด้วยกัน และอ็อกซิเจน  $O^{2-}$  จะถูกยึดเกาะด้วยอ็อกซิเจน A 1 อ็อกซิเจน และ อ็อกซิเจน B 3 อ็อกซิเจน ในลักษณะเชื่อม 4 แขน (Tetrahedral Coordination) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 สำหรับสารประกอบในตระกูลดีลาฟอสไฟท์ ออกไซด์ มีได้หลายสูตรเคมีเช่น  $CuFeO_2$ ,  $CuRhO_2$ ,  $CuCrO_2$ ,  $CuCoO_2$ ,  $PdCoO_2$  and  $PtCoO_2$  etc [5-8].



รูปที่ 2.3 โครงสร้างของดีลาฟอสไฟท์ ( $ABO_2$ ) [9]

สำหรับ โครงสร้างสารประกอบดีลาฟอสไฟท์ มีสมบัติการนำไฟฟ้าแบ่งได้เป็น 2 พวก [10] คือ โลหะ และสารกึ่งตัวนำ ซึ่งพิจารณาได้จากจำนวนอิเล็กตรอนใน orbital d ของอ็อกซิเจน A โดยถ้า orbital d มีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เต็ม ( $d^9$ ) ซึ่งก็ได้แก่  $Pt^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$  จะทำให้สารประกอบ  $ABO_2$  มีสภาพเป็นโลหะ เช่น สารประกอบ  $PdCoO_2$  หรือ  $PtCoO_2$  แต่ถ้า orbital d มีจำนวนอิเล็กตรอนอยู่เต็ม ( $d^{10}$ ) ซึ่งได้แก่  $Ag^+$  หรือ  $Cu^+$  จะทำให้สารประกอบ  $ABO_2$  นั้น มีสภาพเป็นสารกึ่งตัวนำเช่นสารประกอบ  $CuFeO_2$  หรือ  $AgCoO_2$  ดังนั้น สารประกอบ  $CuFeO_2$  จึงมีสภาพนำไฟฟ้าเป็นแบบสารกึ่งตัวนำ แต่สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคานั้นมีรายงานวิจัยรายงานว่าสารประกอบ  $PdCoO_2$  และ  $PtCoO_2$  [7,11] นั้นมีค่า S น้อยมากประมาณ 1 ถึง  $5 \mu V/K$  ซึ่งน้อยมากเมื่อเทียบกับสารประกอบ  $CuFeO_2$  ดังนั้นสารประกอบ  $PdCoO_2$  และ  $PtCoO_2$  จึงไม่เหมาะสมที่จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก แต่ข้อดีสำหรับสารประกอบ  $PdCoO_2$  และ  $PtCoO_2$  นั้นคือมีค่าความนำไฟฟ้านั้นสูง แต่สำหรับสารประกอบ  $CuFeO_2$  นั้น มีค่า S สูงมากๆประมาณ 300 ถึง  $500 \mu V/K$  [5,12] ซึ่งเหมาะที่จะพัฒนาเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ แต่เนื่องจากค่าความนำไฟฟ้าของ  $CuFeO_2$  [12] นั้นมีค่าประมาณ  $3 S/cm$  ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิห้อง และ ประมาณ 5 S/cm ที่อุณหภูมิ 600 C ซึ่งส่งผลให้ค่า  $ZT$  มีค่าน้อยกว่า 1 (ประมาณ 0.01 ที่อุณหภูมิห้อง และ 0.03 ที่อุณหภูมิ 600 C) ดังนั้นจึงต้องปรับปรุงค่าสภาพความนำไฟฟ้าของ  $\text{CuFeO}_2$  ให้สูงขึ้น เพื่อให้ค่า  $ZT$  เข้าใกล้ 1 และจากการทบทวนวรรณกรรมพบว่าการปรับปรุงความนำไฟฟ้าของสารประกอบตระกูลเคลาฟอสไฟท์ที่มี Cu เป็นฐาน (Cu-Based) ได้แก่มีการแทนที่อะตอม  $\text{Ag}^+$  และ  $\text{Pt}^+$  ลงที่ตำแหน่งของอะตอม  $\text{Cu}^+$  ดังในสูตรสารประกอบ  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{RhO}_2$  (5 S/cm) [13],  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlO}_2$  (2 S/cm) [14] และ  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$  [14] ซึ่งสามารถทำให้ความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีกประมาณ 5 ถึง 10 S/cm ซึ่งทำให้มีค่า  $ZT$  สูงขึ้นได้

ในสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  [15] โดยทั่วไปแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิด p-type และสามารถเพิ่มการนำไฟฟ้าได้การเจือด้วยไอออนบวกของ  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  โดยไอออนบวกดังกล่าวนั้นสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นออกไซด์ของ  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  และ  $\text{SrO}$  ตามลำดับ และสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ยังสามารถเตรียมเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type ได้โดยการเจือด้วยไอออนบวกของ  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$  และ  $\text{Pb}^{4+}$  โดยไอออนบวกดังกล่าวสามารถเตรียมได้จากสารตั้งต้นออกไซด์ของ  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถเตรียมสารตั้งต้นได้ทั้ง ชนิด n-type และ ชนิด p-type ได้โดยสะดวกจาก สารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  เพื่อที่จะสามารถนำไปประดิษฐ์เป็น p-n couple เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

ในบทความของ Duncan [16] ได้รายงานว่า สารประกอบออกไซด์  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuRhO}_2$  ซึ่งเป็นสารประกอบประเภท delafossite สามารถเพิ่มความนำไฟฟ้าของ P-type ได้ โดยการ เจือ Mg เข้าไป ซึ่งจะได้สารประกอบเป็น  $\text{CuCrMgO}_2$  แล  $\text{CuRhMgO}_2$  โดยจะทำให้สมบัติความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้น ดังนั้นสารประกอบออกไซด์ delafossite ของ  $\text{CuFeO}_2$  จึงมีความเป็นไปได้ที่สามารถเพิ่มเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นโดยการเจือ Mg ซึ่งจะได้ เป็นสารประกอบ  $\text{CuFeMgO}_2$  ซึ่งสอดคล้องกับบทความของ BENKO กับ KOFFYBER [15] ก็ได้ยืนยันว่าสามารถเจือ Mg ลงใน  $\text{CuFeO}_2$  ได้  $\text{CuFeMgO}_2$  โดย ที่ Mg 8% จะมี  $S= 304 \text{ uV/K}$  มี  $\rho= 6.53 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$  ที่อุณหภูมิ และ BENKO กับ KOFFYBER[15] ยังได้รายงานอีกว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  สามารถสังเคราะห์ n-type ได้โดยการเจือ Sn ได้  $\text{CuFeSnO}_2$  โดย ที่ Mg 5% จะมี  $S= 318 \text{ uV/K}$  มี  $\rho= 4.1 \times 10^{-5} \text{ } \Omega\text{cm}$  ที่อุณหภูมิ สำหรับที่อุณหภูมิสูงนั้นในบทความของ Nozaki et.al.[21] รายงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ว่า  $\text{CuFe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ให้ค่า  $S = 320 \text{ uV/K}$  มี  $\rho = 0.033 \text{ } \Omega\text{cm}$  ที่อุณหภูมิ 700 C ส่วนค่า  $K$  นั้น Kei HAYASHI [12] ได้รายงานค่า  $\text{CuFeO}_2$  จะมีค่า ประมาณ 3 W/mK ดังนั้นจึงประมาณค่า  $ZT$  ของ  $\text{CuFeO}_2$  ประมาณ 0.1 ที่อุณหภูมิสูง

ในการนำวิธีเชิงตัวเลขวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์มาคำนวณในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้น Antonova E.E [17] ได้สร้างสมการไฟไนต์เอลิเมนต์จากสมการควบคุมระบบของเทอร์โมอิเล็กทริกและได้คำนวณโมเดลเบื้องต้นเทียบกับการทดลองและได้ประดิษฐ์ไฟไนต์เอลิเมนต์โค้ดในซอฟต์แวร์เชิงการค้าของ Ansys ในการคำนวณแยกเป็นการคำนวณตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อน และตัวสร้างความเย็น ได้ผลการคำนวณใกล้เคียงกับการทดลอง ต่อมา Martin Jaegle [18] ได้พัฒนาโค้ดไฟไนต์เอลิเมนต์โค้ดโปรแกรมเชิงการค้า COMSOL และได้ประยุกต์การคำนวณในโมเดลตัวกำเนิดไฟฟ้าและตัวสร้างความเย็น

สำหรับในการวิจัยของข้าพเจ้าที่ผ่านมาได้ปรับปรุงสมบัติการนำไฟฟ้าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  [19,20] โดยการแทนที่เจืออะตอม  $\text{Pt}^{+}$  ลงที่ตำแหน่งของอะตอม  $\text{Cu}^{+}$  ของสูตรสารประกอบ  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  ทำให้ได้ความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นอีก 11 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง และมีค่า 22 s/cm ที่อุณหภูมิประมาณ 600 C ทำให้ได้ค่า  $ZT$  เป็นขึ้นเป็น 0.02 ที่อุณหภูมิห้อง และ 0.05 ที่อุณหภูมิ 600 C และได้ประดิษฐ์ต้นแบบ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเบื้องต้นของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกประดิษฐ์จาก  $p\text{-Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  และ  $n\text{-CuFe}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{O}_2$  โดยโมดูล เป็น 2 p-n couples ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า 80 mV ที่ความต่างอุณหภูมิ 160K

สำหรับในงานวิจัยนี้สนใจที่สร้างต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกโดยประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจาก n-type ของสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้นจาก  $\text{CuFeSnO}_2$ , delafossite และ p-type จากสารประกอบที่สังเคราะห์ขึ้นจาก  $\text{CuFeMgO}_2$ , delafossite เป็นต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริก และประยุกต์เป็นอุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อนและใช้วิธีเชิงตัวเลขไฟไนต์เอลิเมนต์คำนวณช่วยในการออกแบบตัวโมดูล

โดยในการวิจัยด้านเทอร์โมอิเล็กทริกจะให้องค์ความรู้ใหม่ในการปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับประดิษฐ์เป็น โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อเป็นอุปกรณ์ผันพลังงานไฟฟ้าจากความเหลือทิ้ง ส่วนเกินสูญเสียเปลวที่มีในครัวเรือน อุปกรณ์หุงอาหาร แสงแดด โดยเฉพาะแถวชนบทที่ไม่มีไฟฟ้าซึ่งสามารถนำความต่างมาผลิตเป็นไฟฟ้า เก็บในแบตเตอรี่ใช้ในการให้แสงสว่างในครัวเรือนได้ หรือสร้างไฟฟ้าในเมืองช่วงน้ำท่วมที่ไฟฟ้าดับได้ และยังสามารถพัฒนาเป็นพลังงานทดแทนในอนาคตได้ แล้วยังรวมถึงสามารถตีพิมพ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เผยแพร่และนำเสนอในงานประชุมวิชาการต่างๆ ได้ จดสิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์ที่เกี่ยวข้องกับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก โดยจะมีผลกระทบต่อวงการวัสดุศาสตร์ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพื่อเป็นผลงานทดแทน

#### 10. เอกสารอ้างอิงของโครงการวิจัย

- [1] A. F. Ioffe, Infosearch limited, London, 1957; D.M. Rowe (ed), CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC, Boca Raton, 1995.
- [2] W. Seifert, M. Ueltzen and E. Müller, Phys. stat. sol. (a) 194 (2002) 277 – 290.
- [3] S. Shibusaki, W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Phys. Rev. B74(2006), pp. 235110.
- [4] M. Ohtaki, Micro Review, Special Issue.
- [5] T. Kajitani, T. Nozaki and K. Hayashi, Advances in Science and Technology, 74(2010) 66–71.
- [6] M. A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, Thin Solid Films 496 (2006) 146–156.
- [7] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, J. Alloy Compd. 489 (2010) 336–338.
- [8] V. Eyert, R. Frésard, A. Maignan, Phys. Rev. B 78 (2008) 052402.
- [9] E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinel, S. Hébert, R. Frésard and A. Maignan, Solid State Communications 151, (2011), pp. 1798–1801.
- [10] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, J. Inorg. Chem. 10 (1971) 719–723.
- [11] V. Eyert, R. Fresard, A. Maignan, J. Chem. Mater. 20 (2008) 2370–2373.
- [12] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 5226–5229.
- [13] S. Shibusaki, W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Phys. Rev. B 74 (2006) 235110.
- [14] T. Okuda, T. Kishimoto, K. Uto, T. Hokazono, Y. Onose, Y. Tokura, R. Kajimoto, M. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 13604.
- [15] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, J. Phys. Chem. Solids., 48 (1987) 431-434.
- [16] D. W. Bruce, D. O. Hare and R. I. walon, “Functional oxides”, John wiley and Sond Ltd, Publication 2010, United Kingdom.
- [17] Antonova E.E., Looman D.C; Finite Elements for Thermoelectric Device Analysis in ANSYS; Int. Conference on Thermoelectrics; 2005 pp. 200
- [18] M. Jaegle, Simulating Thermo-electric Effects with Finite Element Analysis using COMSOL, in Proceedings of the European Conference on Thermoelectrics 2007, Odessa (2007) p. 222

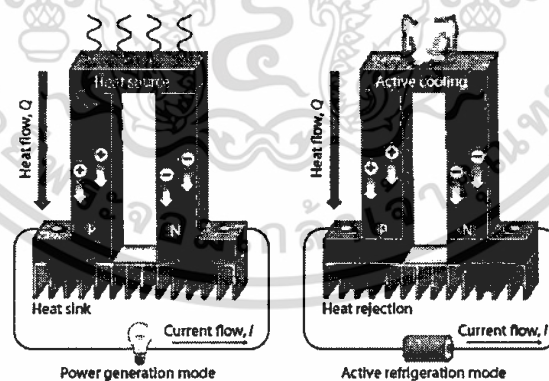
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[19] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, *J. Alloy. Comp.* 509 (2011), pp. 4588-4594.

[20] เชนฐา รัตนพันธ์, วิทยานิพนธ์ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต, “Thermoelectric properties at high temperature of  $\text{CuFeO}_2$  Delafossite compound doped with Pt, Al, Sn and Pb”, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.

[21] T. Nozaki, K. Hayashi, and T. Kajitani, ” High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides  $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti}$ )”, 2007 International Conference on Thermoelectrics.

โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุที่สามารถผันพลังงานความร้อนที่เกิดจากความแตกต่างของอุณหภูมิในวัสดุที่เกิดขึ้นระหว่างด้านหนึ่งกับอีกด้านหนึ่งเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเอง และยังสามารถสร้างปรากฏการณ์ผกผันได้ ซึ่งก็คือจะเกิดความแตกต่างอุณหภูมิในวัสดุได้เมื่อมีการให้พลังงานไฟฟ้าแก่วัสดุ โดยเรียกปรากฏการณ์การสร้างไฟฟ้าจากความต่างอุณหภูมิในวัสดุว่า ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) ถูกค้นพบโดย Thomas Seebeck สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าได้ เรียกว่า Thermoelectric Generator ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ส่วนปรากฏการณ์การสร้างความต่างของอุณหภูมิจากพลังงานไฟฟ้านั้น เรียกว่าปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) ถูกค้นพบโดย Jean Peltire ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวทำความเย็นได้ เรียกว่า thermoelectric cooler ดังแสดงในรูปที่ (1)



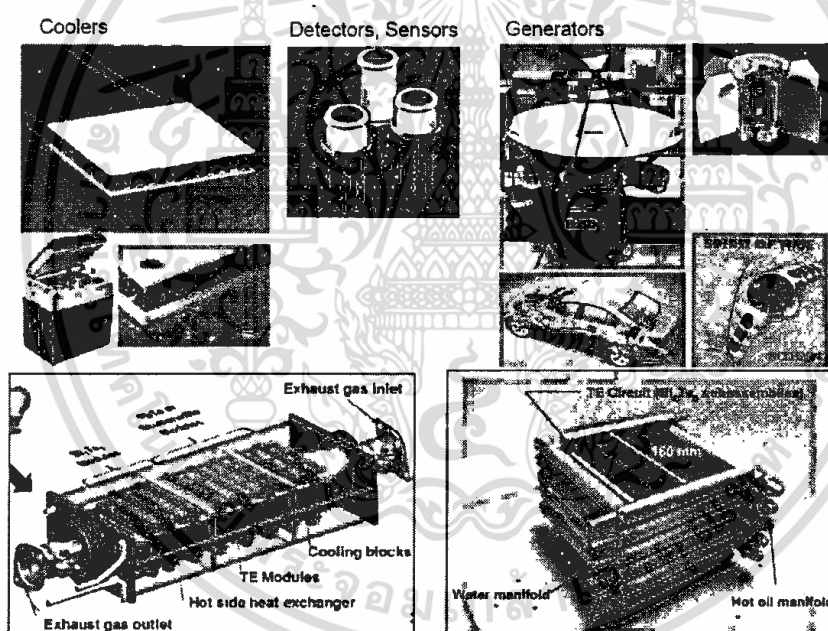
รูปที่ 2.4 Thermoelectric generator และ Thermoelectric cooler

สำหรับปรากฏการณ์ซีเบคนั้น จะมีค่าคงที่ของวัสดุซึ่งเป็นสัดส่วนระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้ากับผลต่างของอุณหภูมิ เรียกว่า สัมประสิทธิ์ซีเบค ( $S$ ) โดยจะมีเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริก ดังเช่น ในวัสดุสารกึ่งตัวนำจะมีสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวกในสารกึ่งตัวนำชนิด p-type

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ สัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบในสารกึ่งตัวนำชนิด n-type ส่วนในปรากฏการณ์เพลเทียร์นั้นจะมีค่าคงที่เป็นสัดส่วนระหว่างความร้อนที่เกิดขึ้นกับกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้า เรียกว่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์( $\Pi$ ) โดยสัมประสิทธิ์เพลเทียร์และสัมประสิทธิ์ซีเบคมีความสัมพันธ์กันตามสมการ  $\Pi = ST$  เมื่อ T คือ อุณหภูมิ

ในการประยุกต์ใช้งานของปรากฏการณ์ซีเบคนั้น สามารถนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประดิษฐ์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อน ดังนั้นจึงสามารถนำมาใช้ผันไฟฟ้าจากความร้อนที่เหลือทิ้งหรือความร้อนส่วนเกินจากกิจกรรมประจำวันของมนุษย์ เช่น ความร้อนจากท่อไอเสียรถยนต์ ความร้อนจากหม้อต้มน้ำ ความร้อนสูง ความร้อนจากร่างกายมนุษย์ หรือแม้แต่ความร้อนที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ เช่น ความร้อนจากแสงแดด ความร้อนจากน้ำพุร้อน ความร้อนแผ่นดินหรือความร้อนจากอุณหภูมิโลกที่ร้อนขึ้น ซึ่งสามารถนำอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้เพื่อเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนได้ เช่น ตัวอย่างแสดงในรูปที่ 2.5

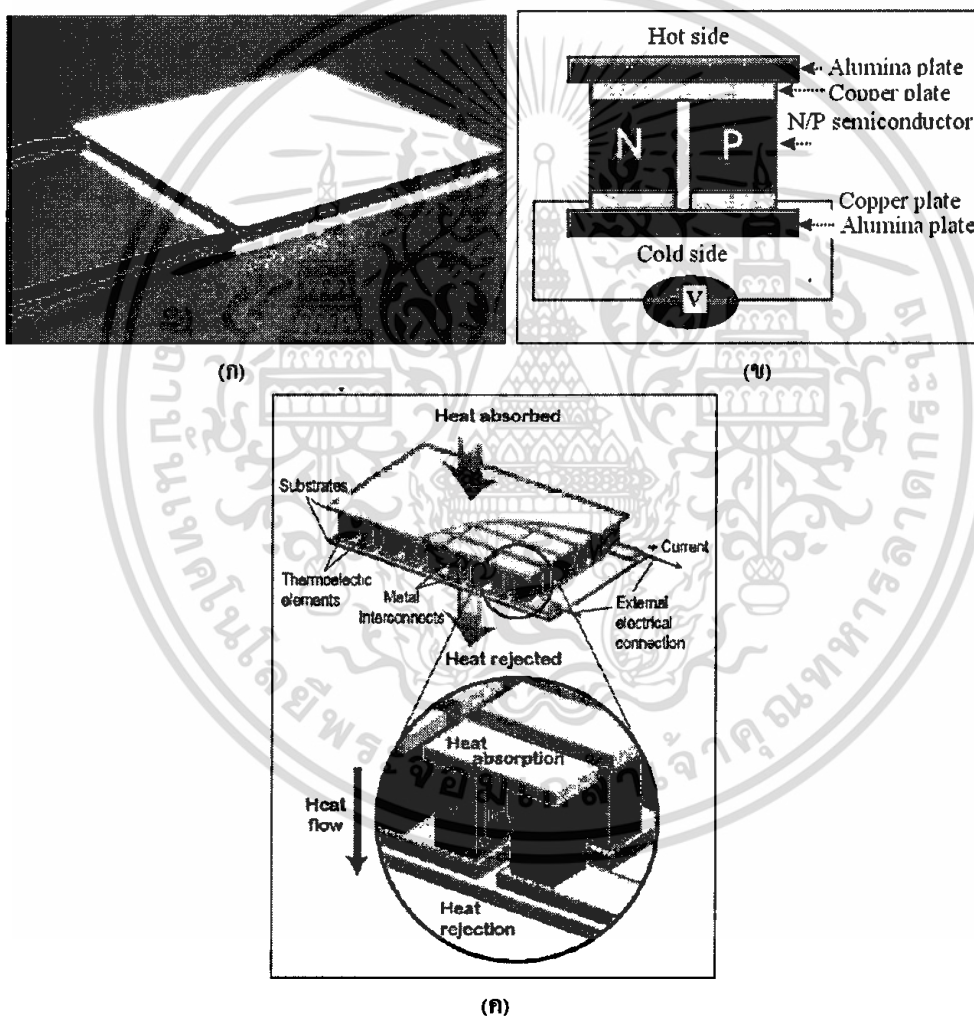


รูปที่ 2.5 (ก)แสดงการประยุกต์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกในตัวความร้อน ตัวตรวจจับ ตัวกำเนิดไฟฟ้า  
 (ข)การออกแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากความร้อนท่อไอเสีย[1] และ  
 (ค) การออกแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากท่อน้ำร้อนและน้ำเย็นเหลือทิ้ง[2]

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ประดิษฐ์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าหรือตัวทำความเย็นนั้นจะประดิษฐ์ขึ้นจากโมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกที่ประกอบขึ้นจากเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกหลายๆเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 2.6 (ก) ในการประดิษฐ์โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูลนั้นจะประดิษฐ์จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

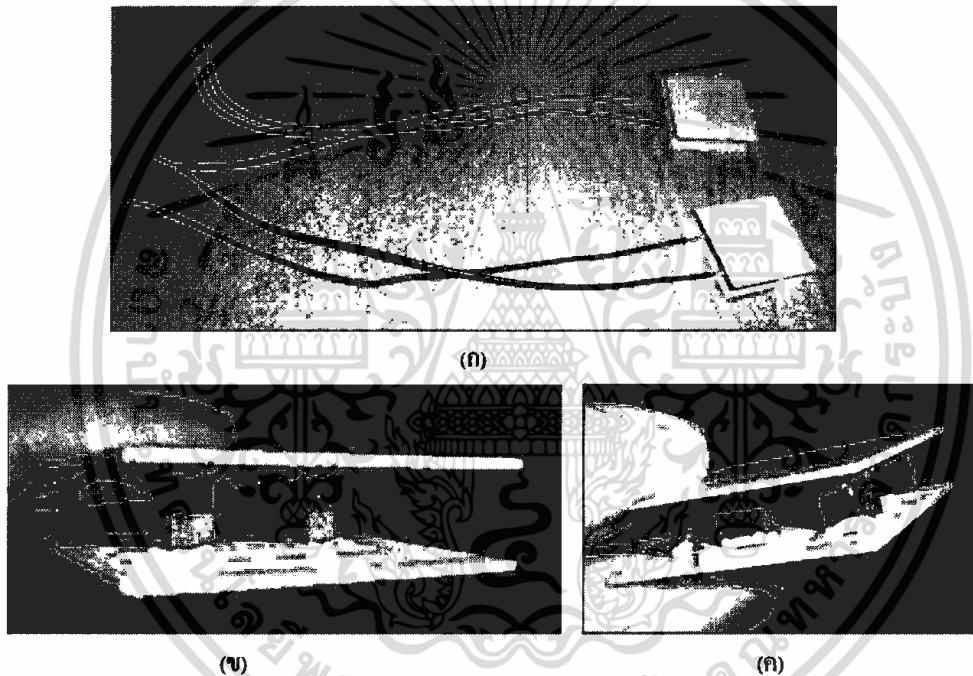
ประกอบด้วยขา(เซลล์)ที่เป็นชนิด n-type และขา(เซลล์)ที่เป็นชนิด p-type อย่างละ 1 ขา(เซลล์) มาเชื่อมต่อกันด้วยแผ่นตัวนำบาง (เช่นแผ่นทองแดง) สำหรับให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้สะดวก จากนั้นประกบด้านบนและล่างด้วยแผ่นเซรามิกบางเพื่อเป็นตัวดูดซับหรือคายความร้อนให้ไหลผ่าน โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกได้ดีและเสริมความแข็งแรง ก็จะได้เป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก p-n couple module 1 โมดูล ดังแสดงในรูปที่ 2.6(ข) สำหรับการประดิษฐ์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก หลายโมดูลนั้นก็ทำได้โดยการนำ p-n couple module โมดูล มาต่ออนุกรมหลายอัน ดังแสดงในรูปที่ 2.6(ค)



รูปที่ 2.6 (ก) แสดง โมดูลของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก[3] (ข) แสดง โครงสร้างขององค์ประกอบของ p-n couple module 1 โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก[5] (ค)แสดง โครงสร้างโมดูลของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก หลาย p-n couple module [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับการประดิษฐ์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก p-n couple module ขึ้นจริงนั้นคณะวิจัยของข้าพเจ้า ได้ทำการประดิษฐ์โมดูลขึ้นได้เองแล้วโดยได้ประดิษฐ์ตัวเริ่มต้นขึ้นจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้สังเคราะห์ขึ้นเอง โดยใช้ข่า p-type นั้นได้ใช้ตัวเซลล์ที่สังเคราะห์เองจาก  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  และ p-type ได้ใช้ตัวเซลล์ที่สังเคราะห์เองจาก  $\text{CuFe}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{O}_2$  ในการประดิษฐ์นั้นได้ประดิษฐ์ตัวอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก เป็น 1 p-n couple module และ 2 p-n couple module ในรูปที่ 4 (ก) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น (ข) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 1 p-n couple module ที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น (ค) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 2 p-n couple module ที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น



รูปที่ 2.7 (ก) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่คณะผู้วิจัยประดิษฐ์ขึ้นจริง (ข) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 1 p-n couple module ที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น และ (ค) แสดงอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก 2 p-n couple module ที่ได้ประดิษฐ์ขึ้น [6]

สำหรับค่าที่ขี้บ่งว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่มีคุณภาพดีสำหรับอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก จะพิจารณาจากค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงาน เทอร์โมอิเล็กทริก จากความร้อนเป็นไฟฟ้า หรือ ไฟฟ้าเป็นความร้อน และพบว่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนพลังงานนั้นได้แปรผันตรงกับค่า  $ZT$  (Figure of Merit) โดยที่ค่า  $ZT = OS^2T/K$ , เมื่อ  $S$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค,  $\sigma$  คือ ค่าสภาพความนำไฟฟ้า และ  $K$  คือ ค่าสภาพ

ความนำความร้อน  $T$  คือ ค่าอุณหภูมิ โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า  $ZT$  สูงก็จะสามารถผันพลังงานได้สูงตามไปด้วย สำหรับค่า  $ZT$  นั้นจะมีค่าสูงก็ต่อเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีค่าของ  $S$  และ  $\sigma$  มีค่าสูงมากๆ แต่มีค่าของ  $K$  น้อยมากๆ และสามารถใช้งานในอุณหภูมิ ( $T$ ) ที่สูงๆ ได้ด้วย (ไม่หลอมละลายที่อุณหภูมิสูง)

ในปัจจุบันสารประกอบประเภทออกไซด์ แสดงศักยภาพสูงมากสำหรับเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{NaCoO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}$ , โดยให้ค่า  $ZT$  สูง (ประมาณ 1 ที่ อุณหภูมิ 700 K) และสารประกอบประเภทออกไซด์อื่น เช่น สารประกอบประเภท delafossite oxide เช่น  $\text{CuFeO}_2$  ซึ่งมีค่า  $S$  ประมาณ 100 ถึง 500  $\mu\text{V/K}$  มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิสูงเกินกว่า 1000 C และมีศักยภาพที่เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ และยังมีจุดเด่นก็คือ มีราคาถูก เตรียมง่าย ไม่เป็นพิษ ไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมและยังทนการสลายตัวที่อุณหภูมิได้ค่อนข้างสูง จึงสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ ได้ด้วย ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิเหลือทิ้งของความร้อนที่เกิดจากกิจกรรมต่างๆ ของมนุษย์ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจในที่จะเลือกสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ของ  $\text{CuFeO}_2$  เพื่อเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก และปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดีขึ้น

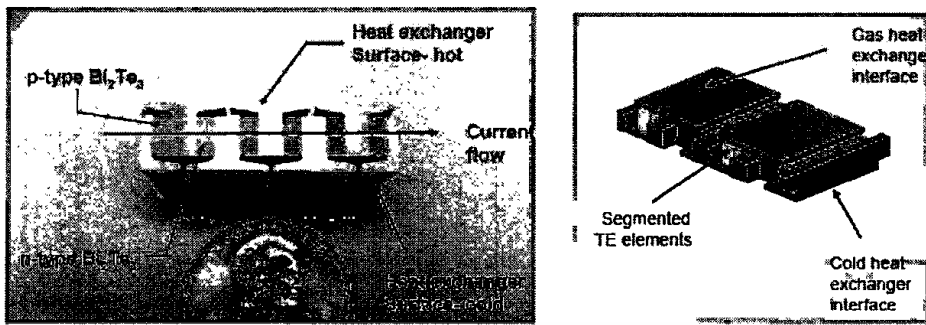
ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกของตัวผันไฟฟ้าจากความร้อน(generator) นั้นพิจารณาจากสัดส่วนระหว่างพลังงานไฟฟ้าที่ได้กับพลังงานความร้อนที่ป้อนเข้าไป เขียนความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพของตัวเทอร์โมอิเล็กทริกตัวผันไฟฟ้าความร้อน ( $\eta$ ) เป็น

$$\eta = \frac{P_{out}}{Q_{in}}$$

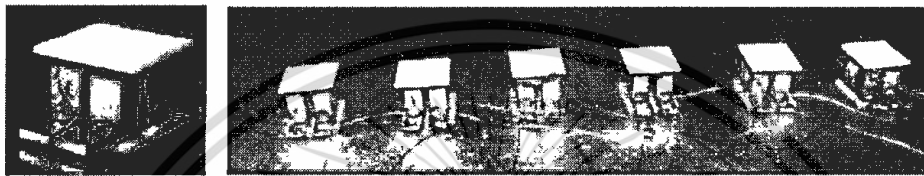
เมื่อ  $P_{out}$  คือ พลังงานไฟฟ้าที่ได้ออกมา และ  $Q_{in}$  คือ พลังงานความร้อนที่ให้เข้าไป

และในทำนองเดียวกันตัวสร้างความเย็น(cooler)พิจารณาจากสัดส่วนระหว่างพลังงานความร้อนในส่วนของความเย็นที่ทำได้กับพลังงานไฟฟ้าป้อนเข้าไป

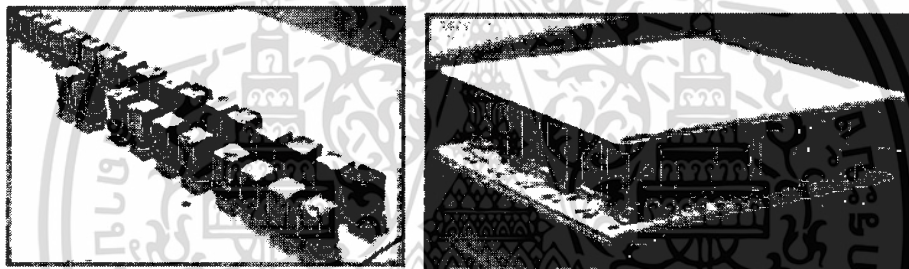
ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นจะขึ้นอยู่กับค่าสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุและการแบบคั้งนั้นจึงมีการออกแบบประดิษฐ์ p-n couple module หลากๆ แบบคั้งแสดงในรูปที่ 3



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 2.8 แสดงการออกแบบ โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปแบบต่างๆกัน

ในการคำนวณประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นสามารถนำการคำนวณเชิงตัวเทคนิควิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ มาช่วยในการออกแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกได้ โดยการอธิบายระบบของเทอร์โมอิเล็กทริกอาศัยความเกี่ยวข้องของสมการการไหลของความร้อนในของแข็ง และสมการการไหลของประจุไฟฟ้า และใช้ความสัมพันธ์ของเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\vec{q} = (\Pi)\vec{J} - (\lambda)\nabla T$  และ  $\vec{J} = (\sigma)\vec{E} - (\sigma\alpha)\nabla T$  เมื่อ  $\Pi$  เป็นค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์,  $\lambda$  เป็นค่าคงที่การนำความร้อน,  $\sigma$  เป็นค่าคงที่การนำไฟฟ้า (S/m),  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์ซีเบค  $q$  เป็นค่าฟลักซ์ ความร้อน  $J$  เป็นค่าฟลักซ์กระแสไฟฟ้า  $E$  เป็นค่าสนามไฟฟ้า และใช้ สมการระบบของเทอร์โมอิเล็กทริกอีก 2 สมการ คือ

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\Pi)\vec{J} - \nabla \cdot (\lambda)\nabla T = Q$$

$$\nabla \cdot (\epsilon)\nabla \frac{\partial \phi}{\partial t} + \nabla \cdot (\sigma\alpha)\nabla T + \nabla \cdot (\sigma)\nabla \phi = 0$$

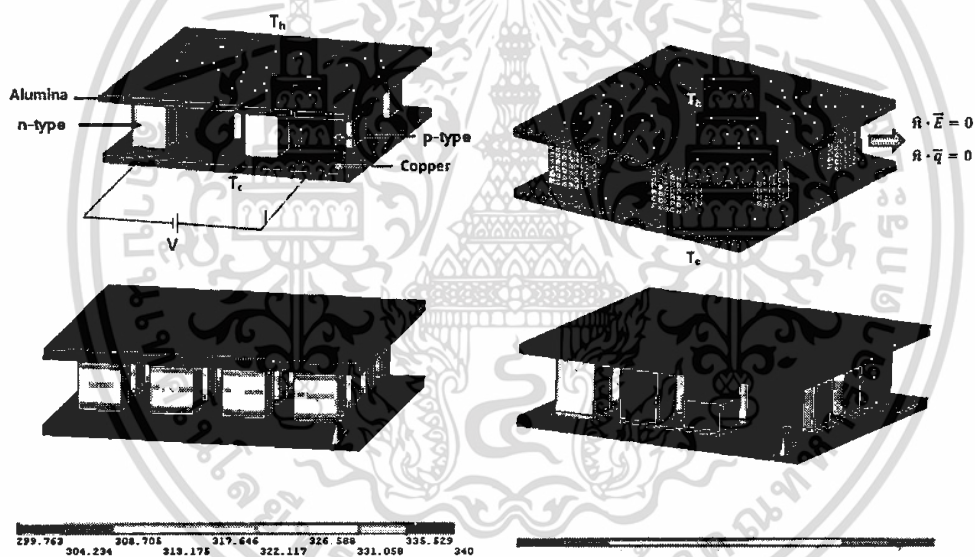
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ  $\rho$  คือ ความหนาแน่นของวัสดุ  $C$  คือ ความจุความร้อนจำเพาะ  $Q$  คือ ปริมาณความร้อนที่ผลิตขึ้นภายในต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร  $\epsilon$  คือ ค่าเปอร์มิตติวิตี  $\phi$  คือ ศักย์ไฟฟ้า

จากสมการระบบของเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้กล่าวถึงข้างบนสามารถสร้างเป็นระบบสมการไฟโนเอลิเมนต์ได้เป็น

$$\begin{bmatrix} C^T & 0 \\ 0 & C^E \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{\partial T^e}{\partial t} \\ \frac{\partial \phi^e}{\partial t} \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} K^T & 0 \\ K^{ET} & K^E \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T^e \\ \phi^e \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} Q \\ I \end{Bmatrix}$$

เมื่อ  $T^e$  คือค่าผลเฉลยของอุณหภูมิบนจุดต่อของเอลิเมนต์ย่อย และ  $\phi^e$  คือค่าผลเฉลยของศักย์ไฟฟ้าบนจุดต่อของเอลิเมนต์ย่อย การประยุกต์ใช้การคำนวณด้วยวิธีไฟโนเอลิเมนต์ในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล ได้แสดงดังรูปที่ 6

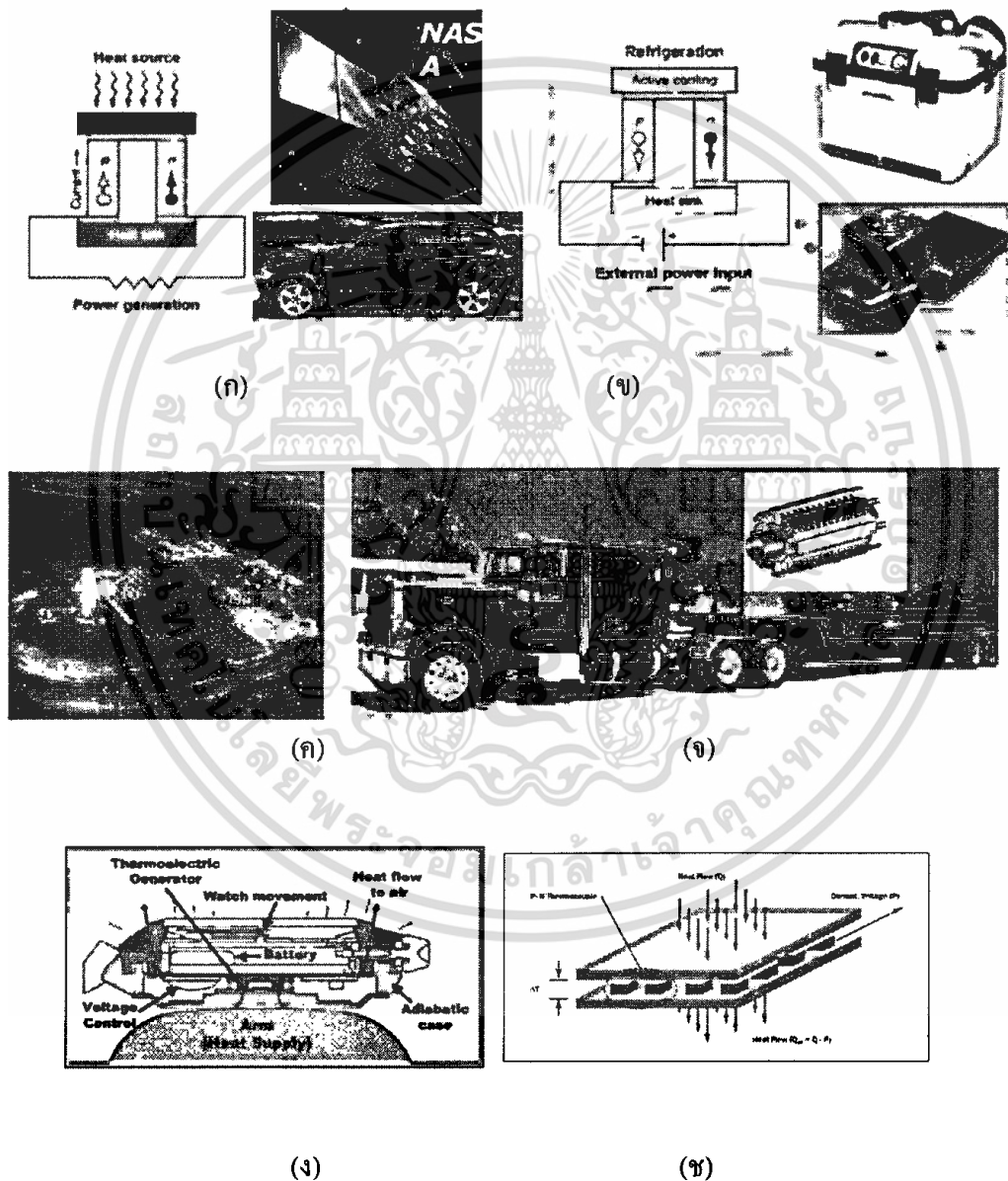


รูปที่ 2.9 แสดงการนำวิธีการคำนวณเชิงตัวเลขประยุกต์ใช้งานในการออกแบบ โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการประยุกต์ใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น สามารถประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากดังแสดงในรูปที่ 2.10 (ก) แสดงการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ ผลิตพลังงานไฟฟ้าให้กับดาวเทียมโดยใช้ความร้อนจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ (ข) แสดงการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกในด้านความเย็น โดยสร้างตู้เย็นขนาดเล็กเคลื่อนที่ได้ ใช้พลังงานไฟฟ้าจากการแบดเจอร์ หรือใช้สำหรับการระบายความร้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (ค) การประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สร้างไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดโดยการรวมความร้อนไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (ง) ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถบรรทุก (จ) ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังคน (ข) ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดแทนเซลล์แสงอาทิตย์



รูปที่ 2.10 การประยุกต์ใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริก (ก) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ ผลิตพลังงานไฟฟ้าให้กับดาวเทียมโดยใช้ความร้อนจากปฏิกิริยานิวเคลียร์ (ข) แสดงการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกในด้านความเย็น (ค) สร้างไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดโดยการรวมความร้อนไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (ง) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถบรรทุก (จ) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังคน และ (ช) เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนแสงแดดแทนเซลล์แสงอาทิตย์

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นสามารถนำมาใช้เป็นวัสดุพลังงานทดแทนได้ และประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์ต่างเพื่อเป็นอุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อน และผันกลับปรากฏการณ์เป็นการสร้างความเย็นจากพลังงานไฟฟ้า ดังนั้นถ้าเรามีการวิจัย ศึกษาและพัฒนาวัสดุให้มีประสิทธิภาพที่สูงขึ้น และพัฒนาต้นแบบเพื่อเป็นอุปกรณ์ผันพลังงานไฟฟ้า และต่อยอดเป็นอุปกรณ์อื่นอีกได้ โดยในการงานวิจัยจะต้องมีความรู้ใหม่ในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ประดิษฐ์เป็นต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อนสูงแปลว่า จากความร้อนเหลือทิ้ง เพื่อเป็นพลังงานไฟฟ้า และยังสามารถตีพิมพ์เผยแพร่และนำเสนอในงานประชุมวิชาการได้ และจดสิทธิบัตรสิ่งประดิษฐ์ โดยการวิจัยจะมีผลกระทบในวงกว้างต่อวงการวัสดุศาสตร์ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ด้านพลังงานทดแทน อีกทั้งยังเป็นการยกระดับการพัฒนาเทคโนโลยีของประเทศไทยให้สามารถพึ่งพาเทคโนโลยีที่เป็นของตนเองได้ และแข่งขันกับต่างประเทศได้ ทำให้ได้เทคโนโลยีที่ยั่งยืนต่อไปในอนาคต

## แหล่งที่มา

- [1] [www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics\\_app\\_2011/monday/meisner.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics_app_2011/monday/meisner.pdf)
- [2] [www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2008/ss\\_energy\\_conversion/merit08\\_bell.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2008/ss_energy_conversion/merit08_bell.pdf)
- [4] [www.thermoelectric.com/2005](http://www.thermoelectric.com/2005)
- [5] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer, Nature Materials 7, 105 - 114 (2008)
- [6] [www.activecool.com/technotes/thermoelectric.html](http://www.activecool.com/technotes/thermoelectric.html)
- [7] พระครู รัตนพันธ์, วิทยานิพนธ์ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต, "Thermoelectric properties at high temperature of  $\text{CuFeO}_2$  Delafossite compound doped with Pt, Al, Sn and Pb", สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.
- [8] DOE Merit Review BSST Waste heat recovery program 27 Feb 2008.
- [9] M. Kanatzidis, Growing nanocrystals inside crystal for thermodynamically thermoelectrics, Northwestern U. April 2008.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### บทที่ 3

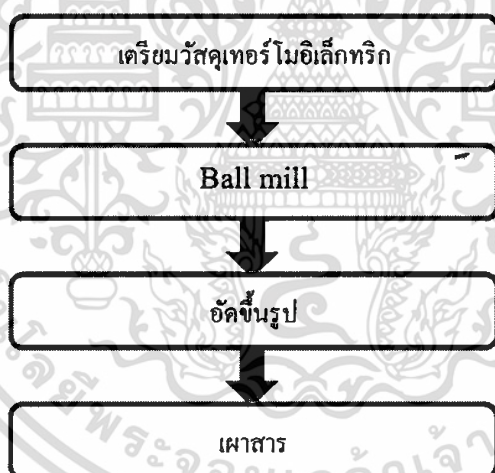
#### วิธีดำเนินการวิจัย

ระเบียบวิธีวิจัยได้ แบ่งออก เป็น 5 ขั้นตอนหลักๆ ดังนี้

- 1) การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2) การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและประกอบขั้วอิเล็กโทรด
- 3) การสร้างต้นแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง
- 4) การทดสอบการผลิตไฟฟ้าของต้นแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

#### 1.) การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นเองภายในห้องวิจัย โดยใช้วัสดุชนิดออกไซด์ เพราะสามารถทนความร้อนได้เกิน 1000 C ถึง 1200 C โดยประกอบด้วย 4 ขั้นตอน คือ



รูปที่ 3.1 แสดงกระบวนการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

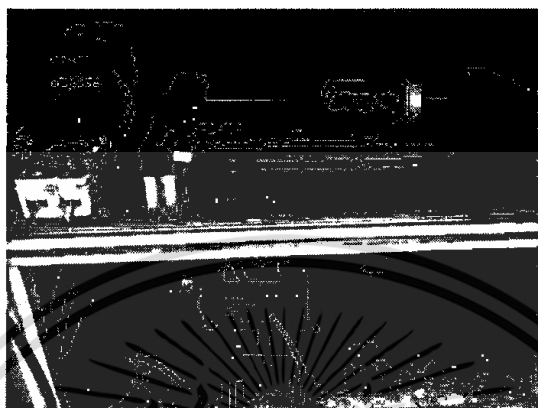
#### 1.1) การเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในงานนี้จะเลือกใช้สารประกอบประเภทออกไซด์

#### 1.2) การ ball mill

เมื่อได้สารตั้งต้นในปริมาณที่ต้องการจากขั้นตอนที่ 1.1 แล้วลำดับถัดมาจะเป็นการทำให้สารตั้งต้นละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกัน โดยจะใช้วิธีการ ball mill มีข้อดีคือทำให้สารตั้งต้นกลายเป็นสารละลายมีผลทำ

ให้เป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น มีขั้นตอนก็นำสารตั้งต้นใส่ในกระบอก ball mill แล้วให้เอธานอลเป็นสารละลาย จากนั้นก็ใส่ในเครื่อง ball mill ซึ่งจะประกอบด้วยระบบมอเตอร์และสายพาน



รูปที่ 3.2 เครื่อง ball mill

หลังจากผ่านขั้นตอนการ ball mill แล้วก็ทำการอบในเตาอบสาร เพื่อให้แอลกอฮอล์ระเหยซึ่งจะทำให้ได้สารตั้งต้นออกมาเป็นผงที่ละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับขั้นตอนการอบจะทำโดยเทสารละลายจากกระบอก ball mill ใส่ในบีกเกอร์จากนั้นก็เอาเข้าตู้อบ อบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.3 ตู้อบสาร

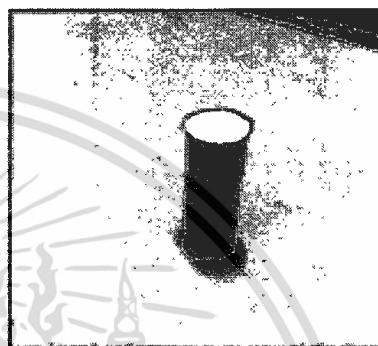
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 1.3) การอัดขึ้นรูป

เมื่อได้สารตั้งต้นที่ละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว ลำดับต่อไปจะเป็นการอัดขึ้นรูป โดยการอัดขึ้นรูปสามารถทำได้หลายขนาดหลายรูปทรงแต่ในงานนี้จะเลือกใช้รูปทรงกระบอก โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สำหรับขั้นตอนการอัดจะทำโดยจะนำสารตั้งต้นมาใส่ลงในบล็อกอัดสาร จากนั้นจะอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก



รูปที่ 3.4 บล็อกอัดสารและเครื่องอัดไฮดรอลิก



รูปที่ 3.5 เม็ดสารที่อัดสำเร็จแล้ว

### 1.4) การเผาสาร

ในขั้นตอนการเผานี้จะทำให้สารตั้งต้นขึ้นเฟสผลิตภัณฑ์ที่ต้องการและให้เม็ดสารมีความแข็งแรงทนทาน โดยจะเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

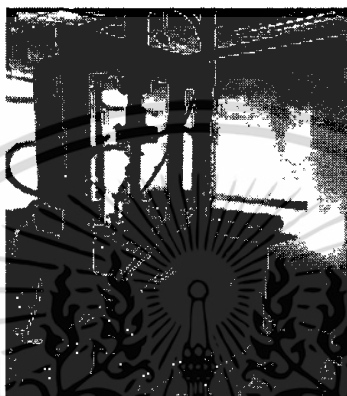


รูปที่ 3.6 เตาเผาสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งต่อไปในขั้นตอนนี้ จะเปลี่ยนวิธีการเผาแบบใหม่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ ด้วยการเผาสารวิธีต่างๆ ดังนี้

- เครื่องเผาสาร **Hot pressing** หรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่าการอัดร้อน ซึ่งมีข้อดีคือทำให้สารมีความแข็งแรงและหนาแน่นมากขึ้น



รูปที่ 3.7 เครื่องอัดร้อน

- เตาสุญญากาศ ซึ่งขั้นตอนนี้ทำเพื่อไล่ก๊าซออกซิเจนออกและเป็นการเผาแบบที่ทำให้ไม่เกิดออกไซด์ ซึ่งในขั้นตอนนี้จะทำให้เม็ดสารมีความแข็งแรงมากขึ้นด้วย



รูปที่ 3.8 เตาเผาสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

ผลการทดลองได้แบ่งออกเป็น 3 ดังนี้

1. การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
2. การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและการคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์
3. การประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกทฤษฎีสูง

#### 4.1 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

การวิจัยในหัวข้อนี้เป็นการศึกษา ปรับปรุง และพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ชนิด เกลาฟอสไฟต์ และออกไซด์ชนิดอื่นๆ เพื่อให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสมบัติที่ดีขึ้น และทนความร้อนได้สูง โดยได้สังเคราะห์สารประกอบดังนี้

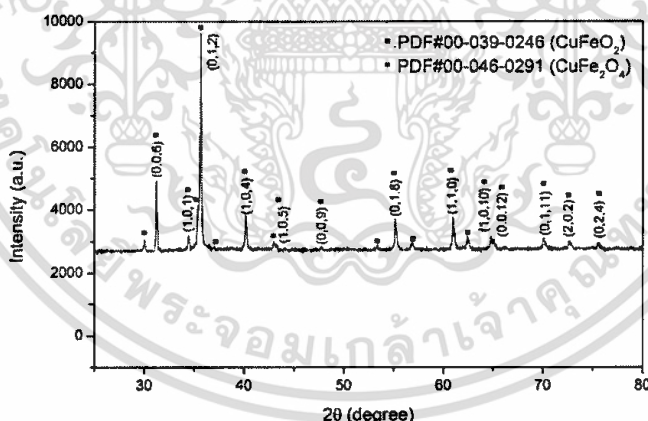
1. สารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟต์
2. สารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟต์
3. สารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เกลาฟอสไฟต์
4. สารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟต์
5. สารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟต์
6. สารประกอบ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟต์

#### 4.1.1. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์

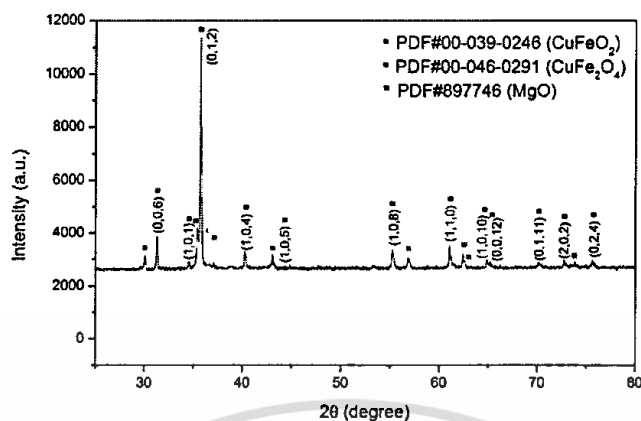
ในหัวข้อนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01, 0.03, 0.05$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็ง โดยได้จากสารตั้งต้น  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{MgO}$  ได้ผลดังนี้

##### i) การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์

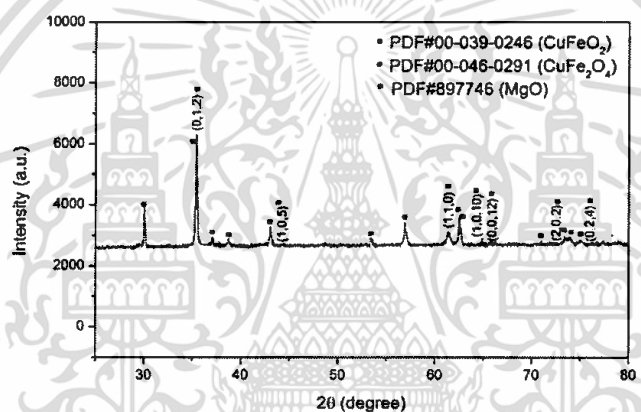
ผลการตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ผลดังรูปที่ 1-3 สำหรับที่  $x = 0.01, 0.03$  และ  $0.05$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นการเกิดเฟสลำดับที่หนึ่งเป็นเกลาฟอสไฟท์  $\text{CuFeO}_2$  ยืนยันเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน ICSD 00-039-0246 และยังพบเฟสลำดับที่สองและสามคือ  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  และ  $\text{MgO}$  ถูกยืนยันเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน ICSD 00-046-0291 และ JCPDS 89-7746 ตามลำดับ สังเกตเห็นว่าพบปริมาณเฟสลำดับที่สองและสามมากขึ้นเมื่อมีการได้มากขึ้น จนกระทั่งเกิดการเปลี่ยนเฟสหลักจาก  $\text{CuFeO}_2$  เป็น  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  เมื่อมีการได้  $x = 0.05$  ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ดังนั้นจากผลการตรวจสอบดังกล่าวพบว่าที่ปริมาณการได้  $x = 0.01$  และ  $0.03$  เหมาะสมนำไปตรวจสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ได้แก่ สัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และ สภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ทั้งสองค่าสามารถนำไปคำนวณหาค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ (Power factor (PF)) ได้จากสมการ  $\text{PF} = S^2/\rho$  โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบคและ  $\rho$  คือสภาพต้านทานไฟฟ้า



รูปที่ 4.1 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ  $\text{CuFe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$



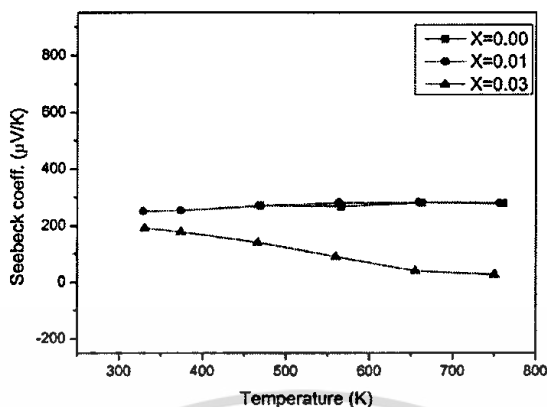
รูปที่ 4.2 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$



รูปที่ 4.3 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ  $\text{CuFe}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$

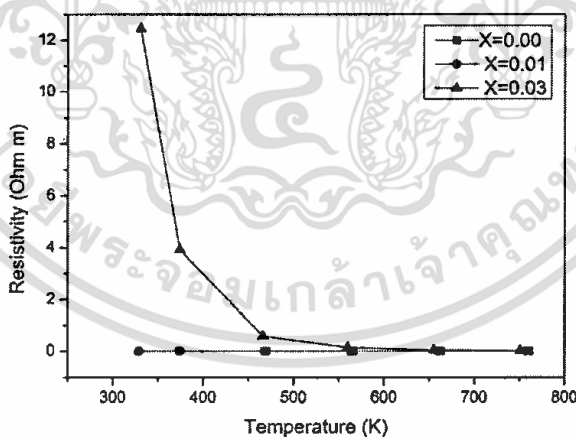
## ii) การตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

ผลการตรวจสอบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K ของสารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x=0.00, 0.01, 0.03$ ) แสดงดังรูปที่ 3.4 ผลการตรวจสอบพบว่าค่า S ของสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ขณะยังไม่ได้บอบอยู่ในช่วง 250-300  $\mu\text{V}/\text{K}$  เมื่อทำการโด๊ปที่  $x=0.01$  พบว่าค่า S ไม่มีการเปลี่ยนแปลงและลดลงเมื่อมีการโด๊ปที่  $x=0.03$  แสดงให้เห็นว่าอิทธิพลการโด๊ปส่งผลกระทบต่อค่า S และที่ปริมาณการโด๊ป  $x=0.01$  เหมาะสมกว่า  $x=0.03$  สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี



รูปที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K

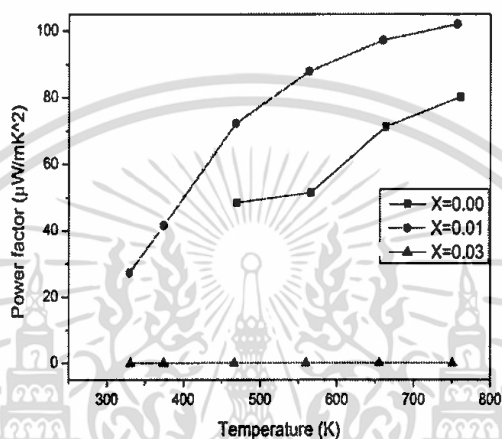
ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K แสดงดังรูปที่ 4.5 สภาพต้านทานไฟฟ้าสำหรับปริมาณการโด๊ป  $x = 0.00$  และ  $0.01$  พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ขณะที่  $x = 0.03$  พบสภาพต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นถึง  $13 \text{ } \Omega\text{m}$  และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจำเป็นต้องมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าน้อยๆ จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าปริมาณการโด๊ป  $x = 0.00$  และ  $0.01$  เหมาะสมกว่า  $x = 0.03$  สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 4.5 สภาพต้านทานไฟฟ้า  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K

ค่า Power factor เท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองหารด้วยสภาพต้านทานไฟฟ้า ( $\text{PF} = \frac{S^2}{\rho}$ ) หรือเท่ากับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองคูณด้วยค่าความนำไฟฟ้า ( $\text{PF} = S^2 \sigma$ ) โดยค่า Power factor ของ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 แสดงดังรูป 4.6 สมบัติข้างต้นทั้งสองเมื่อนำมาคำนวณค่า Power factor แล้ว

เห็นได้ชัดว่าที่ปริมาณการโด๊ป  $x=0.01$  มีค่าสูงกว่าทั้ง  $x=0.00$  และ  $0.03$  และมีค่าสูงที่สุดคือ  $100 \mu\text{W}/\text{mK}^2$  ที่อุณหภูมิ  $770\text{K}$  จากค่า Power factor ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการโด๊ป Mg ในสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ส่งผลต่อการเพิ่มและลดค่า Power factor ซึ่งปริมาณการโด๊ปที่ปริมาณน้อยๆ เช่น  $x=0.01$  ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่า Power factor มากกว่าปริมาณการโด๊ปที่มากๆ เช่น  $x=0.03$



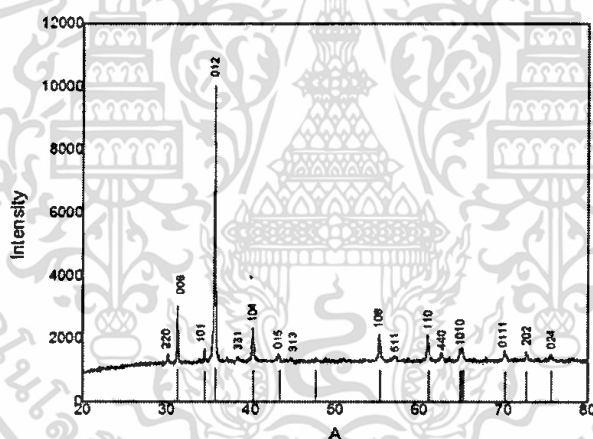
รูปที่ 4.6 ค่า Power factor ของ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ในช่วงอุณหภูมิ 320-770 K

#### 4.1.2. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

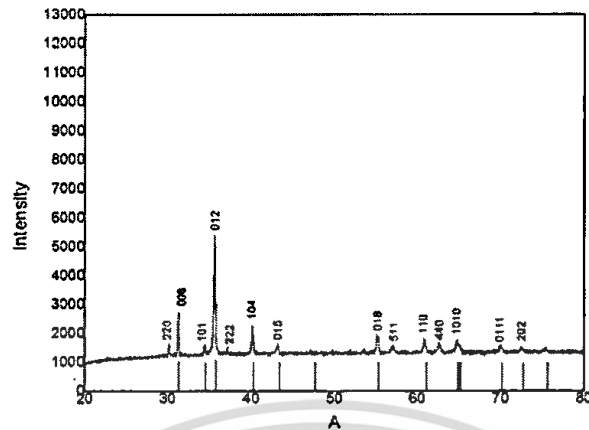
ในหัวข้อนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็งโดยได้จากสารตั้งต้น  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SnCl}_4$  ได้ผลดังนี้

##### i) การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

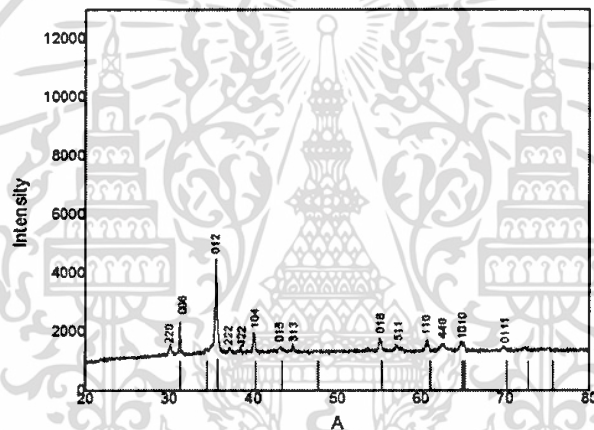
ผลการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของสารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05$ ) ดังรูปที่ 4.7-4.9 ตามลำดับ แสดงให้เห็นการเกิดเฟสลำดับที่หนึ่งเป็นเดลาฟอสไซต์  $\text{CuFeO}_2$  ขึ้นขึ้นเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน ICSD 00-039-0246 และยังพบเฟสลำดับที่สองคือ  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  ในปริมาณเล็กน้อยขึ้นเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน ICSD 00-046-0291 อย่างไรก็ตามการตรวจสอบดังกล่าวไม่พบเฟสของ Sn แสดงให้เห็นว่ามีการแทนที่ของอะตอม Fe ด้วยอะตอม Sn สามารถสังเกตได้จากการเปลี่ยนตำแหน่งของมุมการเลี้ยวเบนในตำแหน่งที่น้อยลงเมื่อมีการโด๊ปที่ปริมาณมากขึ้น



รูปที่ 4.7 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ  $\text{CuFe}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$



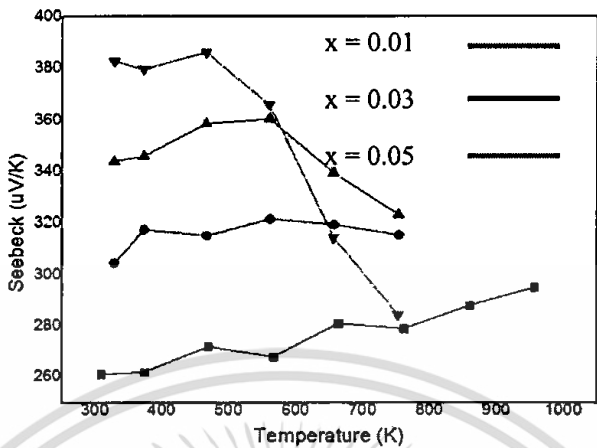
รูปที่ 4.8 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$



รูปที่ 4.9 แสดงผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึก (XRD) ของ  $\text{CuFe}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$

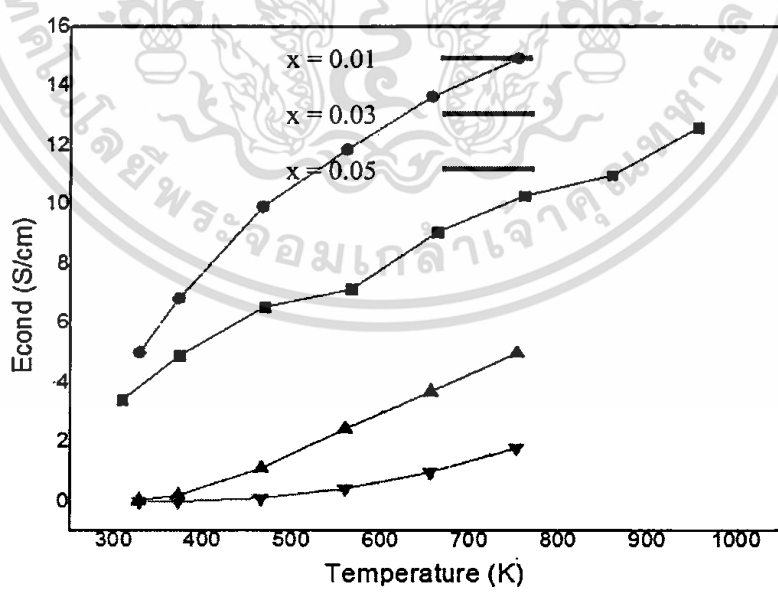
### ii) การตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์

ค่า Seebeck coefficient ในช่วงอุณหภูมิ 320-770K ของสารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05$ ) แสดงดังรูปที่ 3.10 แสดงให้เห็นว่าทุกปริมาณการโด๊ปเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีและเมื่อ  $\text{CuFeO}_2$  ถูกโด๊ปด้วย Sn ส่งผลให้ค่า S มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการโด๊ปมากขึ้นและมีค่า S สูงกว่าขณะยังไม่โด๊ปทุกช่วงอุณหภูมิ ผลการวัดดังกล่าวพบค่า S สูงที่สุดที่  $385 \mu\text{V/K}$  สำหรับปริมาณการโด๊ป  $x = 0.05$  และเห็นได้ชัดเจนว่าการโด๊ป Sn ทุกปริมาณการโด๊ปสามารถเพิ่มสมบัติตัววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้โดยการเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค



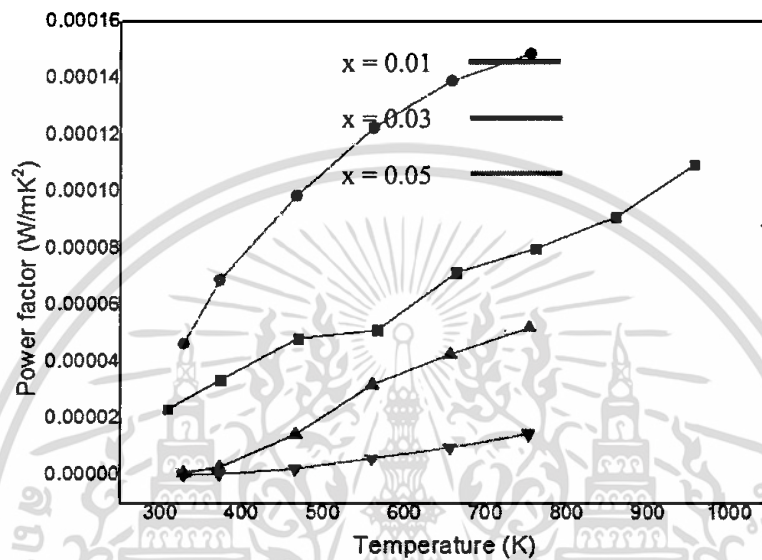
รูปที่ 4.10 แสดง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$

ค่าสภาพนำไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิ 320-770K ของสารประกอบ  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05$ ) แสดงดังรูปที่ 4.11 สารประกอบ  $CuFeO_2$  ทุกปริมาณการ โด๊ปแสดงพฤติกรรมสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือมีค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขณะยังไม่ได้พบค่าสภาพนำไฟฟ้าอยู่ระหว่าง 3.5-10.0 S/cm เมื่อ โด๊ปด้วย  $x=0.01$  ส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มมากขึ้นจาก 5-15 S/cm อย่างไรก็ตามเมื่อโด๊ปปริมาณมากขึ้น ค่าสภาพนำไฟฟาลดลงเมื่อเทียบกับขณะยังไม่โด๊ป ค่าสภาพนำไฟฟ้าข้างต้นแสดงให้เห็นว่าที่ปริมาณการ โด๊ป 0.01 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ดีกว่าปริมาณการ โด๊ปอื่น



รูปที่ 4.11 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของ  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$

ค่า Power factor ของสารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.01, 0.03, 0.05$ ) แสดงดังรูปข้างล่าง จากการได้ Sn ในปริมาณต่างๆ พบว่าที่ปริมาณการได้เพียง 0.01 ให้ค่า Power factor สูงที่สุด  $0.00015 \text{ W/mK}^2$  ที่อุณหภูมิ 770K ซึ่งสูงกว่าขณะยังไม่ได้ถึง 2 เท่าที่อุณหภูมิเดียวกัน การได้ Sn แทนที่ตำแหน่งของ Fe นี้แสดงให้เห็นว่าปริมาณการได้มีอิทธิพลต่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีเมื่อมีการได้ Sn ในปริมาณ  $x=0.01$



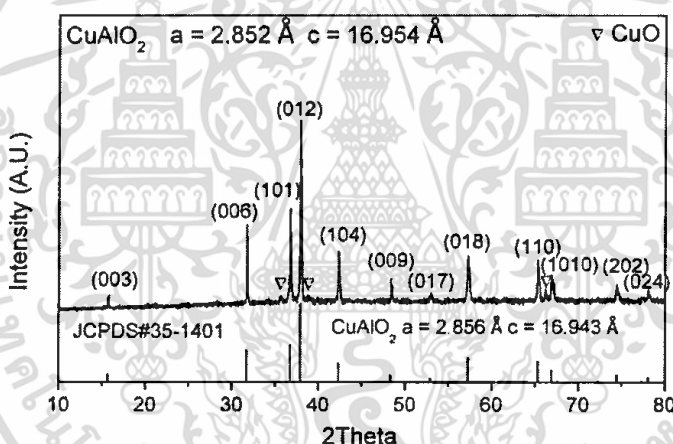
รูปที่ 4.12 แสดง Power factor ของ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$

#### 4.1.3. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAlO}_2$ เดลาฟอสไซต์

ในหัวข้อนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เดลาฟอสไซต์ ด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็ง โดยได้จากสารตั้งต้น  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ได้ผลดังนี้

##### i) การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuAlO}_2$ เดลาฟอสไซต์

การสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เดลาฟอสไซต์ถูกตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากมุมการเลี้ยวเบน  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  ดังรูปที่ 4.13 แสดงให้เห็นการเกิดเฟสหลักคือ  $\text{CuAlO}_2$  เดลาฟอสไซต์ ยืนยันเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35-1401 ซึ่งมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล จากการวิเคราะห์ชุดข้อมูล XRD พบค่าคงที่โครงสร้างผลึก  $a = 2.852 \text{ \AA}$  และ  $c = 16.954 \text{ \AA}$  นอกจากนี้ยังพบเฟสรอง  $\text{CuO}$  ในปริมาณเพียงเล็กน้อย



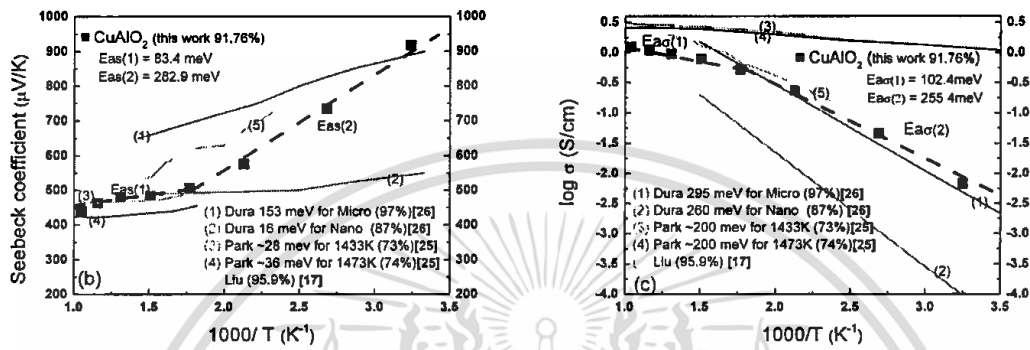
รูปที่ 4.13 The XRD pattern of the  $\text{CuAlO}_2$  sample compared with JCPDS data.

##### ii) การตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{CuAlO}_2$ เดลาฟอสไซต์

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ถูกวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300-973K ได้แก่สัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อน

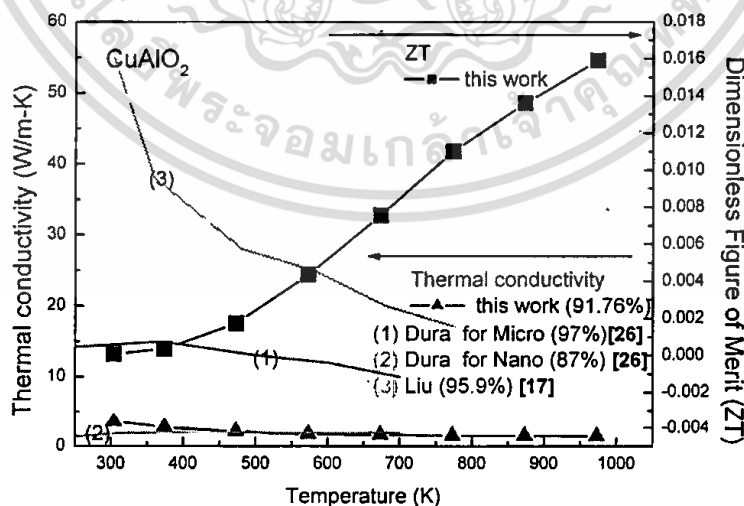
ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับส่วนกลับอุณหภูมิถูกแสดงดังรูปที่ 3.14 ซึ่งค่า S แสดงพฤติกรรมสารกึ่งตัวนำชนิดพี และมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอยู่ระหว่าง  $430 - 920 \mu\text{V/K}$  มีค่าสูงกว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ที่ถูกโด๊ปด้วย Mg และ Sn ประมาณ 3 เท่า จากผลการวัดดังกล่าวแสดงให้เห็นแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของประสิทธิภาพวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นเนื่องจากความร้อนได้ซึ่งแสดงให้เห็นพลังงานกระตุ้นพาหะ  $E_{as}(1) = 83.4 \text{ meV}$  และ  $E_{as}(2) = 282.9 \text{ meV}$  ซึ่งสอดคล้องกับการ

พบพลังงานกระตุ้นจากการวัดสภาพนำไฟฟ้า  $E_{ac}(1) = 102.4$  meV และ  $E_{ac}(2) = 255.4$  meV แต่อย่างไรก็ตามสารประกอบ  $CuAlO_2$  มีค่าสภาพนำไฟฟ้าน้อยกว่าสารประกอบ  $CuFeO_2$  ที่ถูกได้ด้วย Sn ประมาณ 2 เท่าซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ  $2$  S/cm ที่อุณหภูมิ  $973$ K โดยที่มีค่า Power factor สูงสุด  $0.00017$  W/mK<sup>2</sup> สำหรับที่อุณหภูมิ  $973$ K



รูปที่ 4.14 ค่าซีเบคและ ค่าสภาพนำไฟฟ้า  $ZT$  ของ  $CuAlO_2$  โดยเปรียบเทียบกับงานอื่น.

เมื่อนำค่า Power factor พิจารณาร่วมกับสมบัติเชิงความร้อน สามารถหาค่า Dimensionless figure of merit หรือค่า  $ZT$  ได้จาก  $ZT = (S^2\sigma/k)T$  ซึ่งค่า  $k$  คือสภาพนำความร้อน และ  $T$  คืออุณหภูมิสมบูรณ์ จากการตรวจสอบค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $CuAlO_2$  พบว่ามีค่าลดลงจาก  $4-2$  W/mK เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิจาก เมื่อพิจารณาครบทั้งสามค่าพบว่าสารประกอบ  $CuAlO_2$  มีค่า  $ZT$  เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่มากขึ้น และมีค่า  $ZT$  สูงสุด  $0.016$  ที่อุณหภูมิ  $973$ K แสดงดังรูปที่ 4.15



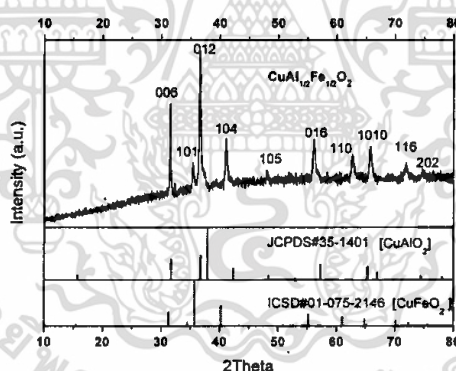
รูปที่ 4.15 ค่าสภาพนำความร้อนและ ค่า  $ZT$  ของ  $CuAlO_2$  โดยเปรียบเทียบกับงานอื่น.

#### 4.1.4. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์

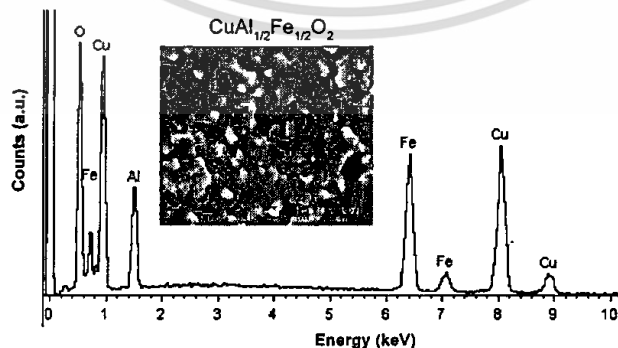
จากการสังเคราะห์ในหัวข้อที่ 4.1.1-4.1.3 พบว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  นั้นมีสมบัติสภาพนำไฟฟ้าที่เด่นแต่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคค่อนข้างน้อยซึ่งตรงข้ามกับสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงแต่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าน้อย ในหัวข้อนี้จึงทำการสังเคราะห์วัสดุ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ที่ถูกยืนยันเฟสด้วย XRD, EDX และ XPS

#### i) การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ เกลาฟอสไฟท์

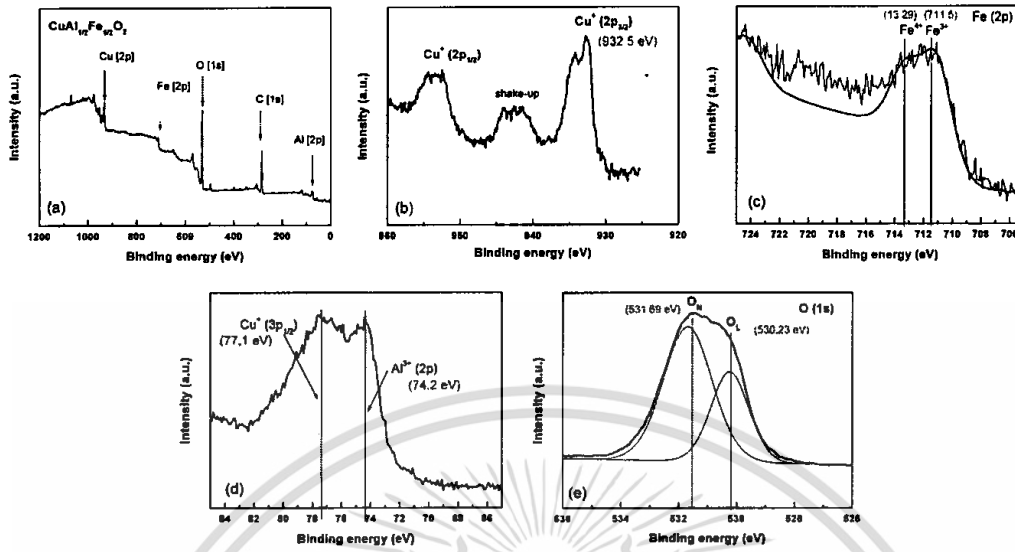
จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD ดังรูปที่ 4.16 พบว่ามีการผสมเฟสระหว่าง  $\text{CuFeO}_2$  และ  $\text{CuAlO}_2$  ที่ยืนยันเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน ICSD 01-075-2146 และ JCPDS 35-1401 ตามลำดับ โดยมีสัดส่วนอะตอมตรงตามสัดส่วนที่ถูกคำนวณไว้จากการตรวจสอบด้วย EDX ดังรูปที่ 4.17 นอกจากนี้สารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ถูกตรวจสอบสถานะออกซิเดชันพบว่า Cu มีสถานะออกซิเดชัน 1+ และมี Al สถานะออกซิเดชัน 3+ นอกจากนี้ยังพบ Fe มีการผสมสถานะออกซิเดชันระหว่าง 3+ และ 4+ ถูกแสดงในรูปที่ 4.18 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกทั้งหมดนี้แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดเฟสได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.16 แสดง XRD ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟท์ที่ถูกเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน



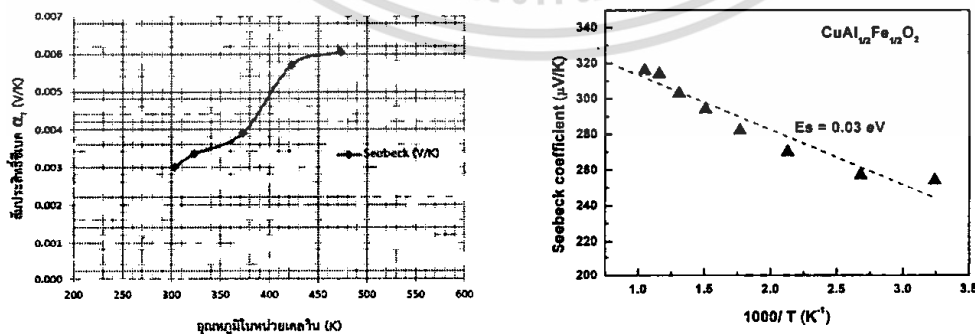
รูปที่ 4.17 แสดง EDX ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไฟท์



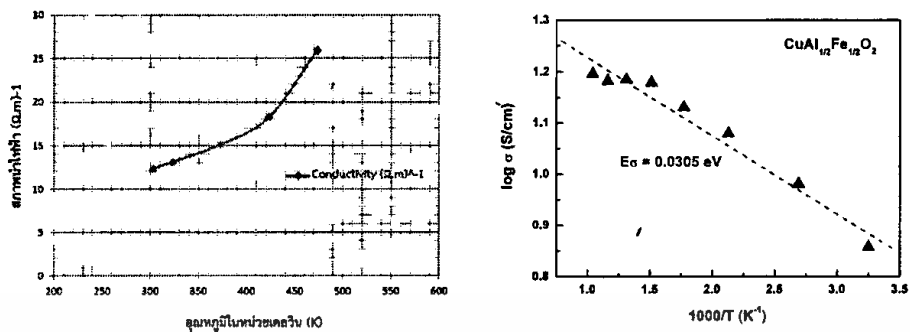
รูปที่ 4.18 XPS ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไซท์ (a) ทั้งหมด (b) Cu (c) Fe (d) Al และ (e) O

ii) การตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไซท์

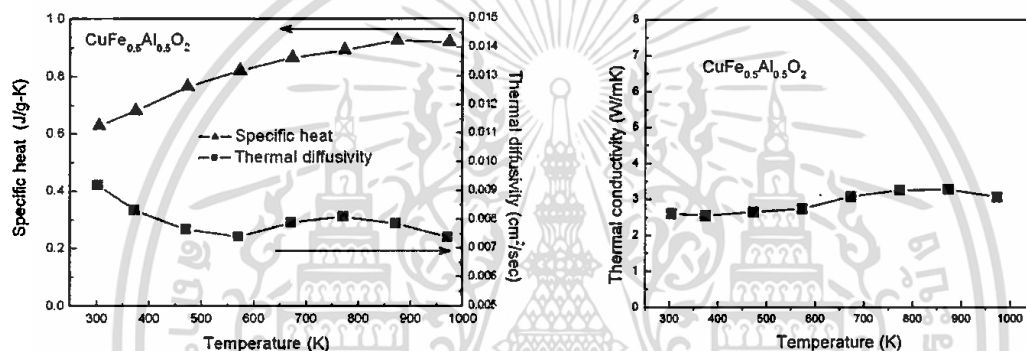
สารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  มีการวัดค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ประกอบด้วย ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพนำไฟฟ้าและค่าสภาพนำความร้อน ดังรูปข้างล่าง ค่าสัมประสิทธิ์ถูกวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 320-473K แสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดพีและมีความเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งมีค่าสูงสุด 0.006 V/K ที่อุณหภูมิ 473K และยังพบค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงสุด 26 S/m ที่อุณหภูมิ 473K นอกจากนี้สารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ยังถูกวัดค่าสภาพนำความร้อน สังเกตเห็นได้ว่ามีค่าเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ณ ที่อุณหภูมิ 473K พบค่าสภาพนำความร้อนประมาณ 2.5 W/mK เมื่อพิจารณาทั้งสามค่าแสดงให้เห็นค่าสูงสุดของค่า ZT ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.18 สำหรับสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$



รูปที่ 4.19 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไซท์ในช่วงอุณหภูมิ 320-473K



รูปที่ 4.20 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไซท์ในช่วงอุณหภูมิ 320-473K



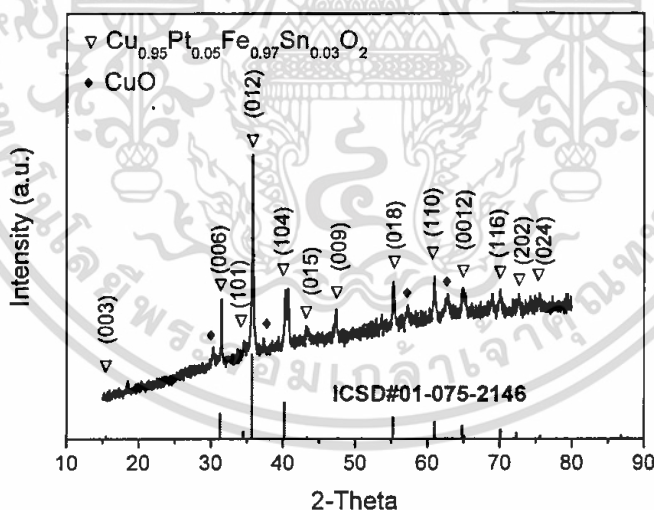
รูปที่ 4.21 ค่าสมบัติทางความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  เกลาฟอสไซท์ในช่วงอุณหภูมิ 320-973K

#### 4.1.5. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

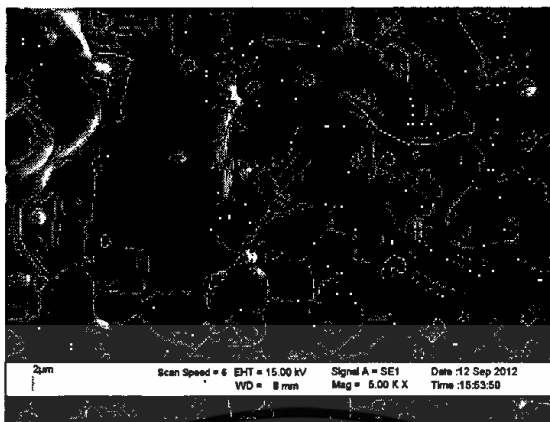
จากการสังเคราะห์ในหัวข้อที่ 4.1.1-4.1.2 ที่ผ่านมามีการพบว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  สามารถเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าได้โดยการโด๊ป Sn อย่างไรก็ตาม สารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ยังสามารถเพิ่มสภาพนำไฟฟ้าได้โดยการโด๊ปอะตอม Pt โดยในหัวข้อนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ที่ถูกดัดแปลงด้วยอะตอม Pt เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง Cu และโด๊ปด้วยอะตอม Sn เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง Fe ตามสัดส่วนอะตอมตามสูตร  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็ง

#### i) การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

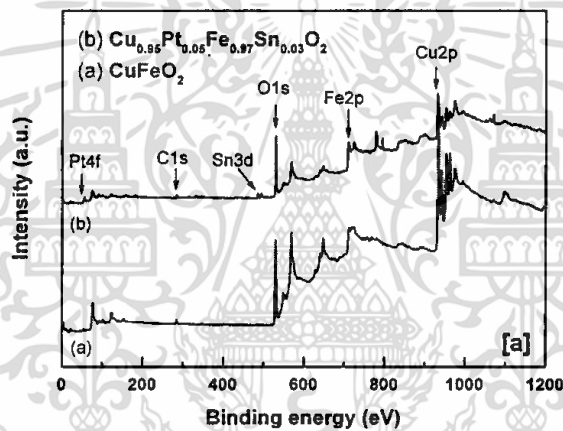
จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD ดังรูปที่ 4.22 พบว่ามีการเกิดเฟสหลักของเดลาฟอสไซต์  $\text{CuFeO}_2$  ขึ้นขึ้นเฟสด้วยชุดข้อมูลมาตรฐาน ICSD 01-075-2146 นอกจากนี้ยังพบเฟสของ  $\text{CuO}$  เพียงเล็กน้อย การสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  นี้มีการจัดเรียงตัวของเกรนอย่างหนาแน่น โดยมีขนาดเกรนประมาณ 6 ไมโครเมตรจากการตรวจสอบด้วย SEM ที่แสดงไว้รูปที่ 4.23 และจากการตรวจสอบด้วย XPS ดังรูปที่ 4.24 สามารถยืนยันได้ว่าอะตอมของสารโด๊ป Pt และ Sn ยังคงอยู่เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิสูงๆ และสามารถยืนยันการเกิดสถานะออกซิเดชัน  $2+$  สำหรับสารโด๊ป Sn



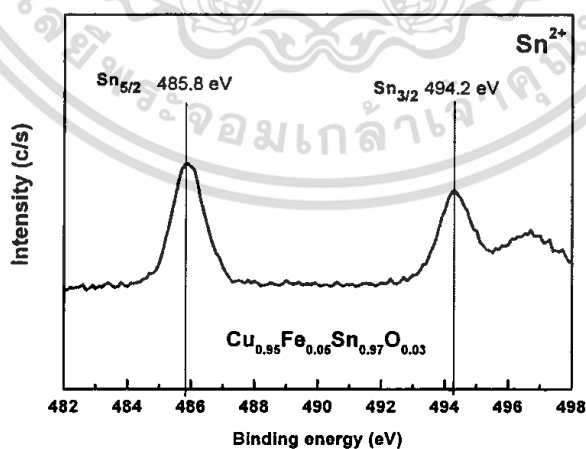
รูปที่ 4.22 XRD ของสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$



รูปที่ 4.23 ภาพพื้นผิวจาก SEM ของ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$



(a)



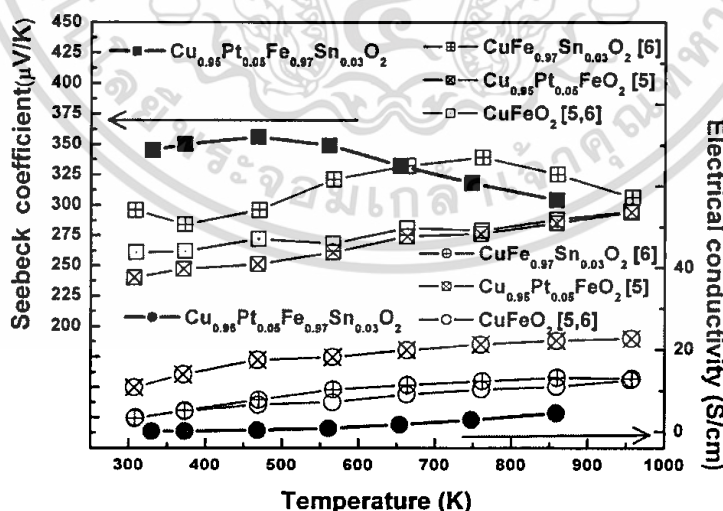
(b)

รูปที่ 4.24 XRD ของสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$

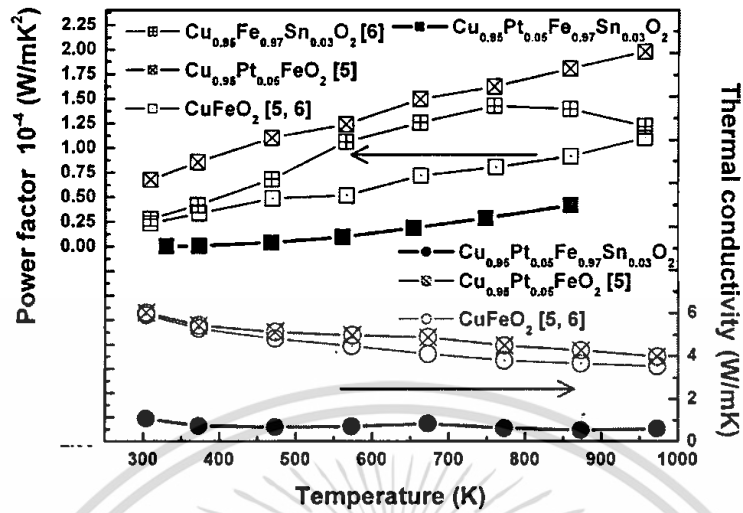
## ii) สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ delafossite

การตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  ประกอบด้วยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อน ทั้งสามค่าถูกดำเนินการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 320-873K นอกจากนี้แล้วการดับเบิลได้นี้ถูกพล็อตเปรียบเทียบกับสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ขณะยังไม่ได้นับและการได้เปรียบเช่น  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  และ  $\text{CuFe}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{O}_2$  ดังรูปข้างล่าง

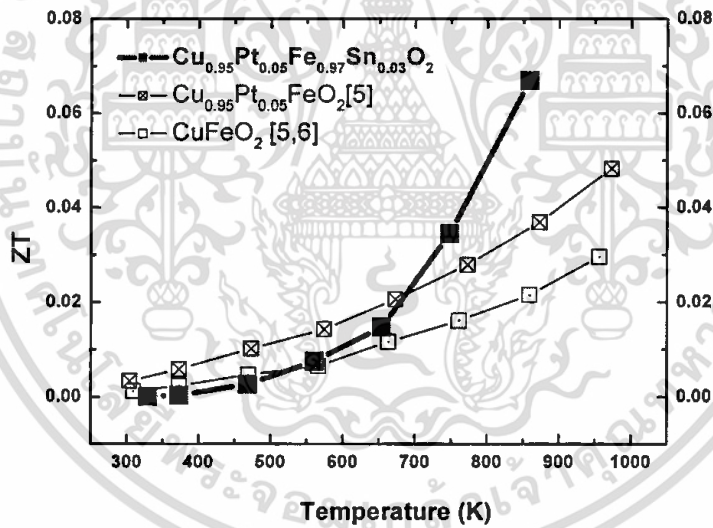
ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  มีค่าอยู่ระหว่าง 300-350  $\mu\text{V/K}$  พบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 473K มีค่าสูงกว่าสารประกอบที่ยังไม่ได้นับและมีการได้เปรียบ แม้ว่าจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงน้อยกว่า  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  ที่อุณหภูมิ 673K แสดงให้เห็นว่าการดับเบิลได้นี้สามารถเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่มีสารประกอบพื้นฐานเป็น  $\text{CuFeO}_2$  สำหรับค่าสภาพนำไฟฟ้าของ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและพบว่ามีค่าสูงที่สุด 6 S/cm ที่อุณหภูมิ 873K ซึ่งมีค่าน้อยกว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ขณะยังไม่ได้นับและที่ถูกลดได้ การดับเบิลได้นี้ไม่สามารถเพิ่มค่าสภาพนำไฟฟ้าได้ แต่กลับพบว่าสามารถทำให้ค่าสภาพนำความร้อนลดลงอย่างมาก น้อยกว่า 1 W/mK ในทุกช่วงอุณหภูมิซึ่งน้อยกว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ประมาณ 4 เท่าและน้อยกว่าสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ประมาณ 2.5 เท่า เมื่อนำทั้งสามค่ามาพิจารณาหาค่า ZT แล้วนั้นพบว่าสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  มีค่ามากกว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ขณะยังไม่ได้นับและสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  ที่อุณหภูมิมากกว่า 773K และพบค่า ZT สูงที่สุด 0.068 ที่อุณหภูมิ 873K อย่างไรก็ตามสารประกอบ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  ยังมีค่า ZT น้อยกว่าสารประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ซึ่งมีค่า ZT=0.18 ที่อุณหภูมิ 473K



รูปที่ 4.25 ค่าซีเบค ของ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$



รูปที่ 4.26 ค่า power factor และ สภาพนำความร้อนของ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$



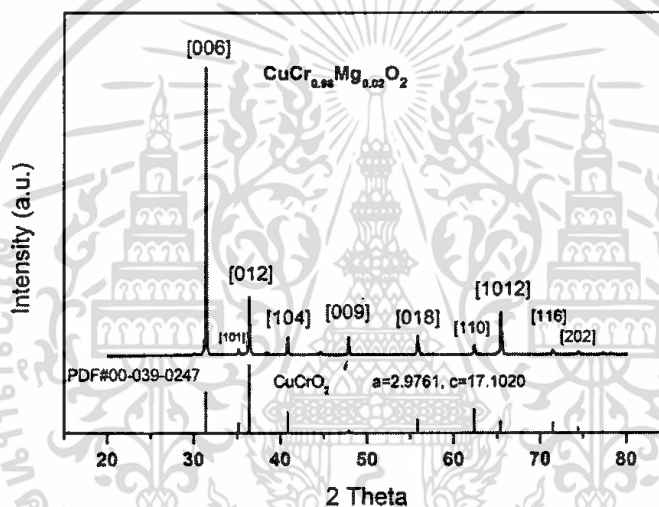
รูปที่ 4.27 ค่า ZT ของ  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$

#### 4.1.5.6. การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

ในหัวข้อนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuCrO}_2$  ที่ได้มาด้วยอะตอม Mg เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง Cr ตามสัดส่วนอะตอมตามสูตร  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็ง

#### i) การตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ เดลาฟอสไซต์

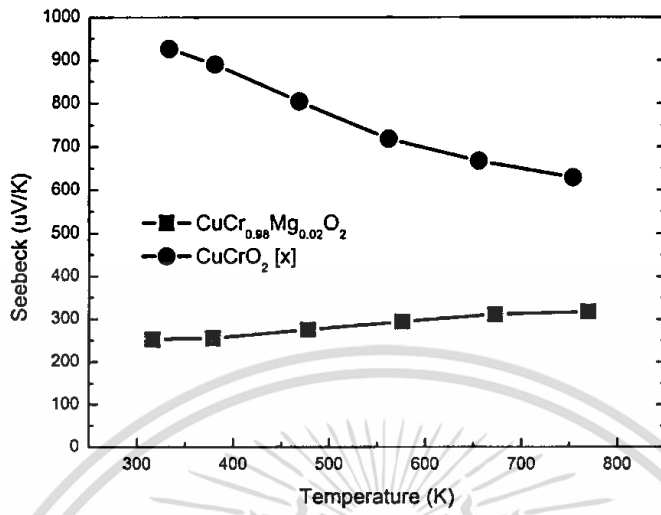
ได้วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วย XRD ของสารประกอบ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  พบว่ามีการเกิดเฟสหลักของเดลาฟอสไซต์  $\text{CuFeO}_2$  ที่แสดงไว้รูปที่ 4.28



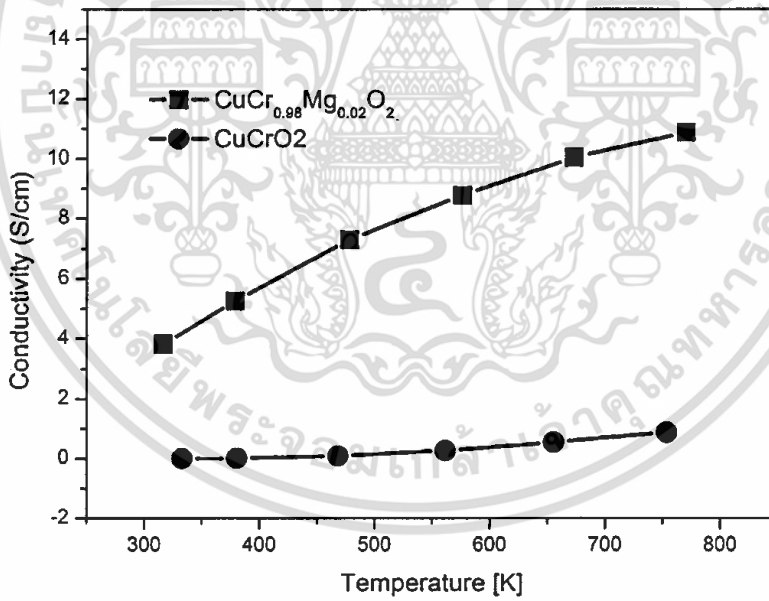
รูปที่ 4.28 XRD ของสารประกอบ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$

#### ii) สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ delafossite

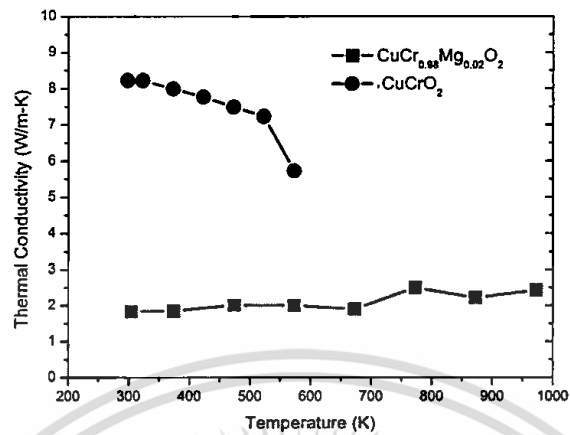
การตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ประกอบด้วยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อน ทั้งสามค่าถูกดำเนินการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 320-873K ดังรูปข้างล่าง



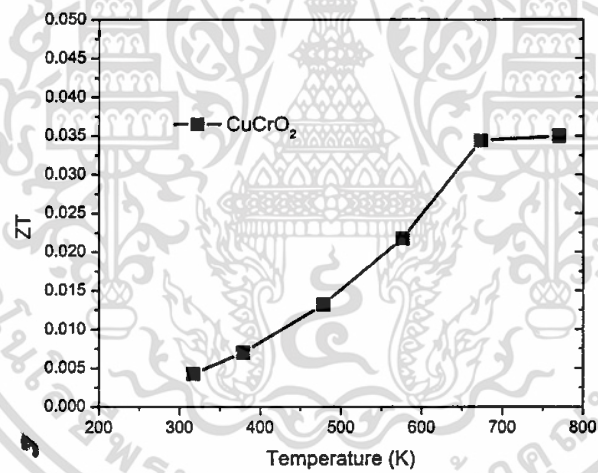
รูปที่ 4.29 ค่าซีเบค ของ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$



รูปที่ 4.30 ค่าสภาพนำไฟฟ้า ของ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$



รูปที่ 4.31 ค่าสภาพนำความร้อน ของ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$



รูปที่ 4.32 ค่า ZT ของ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$

## 4.2 การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและ การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์

แยกเป็น

- 1.การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก
- 2.การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์

มีผลดังนี้

### 4.2.1 การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

แยกออกเป็น

- 1.การสร้างโมดูลจากประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$
- 2.การสร้างโมดูลจากประกอบ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$

ดังนี้

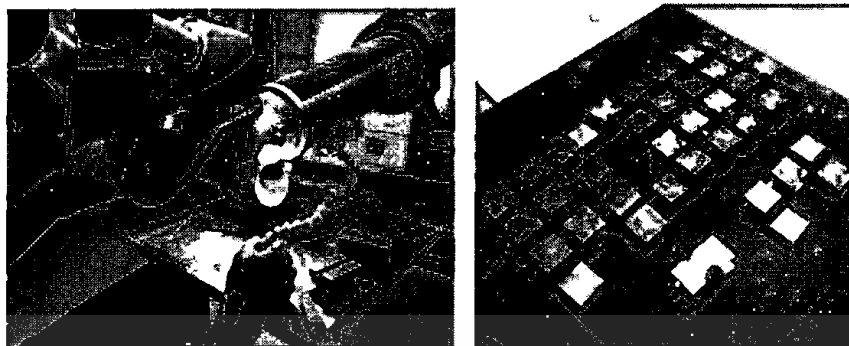
#### 4.2.1.1การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจาก $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$

##### i) ขั้นตอนการสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

นำแท่งทรงกระบอกของ  $\text{CuCr}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูป ประกอบติดกับแผ่นขั้วไฟฟ้า แล้วเชื่อมด้วยเครื่องเลเซอร์กำลังสูง แสดงดังรูป 4.33



รูปที่ 4.33 การเตรียมชิ้นงานประกอบ โมดูล



รูปที่ 4.34 การเชื่อมขั้วไฟฟ้าเข้ากับแท่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อประกอบโมดูล

ทำการเชื่อมให้ได้โมดูลขนาด 1, 9 และ 20 ขา แล้วนำโมดูลมาประกบเข้ากับแผ่นซิลิกอนคาไบด์ (SiC) ทั้งด้านบนและด้านล่างของแถวใช้กาว Fiber Adhesive เพื่อยึดกัน ดังรูป 4.35



รูปที่ 4.35 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

ทำการวัดสมบัติค่าการผลิตไฟฟ้าจากความร้อน โดยใช้ชุดอุปกรณ์วัด ดังในรูป 4.36

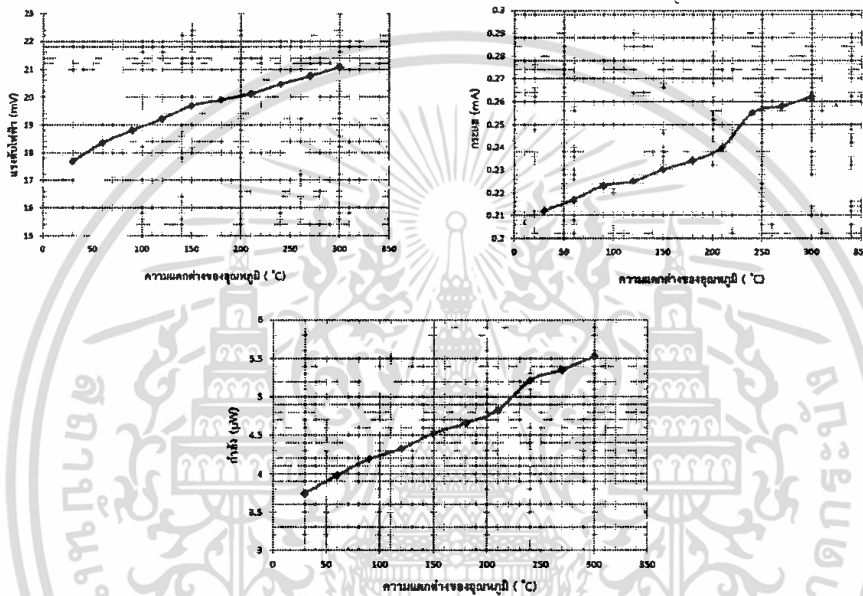


รูปที่ 4.36 การเตรียมอุปกรณ์วัดค่าการผันไฟฟ้าโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

ii) ผลการวัดค่าการผันไฟฟ้าของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

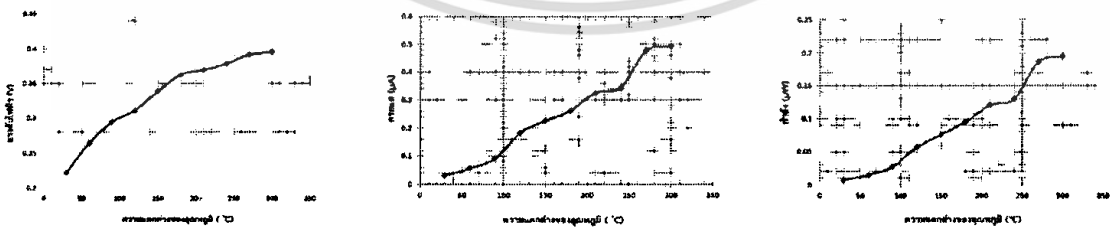
มีค่าแรงดันไฟฟ้า (V), ค่าความต้านทาน ( $\Omega$ ) และค่ากระแส (I) ค่ากำลังไฟฟ้า (P) ที่ผลต่างอุณหภูมิของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล 1, 9 และ 20 ขา ดังนี้

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลขนาด 1 ขา



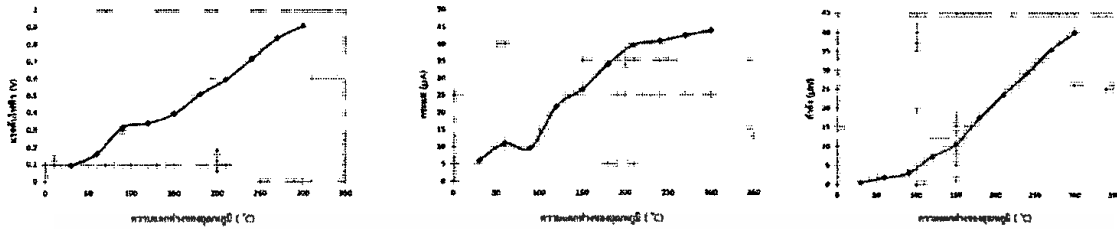
รูปที่ 4.37 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิของ โมดูล 1 ขา

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลขนาด 9 ขา



รูปที่ 4.38 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิของ โมดูล 9 ขา

### เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลขนาด 20 ขา

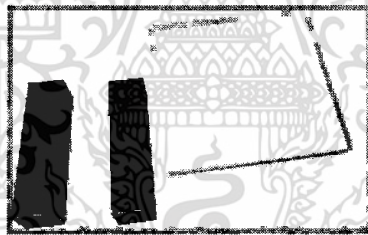


รูปที่ 4.39 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิของโมดูล 20 ขา

#### 4.2.1.2 การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจาก $\text{CuFe}_{0.098}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$

##### i) ขั้นตอนการสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนี้

1.เตรียมก้อนสารเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{CuFe}_{0.098}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ชนิดพี และแผ่นเซรามิกฐานรอง



รูปที่ 4.40 ก้อนสาร และแผ่นฐานรองเซรามิก

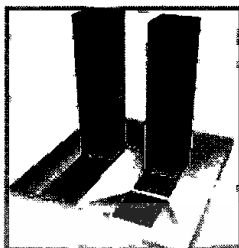
2.ติดขั้วไฟฟ้าโดยการนำแผ่นทองแดงไปติดกับฐานรองเซรามิก และเชื่อมตะกั่วเข้ากับก้อนสารทั้งสอง ดังรูป

4.41



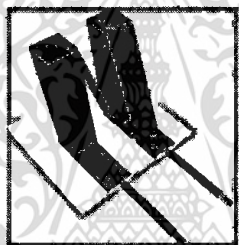
รูปที่ 4.41 แผ่นฐานรองที่ถูกติดด้วยแผ่นทองแดงเป็นขั้วไฟฟ้า และก้อนสารที่เชื่อมด้วยตะกั่ว

3. นำก้อนสารทั้งสองติดกับขั้วไฟฟ้า โดยเชื่อมด้วยตะกั่ว ดังรูป 4.42



รูปที่ 4.42 การติดก้อนสารเข้ากับขั้วไฟฟ้าและแผ่นฐานรอง

4. นำแผ่นทองแดงมาเชื่อมก้อนสารทั้งสองกับขั้วไฟฟ้า แล้วต่อสายไฟเพื่อใช้ทำเป็นขั้วไฟฟ้างดรูป 4.43



รูปที่ 4.43 การเชื่อมขั้วไฟฟ้าให้ครบวงจร และติดสายไฟ

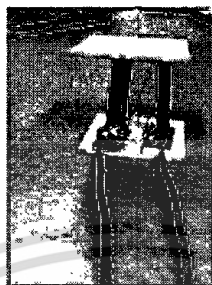
5. ประกอบแผ่นเซรามิกเข้าที่ด้านบนบนก้อนสาร ก็จะได้โมดูลต้นแบบ ดังรูป 4.44



รูปที่ 4.44 เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก ที่ประกอบเสร็จแล้ว

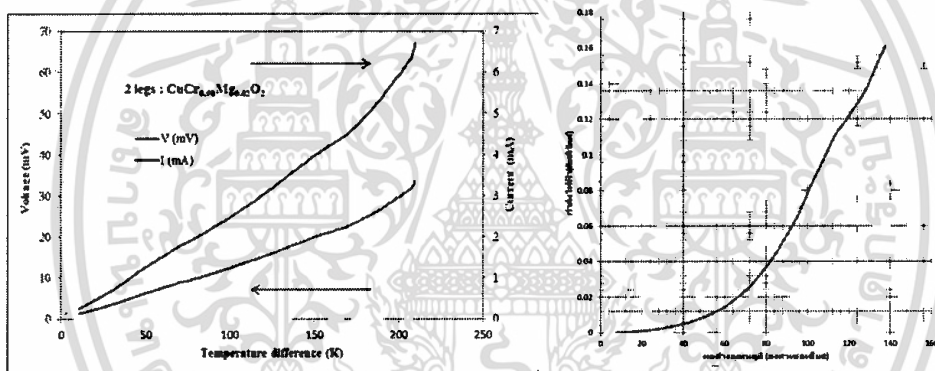
iii) ผลการวัดค่าการผันไฟฟ้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{CuFe}_{0.098}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$ :

โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Single p-type แบบ 2 ขา



รูปที่ 4.45 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Single p-type แบบ 2 ขา

มีผลการวัดค่าแรงดันไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า และ กำลังไฟฟ้าดังรูปข้างล่าง



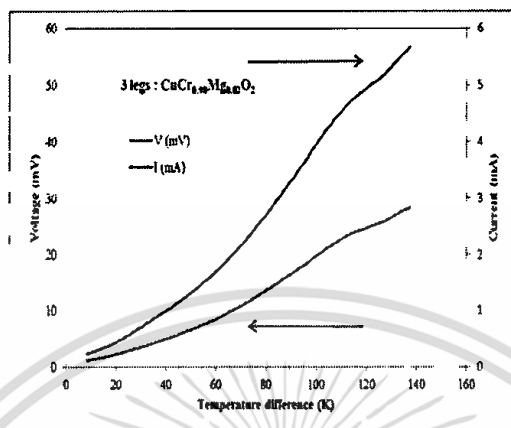
รูปที่ 4.46 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิแบบ Single p-type แบบ 2 ขา

โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Single p-type แบบ 3 ขา



รูปที่ 4.47 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Single p-type แบบ 3 ขา

มีผลการวัดค่าแรงดันไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า ดังรูป



รูปที่ 4.48 ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่ากระแสไฟฟ้า และ ค่ากำลังไฟฟ้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ตามค่าผลต่างอุณหภูมิแบบ Single p-type แบบ 3 ขา

## 4.2.2. การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์

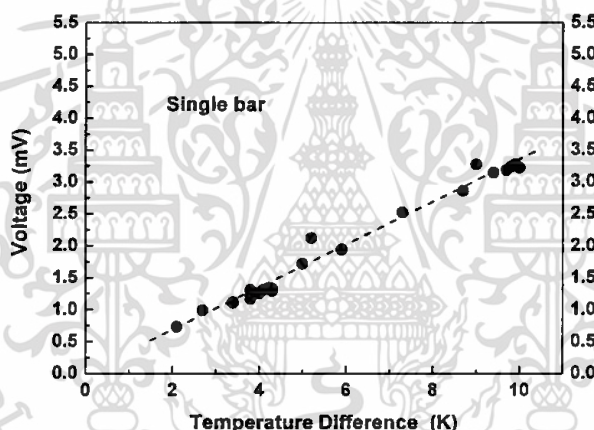
แยกออกเป็น

1. การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ใน โมดูลที่ประกอบจากวัสดุ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$
2. การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ใน โมดูลที่ประกอบจากวัสดุ  $\text{CuFe}_{0.098}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$

ดังนี้

### 4.2.2.1. การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ในโมดูลที่ประกอบจากวัสดุ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$

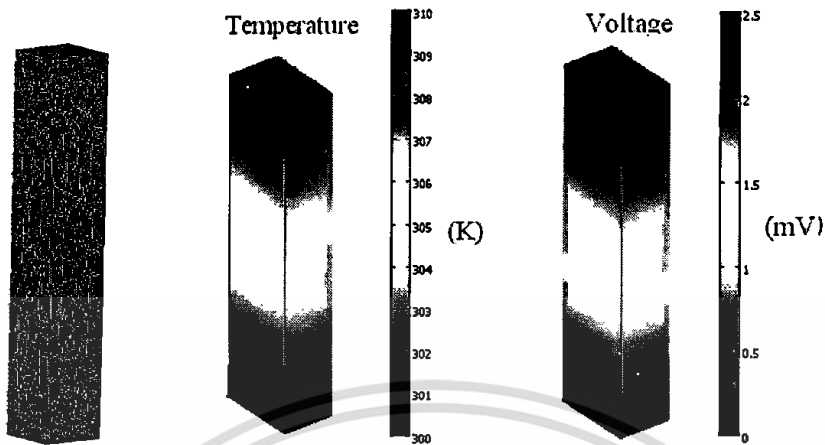
มีผลการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆของแท่งโมดูลจากวัสดุ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ประดิษฐ์เป็น 1 แท่ง ได้ผลดังรูป 4.49



รูปที่ 4.49 วัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆของแท่ง โมดูลจากวัสดุ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$

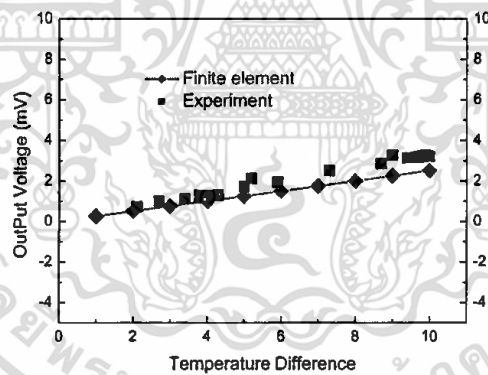
#### i) การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ในโมดูลที่ประกอบจากวัสดุ $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$

การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ในโมดูลที่ประกอบจากวัสดุ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ประดิษฐ์เป็น 1 แท่ง ใช้โมเดลการคำนวณดังรูปและใช้ค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกจากการทดลองที่ได้รายงานในหัวข้อ และได้ผลการคำนวณสำหรับค่า การกระจายตัวอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าดังรูป



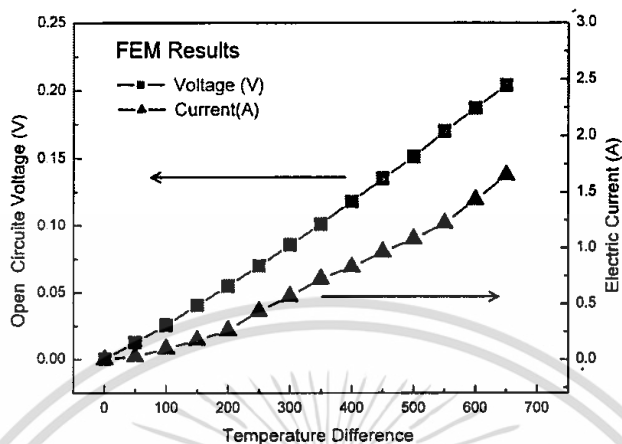
รูปที่ 4.50 โมเดลไฟไนต์เอลิเมนต์ และ ค่าแรงดันไฟฟ้า ค่าอุณหภูมิ

มีผลการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ผลต่างอุณหภูมิต่างๆเทียบกับการคำนวณ ได้ผลดังกราฟ



รูปที่ 4.51 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เทียบกับการทดลอง

ii) มีผลการการคำนวณของศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าที่อุณหภูมิ ได้ผลดังกราฟ

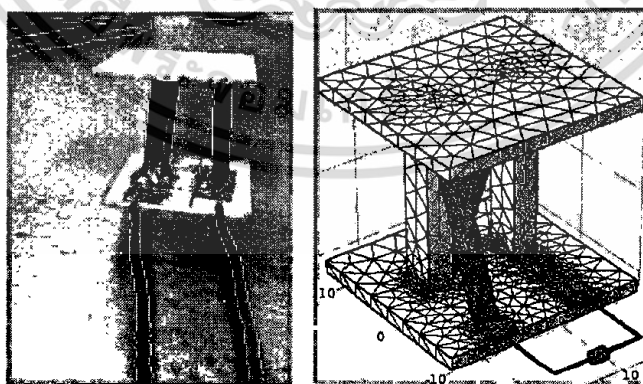


รูปที่ 4.52 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์

4.2.2.2. การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ในโมดูลที่ประกอบจากวัสดุ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$

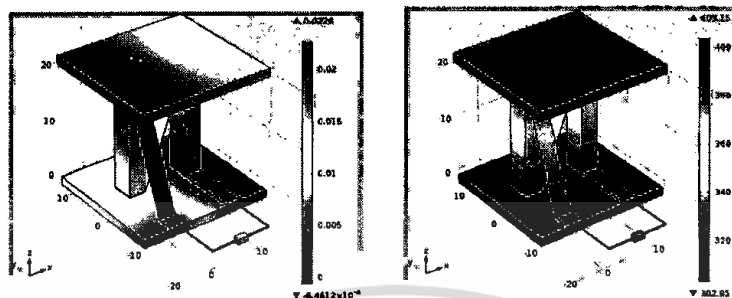
การสร้างต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล จากสารประกอบเคลตาฟอสไฟท์  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  เนื่องจากมีรายงานว่าสารประกอบดังกล่าวมีค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกสูงที่สุดในตระกูลนี้

i) การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ในโมดูลที่ประกอบจากวัสดุ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ประดิษฐ์เป็น 2 แห่งแบบใช้วัสดุชนิดเดียว ใช้โมเดลการคำนวณดังรูป



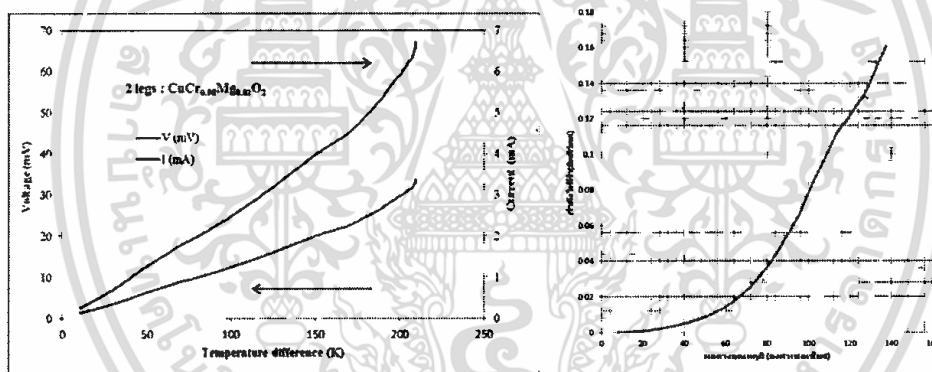
รูปที่ 4.53 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและโมเดลไฟไนต์เอลิเมนต์ของคูลเทอร์โมอิเล็กทริก

ได้ผลการคำนวณสำหรับค่า การกระจายตัวของอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าดังรูป



รูปที่ 4.54 การกระจายตัวของแรงดันไฟฟ้า และ การกระจายตัวของอุณหภูมิ

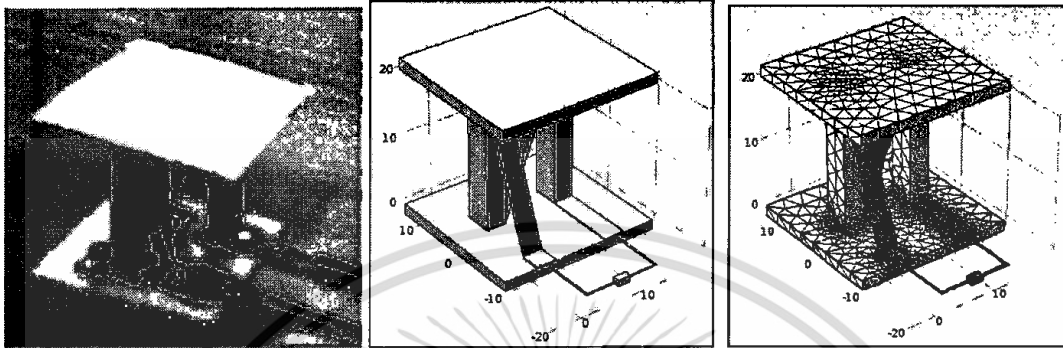
ผลการเปรียบเทียบค่าระหว่างการคำนวณและการทดลองแสดงดังรูปข้างล่างมีผลการวัดค่าแรงดันไฟฟ้า กระแสไฟฟ้า และ กำลังไฟฟ้าดังรูปข้างล่าง



รูปที่ 4.55 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์

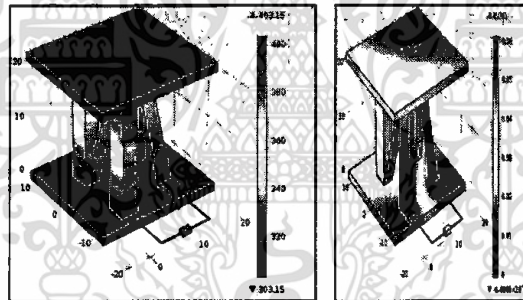
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ii) การคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ในโมดูลที่ประกอบจากวัสดุ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ประดิษฐ์เป็น 3 แท่ง แบบใช้วัสดุชนิดเดียว ใช้โมเดลการคำนวณดังรูป



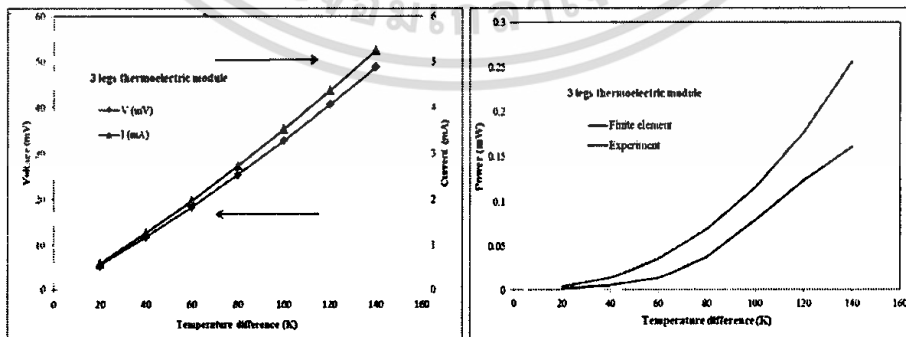
รูปที่ 4.56 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและโมเดลไฟไนต์เอลิเมนต์ของคูลเทอร์โมอิเล็กทริก

ได้ผลการคำนวณสำหรับค่า การกระจายตัวของอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้าดังรูป



รูปที่ 4.57 การกระจายตัวของแรงดันไฟฟ้า และ การกระจายตัวของอุณหภูมิ

มีผลการคำนวณเทียบกับการทดลองแสดงดังรูปข้างล่าง



รูปที่ 4.58 ผลจากการคำนวณ โดยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เทียบกับการทดลอง

### 4.3. การประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกทอุณหภูมิสูง แยกเป็น

4.3.1 คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน

4.3.2 เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

มีรายละเอียดดังนี้

#### 4.3.1 คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน

คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนเป็นคอนกรีตบล็อกที่ถูกหล่อขึ้นให้สามารถทนไฟและความร้อนได้สูงเกิน  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  และภายในคอนกรีตมีการประกอบวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ผ่านการสังเคราะห์ขึ้นจากงานวิจัยให้สามารถทนความร้อนได้เกิน  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  เพื่อให้ได้เป็นคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงที่สามารถผลิตไฟฟ้าขึ้นได้ทันทีในตัวเอง เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ ความร้อนเกิดขึ้นในตัวคอนกรีตบล็อก

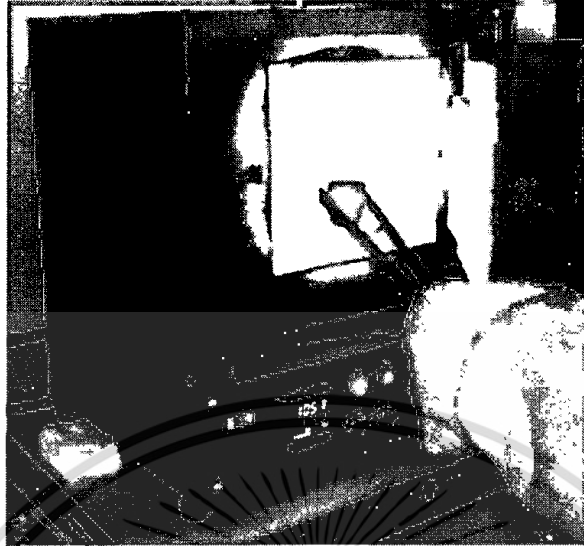
คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนได้เกิน  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  สามารถนำ คอนกรีตบล็อกดังกล่าวมาทา ให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิเพื่อผลิตไฟฟ้าได้ หรือใช้ก่อเป็นผนังหรือ ฝา แผงไฟ ฝา สำหรับก่อเป็นเตาเผาขยะ เตาเผาแกลบ เตาเผาถ่านขนาดใหญ่ ให้สามารถเปลี่ยนผันความร้อนจากการเผาแล้วเกิดความร้อนขึ้นที่ตัวคอนกรีตบล็อกแล้วเกิดเป็นไฟฟ้าขึ้นได้ ดังนั้นสิ่งประดิษฐ์จึงมี ประโยชน์สามารถนำความร้อนสูงเปล่านั้นมาผลิตเป็นไฟฟ้าได้

#### ขั้นตอนการทำคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน

1. เตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{CaMnO}_3$  โดยการอัดด้วยระบบไฮโดรริกในอุณหภูมิห้อง เป็นโมดูลที่เท่ากัน โดยแต่ละโมดูลมีขนาดความสูง  $20\text{ mm}$  เส้นผ่านศูนย์กลาง  $12\text{ mm}$  จากนั้นนำไปเผาขึ้นรูปด้วยเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 1-2 ชั่วโมง แล้วนำออกมาจากเตาเผาไฟฟ้าขณะยังร้อนที่อุณหภูมิ  $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังแสดงในรูป



รูปที่ 4.59 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล โดยการอัดด้วยระบบไฮโดรริกในอุณหภูมิห้อง

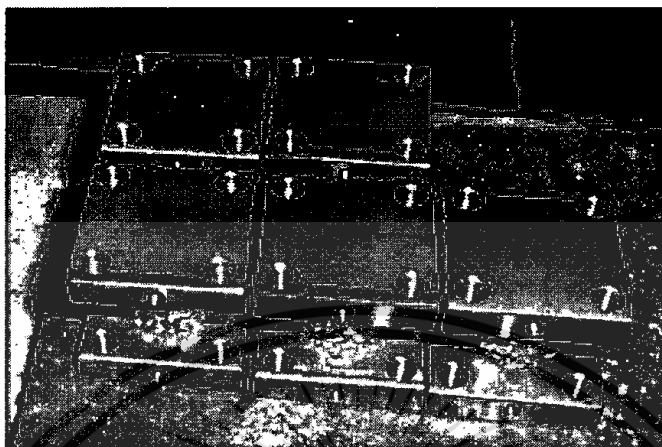


รูปที่ 4.60 นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้าเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050 °C



รูปที่ 4.61 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลที่ออกจากเตาเผาไฟฟ้า ที่อุณหภูมิ 1050 °C

2. นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลที่เผาขึ้นรูปเสร็จแล้วมาต่อขั้วทั้งสองด้านเข้ากับขั้วโลหะ ขนาดความกว้างยาว 25x25 mm. ความหนา 0.5 mm. โดยใช้แผ่นอลูมิเนียมหลอมที่อุณหภูมิที่ 1050 °C เป็นเวลา 15 นาที เพื่อเป็นตัวเชื่อมให้ติดเข้ากันดียิ่งขึ้น ดังแสดงในรูป

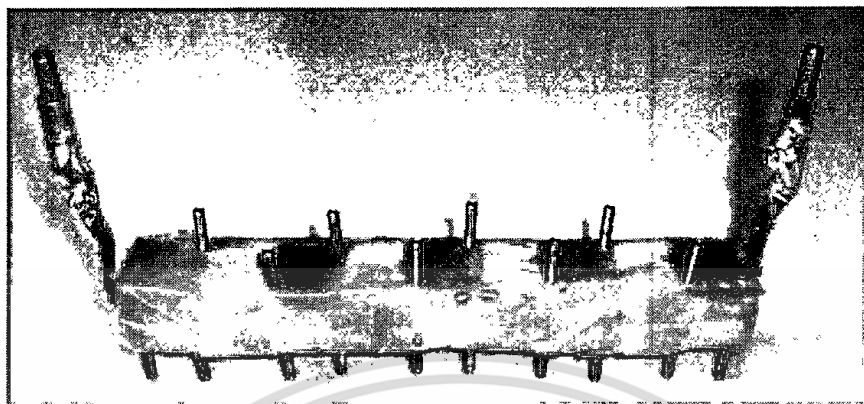


รูปที่ 4.62 การต่อขั้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเข้ากับขั้วโลหะโดยใช้แผ่นอลูมิเนียม



รูปที่ 4.63 การห่อมอลูมิเนียมต่อขั้ววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลทั้งสองด้านเข้ากับขั้วโลหะ

3. นำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ประกอบเป็นโมดูลต่อขั้วไฟฟ้าแบบอนุกรมกันแล้วมาหุ้มด้วยพลาสติกป้องกันน้ำ ดังรูปที่ 9 และเตรียมแบบหล่อคอนกรีต ขนาด 12x30x10 cm. โดยความกว้าง ความยาว และความสูงตามลำดับ ซึ่งมีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ประกอบเป็นโมดูล 5 โมดูลดังรูป



รูปที่ 4.64 หุ่นด้วยพลาสติกป้องกันน้ำ

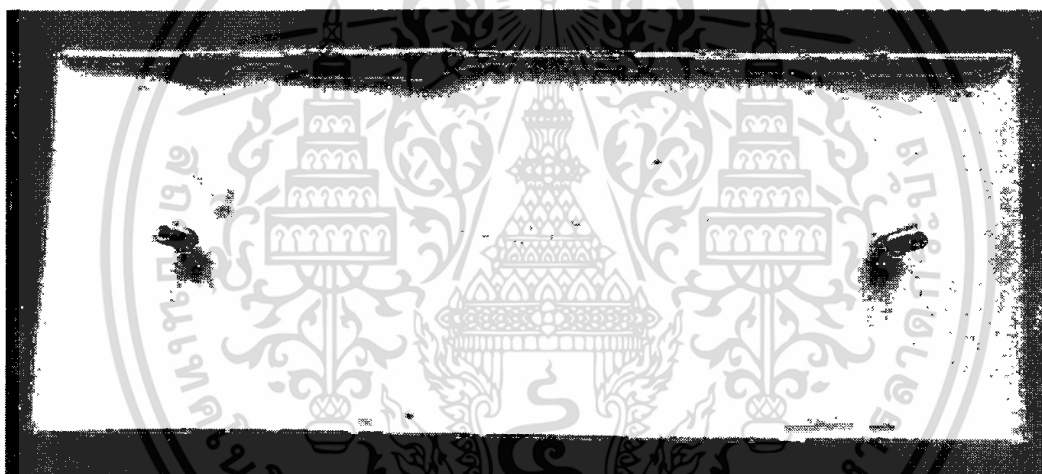


รูปที่ 4.65 เตรียมแบบหล่อคอนกรีต

4. ทำการผสม คอนกรีตทนไฟชนิดทั่วไป เป็นคอนกรีตทนไฟผสมเสร็จบรรจุถุงพร้อมใช้งาน โดยผสมน้ำ 10-15% อุณหภูมิใช้งาน 1000-1800 °C เทใส่ในแบบที่เตรียมไว้เป็นชั้นล่างสุด แล้วผสม คอนกรีตทนไฟชนิดที่เป็นฉนวนกันความร้อนเทใส่ไว้ชั้นบนจนเต็มแบบ ดังแสดงในรูป



รูปที่ 4.66 คอนกรีตทนไฟชนิดทั่วไป



รูปที่ 4.67 คอนกรีตทนไฟชนิดที่เป็นฉนวนกันความร้อน

5. การบ่ม (Curing) หลังจากหล่อคอนกรีตทนไฟลงในแบบเสร็จให้คลุมด้วยแผ่นพลาสติกกระสอบขึ้นๆ บนผิวหน้าคอนกรีตแล้วทิ้งไว้ เพื่อป้องกันไม่ให้คอนกรีตแตกร้าวเนื่องจากการสูญเสียน้ำที่ผิวหน้าเร็วเกินไป เมื่อบ่มครบ 8 ชั่วโมงจึงสามารถถอดแบบออกได้ และบ่มต่อไปจนครบ 24 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำวัสดุคลุมผิวหน้าออก แล้วปล่อยให้แห้งในอากาศ (Air Dry) อีก 24 ชั่วโมง ดังรูป



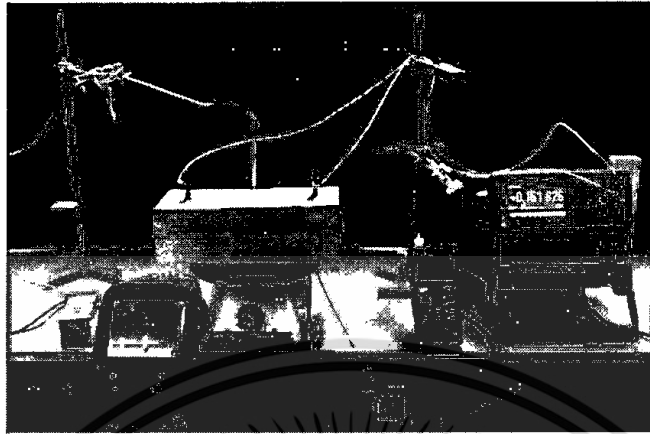
รูปที่ 4.68 ปหล่อทิ้งไว้ให้แห้งในอากาศ (Air Dry)

6. ได้คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนสูงขนาดต่างๆ ที่สามารถทำขึ้นเอง ในห้องปฏิบัติการวิจัยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ดังแสดงในรูปที่ 14

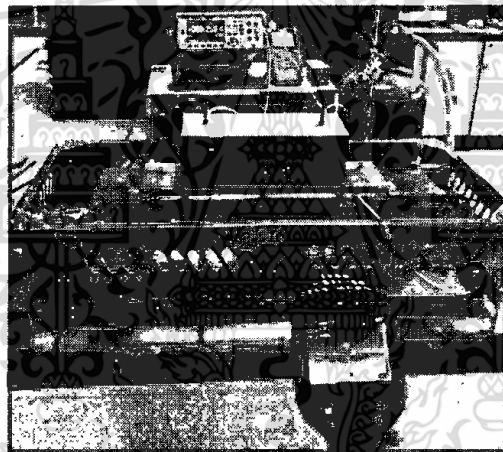


รูปที่ 4.69 คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนสูงขนาดต่างๆ

7. ทำการทดสอบคอนกรีตบล็อกที่ให้ค่าศักย์ไฟฟ้า และกระแสไฟฟ้าออกมา โดยมีกล้องอินฟราเรดตรวจจับแสดงให้เห็นถึงผลต่างของอุณหภูมิที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 17 ทดสอบกับเตาความร้อน (hot plate) ที่อุณหภูมิ 650 °C และรูปที่ 18 ทดสอบกับเตาแก๊สที่ให้ความร้อนได้สูงกว่าที่อุณหภูมิ 880 °C ซึ่งค่าที่ได้แสดงในตารางที่ 1 และนำมาพล็อตกราฟความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ไฟฟ้า และกำลังไฟฟ้า ของคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน ดังแสดงในรูป



รูปที่ 4.70 ทดสอบกับเตาความร้อน (hot plate)

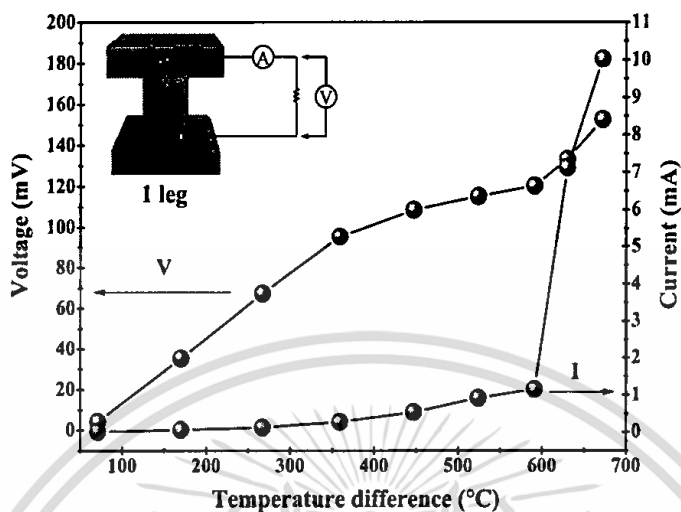


รูปที่ 4.71 ทดสอบกับเตาแก๊สที่ให้ความร้อนได้สูง

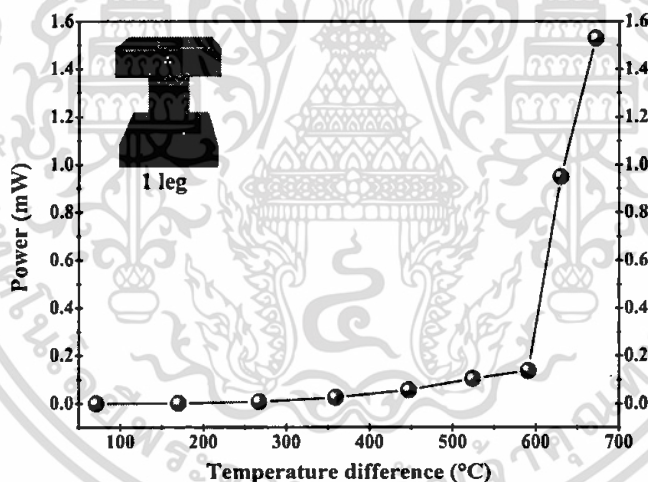
**ii) ผลการทดสอบคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน**

คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน (TE) ผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ผลดังนี้

## 1. การทดสอบการวัดกำลังไฟฟ้า 1 โมดูล

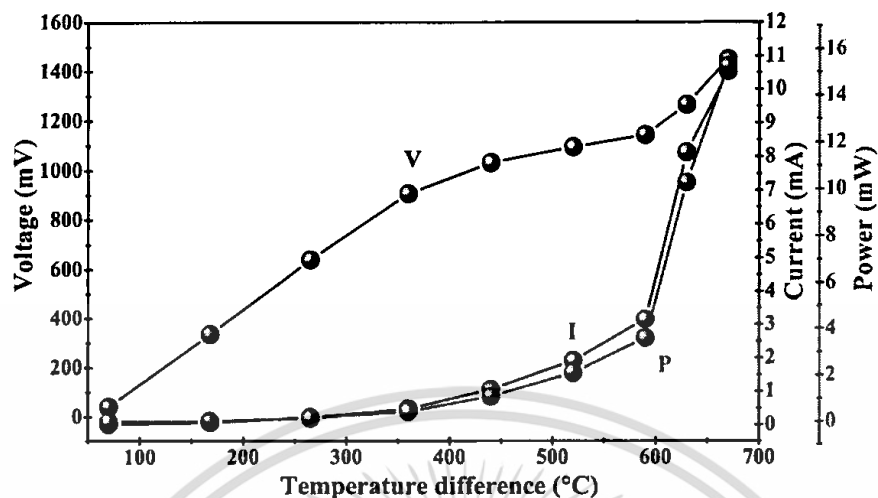


รูปที่ 4.72 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าสำหรับ 1 โมดูล



รูปที่ 4.73 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับกำลังไฟฟ้าสำหรับ 1 โมดูล

## 2. การทดสอบการวัดกำลังไฟฟ้าคอนกรีตบล็อกเทอร์โมอิเล็กทริกมี 10 โมดูล



รูปที่ 4.74 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับศักย์ไฟฟ้า, กระแสไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้า สำหรับ 10 โมดูล

#### ได้ผลการค้นพบล้างงานดังนี้

คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนให้กำลังสูงสุด

1 โมดูลศักย์ ให้ไฟฟ้า 150 mV, กระแสไฟฟ้า 10 mA และ กำลังไฟฟ้า 1.5 mW ที่  $\Delta T$  670 °C

10 โมดูลให้ศักย์ไฟฟ้า 1450 mV, กระแสไฟฟ้า 10.5 mA และ กำลังไฟฟ้า 14.5 mW ที่  $\Delta T$  670 °C

คอนกรีตบล็อก TE ทนความร้อนสูงเกินกว่า 1000 °C และสามารถสร้างผลต่างอุณหภูมิได้สูง

### 4.3.2 เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

ประเทศไทยมีการเผาทำลายทิ้งวัสดุการเกษตร เช่น แกลบ ชีวมวล และยังมีการเผาทำลายขยะทิ้งมากมาย ความร้อนจากการเผาดังกล่าวนั้นมีความร้อนสูงมาก ในระดับที่มากกว่า  $500^{\circ}\text{C}$  จนถึง  $1,000^{\circ}\text{C}$  ซึ่งความร้อนในระดับดังกล่าว มีศักยภาพสูงมากสำหรับการเป็นแหล่งพลังงานต่างๆ ดังนั้นจึงควรที่จะถูกนำมาพัฒนาเป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า หรือ เป็นแหล่งพลังงานทดแทนได้ โดยเทคโนโลยีที่สามารถผันเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้าได้ทันที คือ เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นเทคโนโลยีที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรงและเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด และยังเป็นเทคโนโลยีสามารถย้อนกลับทิศทางได้ คือ สามารถเปลี่ยนผันไฟฟ้าให้เป็นความร้อนได้ โดยที่การผันพลังงานดังกล่าวนี้ ทำงานผ่านวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้จึงถูกนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์สำหรับผันความร้อนเป็นไฟฟ้า และ เรียกว่า อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจากปัญหาการเผาทำลายขยะชีวมวลและเทคโนโลยีการผันพลังงานเทอร์โมอิเล็กทริกข้างต้น จึงได้คิดค้นและพัฒนา “ต้นแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง” เพื่อเป็นเครื่องต้นแบบสำหรับเปลี่ยนความร้อนจากการเผาชีวมวล หรือ ขยะเป็นไฟฟ้า

#### ก) การสร้างต้นแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าชนิดที่สามารถผลิตไฟฟ้าได้ในตัวเอง สามารถกำเนิดไฟฟ้าได้ในขั้นตอนเดียวได้อย่างทันทีทันใด เมื่อได้รับความร้อนที่เกิดขึ้นจากการเผาชีวมวล ขยะ หรือความร้อนเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม และโรงไฟฟ้า เป็นต้น โดยการสร้างต้นแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง เพื่อทดสอบวัสดุโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่สังเคราะห์ขึ้นเอง ในห้องปฏิบัติการในย่านอุณหภูมิต่างๆ ได้ และสามารถประยุกต์ใช้งานได้จริงต่อไป ซึ่งรายละเอียดดังนี้

#### 1) การออกแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

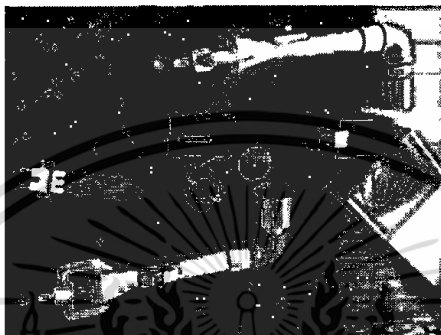
การออกแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง มีโครงสร้างส่วนสำคัญคือ ห้องเผาไหม้เชื้อเพลิง ห้องกักเก็บความร้อน แผ่นระบายความร้อนและแท่งค้ำน้ำหล่อเย็น โดยส่วนต่างๆ จากรูปแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง มีส่วนประกอบดังนี้

- |                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| (1) ปล่องระบายอากาศ | (2) ห้องกักเก็บความร้อน |
| (3) ฉนวนความร้อน    | (4) แผ่นระบายความร้อน   |
| (5) ห้องเผาไหม้     | (6) ลูกล่อเคลื่อนที่    |
| (7) โครงสร้างเหล็ก  | (8) แท่งค้ำน้ำหล่อเย็น  |
| (9) มอเตอร์ปั๊มน้ำ  |                         |

## 2) อุปกรณ์และการสร้างเครื่อง

อุปกรณ์และการสร้างเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง มีดังนี้

แหล่งความร้อนประกอบด้วย หัวพันไฟ (Burner) เบิร์นเนอร์ ซึ่งใช้กับเชื้อเพลิงแก๊ส และมีชุด ความคุมการไหลของแก๊ส ดังแสดงในรูป



รูปที่ 4.75 หัวพันไฟ (Burner) และมีชุดความคุมการไหลของแก๊ส

ตู้ควบคุมการทำงาน ซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิตามที่ต้องการ และแก๊สได้ ดังรูป



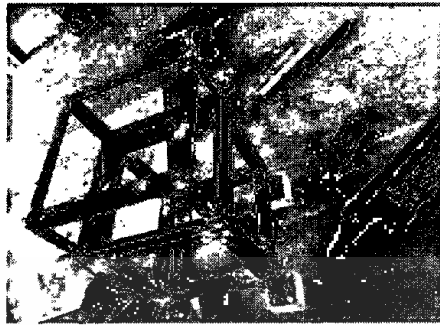
รูปที่ 4.76 ตู้ควบคุมการทำงาน

ลูกล้อ ใ้รับน้ำหนักเครื่องในการเคลื่อนที่ได้ ดังรูป



รูปที่ 4.77 ลูกล้อเคลื่อนที่

โครงสร้างฐานเหล็ก ทำด้วยเหล็กฉาก ซึ่งสามารถรับน้ำหนักตัวเครื่องได้ ดังรูป



รูปที่ 4.78 โครงสร้างฐานเหล็ก

ห้องเผาไหม้ โดยมีอิฐทนไฟเป็นผนังกันทำหน้าที่เป็นฉนวนกันความร้อนสู่ภายนอก ดังรูป



รูปที่ 4.79 ห้องเผาไหม้

ห้องกักเก็บความร้อน โดยรับความร้อนจากห้องเผาไหม้และแผ่ความร้อนไปยังผนัง ดังรูป



รูปที่ 4.80 ห้องกักเก็บความร้อน

แท่งค้ำน้ำหล่อเย็น โดยใช้น้ำทำหน้าที่หล่อเย็นให้กับผนังความร้อนผนังด้านนอกที่ติดตั้งเทอร์โมอิเล็กทริก ดังรูป



รูปที่ 4.81 แท่งค้ำน้ำหล่อเย็น

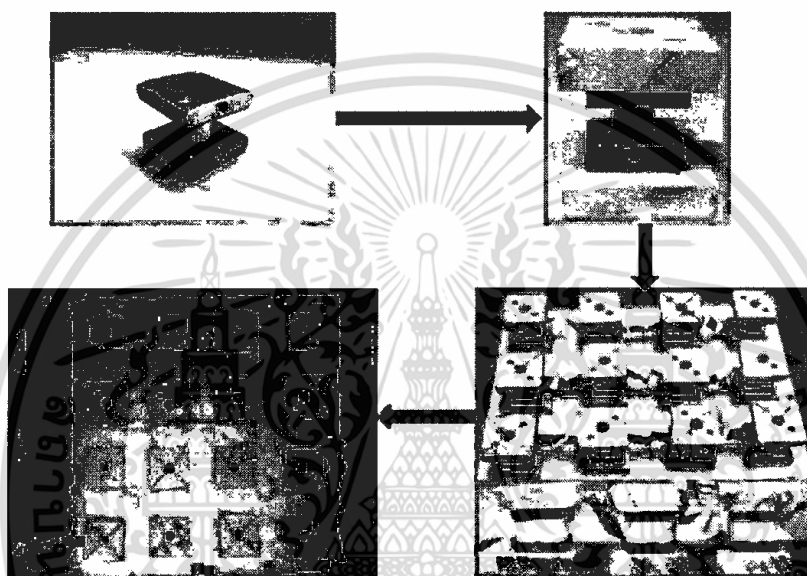
เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูงที่สร้างเสร็จ ทำการทดสอบอุณหภูมิซึ่งสามารถทำอุณหภูมิถึง  $1000^{\circ}\text{C}$  ดังรูป



รูปที่ 4.82 เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูงที่สร้างเสร็จ

### 3) การติดตั้งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

การติดตั้ง โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูงโดยนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกมาติดแผ่นฉนวนทนความร้อนแล้วนำมาต่อวงจรไฟฟ้าเข้าด้วยกันแบบอนุกรมแล้วติดตั้งเข้ากับผนังในแต่ละด้านของตัวเครื่องโดยแต่ละด้านของตัวเครื่องสามารถติดได้ ด้านละ 16 โมดูล ดังนั้นรวมทั้งสี่ด้านเป็น 64 โมดูล ดังแสดงในรูป



รูปที่ 4.83 การติดตั้งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

#### 4) การทดสอบการผลิตไฟฟ้าของต้นแบบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูงสามารถผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน โดยมีแผงวงจร โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกทนความร้อน ได้สูง ทำจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถทนความร้อนได้สูง มีหน้าที่เปลี่ยนผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้าโดยความร้อนถูกส่งมาจากเหล็กกล้า แผ่นระบายความร้อนทำหน้าที่ลดความร้อนของค่านอกแผงวงจร โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้เกิดความต่างอุณหภูมิความร้อนในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกวงจรไฟฟ้าและมีแหล่งเก็บพลังงานไฟฟ้า ดังรูป

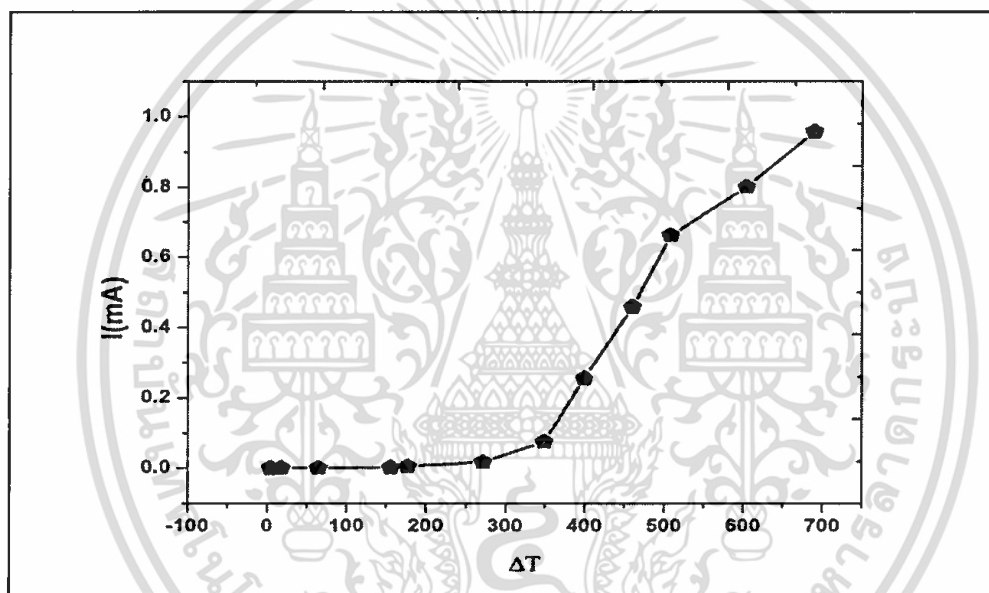


รูปที่ 4.84 การทดสอบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

## ii) การทดลอง

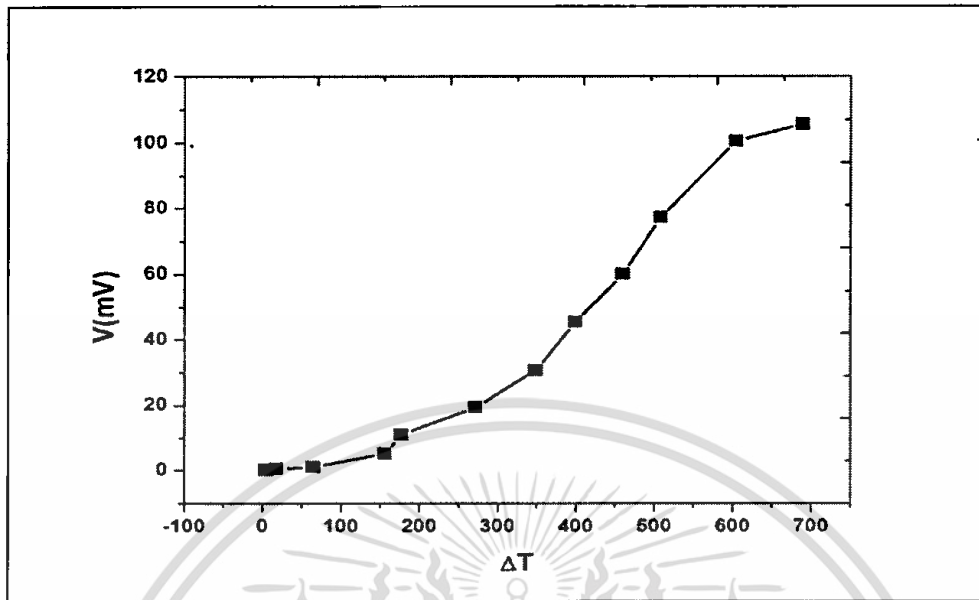
ZnAlO สามารถนำมาใช้เป็นเทอร์โมอิเล็กทริกได้ซึ่งมีความเหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง และกำลังไฟฟ้าที่ผลิตได้จะแปรผันตามผลต่างของอุณหภูมิ จากการทดลองโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูล ผลแสดงในรูปที่ 23 ที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ  $105\text{ mV}$  ค่ากระแสไฟฟ้าเท่ากับ  $1\text{ mA}$  และกำลังไฟฟ้า  $0.1\text{ mW}$

ผลการทดลอง ความสัมพันธ์กระแสไฟฟ้ากับผลต่างอุณหภูมิ



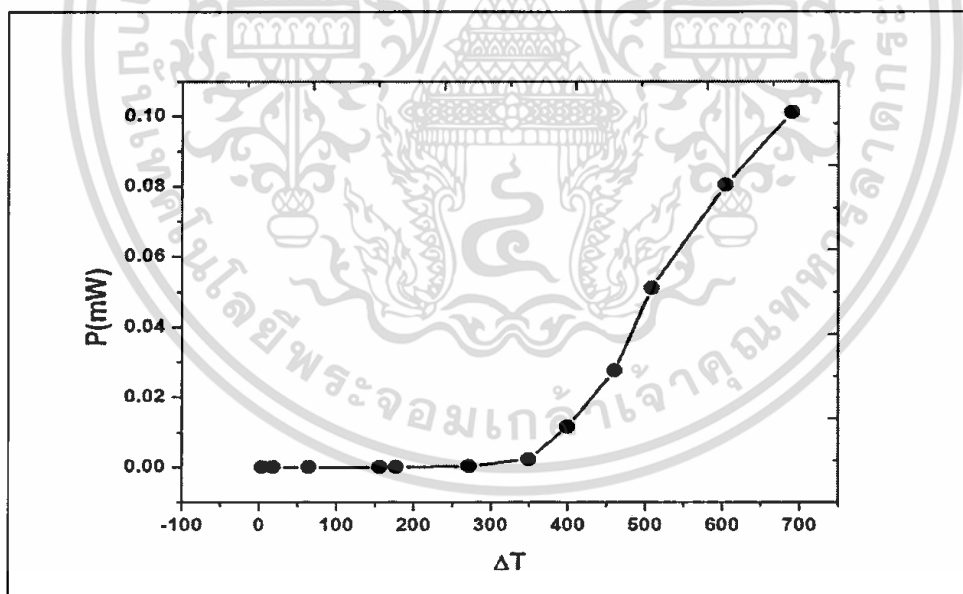
รูปที่ 4.85 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $I$  กับ  $\Delta T$

ผลการทดลอง ความสัมพันธ์ความต่างศักย์ไฟฟ้ากับผลต่างอุณหภูมิ



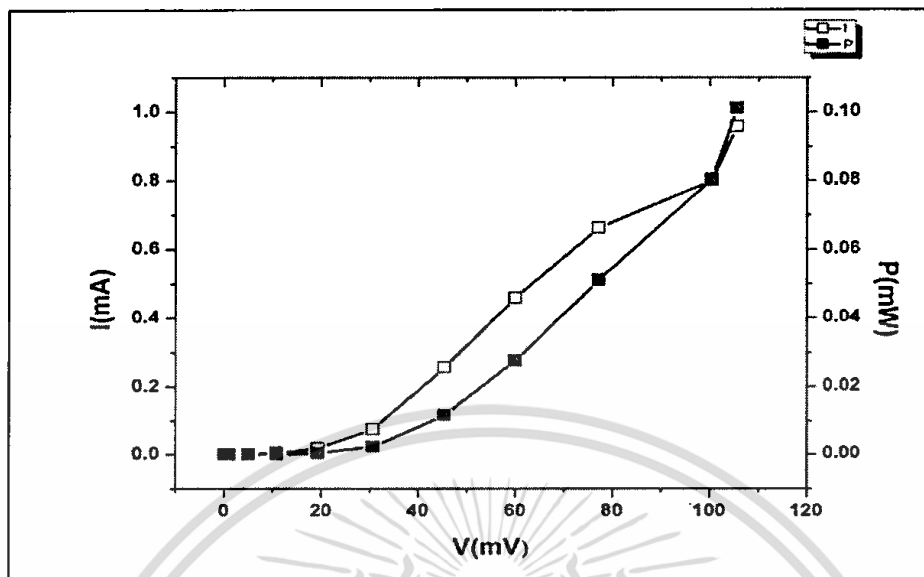
รูปที่ 4.86 ความสัมพันธ์ระหว่าง V กับ  $\Delta T$

ผลการทดลอง ความสัมพันธ์กำลังไฟฟ้ากับผลต่างอุณหภูมิ



รูปที่ 4.87 ความสัมพันธ์ระหว่าง P กับ  $\Delta T$

ผลการทดลอง ความสัมพันธ์กระแสไฟฟ้า ความต่างศักย์ไฟฟ้าและกำลังไฟฟ้า



รูปที่ 4.88 ความสัมพันธ์ระหว่าง I, V และ P

### iii) ผลการทดลอง

จากการทดลอง โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก คอแบบอนุกรม โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 64 โมดูล ที่อุณหภูมิ 800-900 °C ได้ค่าทางไฟฟ้าความต่างศักย์ 6.7 V กระแสไฟฟ้า 1 mA และกำลังไฟฟ้า 6.7 mW โดยค่าทางไฟฟ้าที่ได้เป็นไปตามการเพิ่มจำนวนเท้าของ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

## บทที่ 5 สรุปงานวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการวิจัยเพื่อการศึกษา ปรับปรุง และพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเคลตาฟอสไฟท์ ออกไซด์ เพื่อให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีสมบัติที่ดีขึ้น และทนความร้อนได้สูง โดยได้แบ่งการวิจัย ออกเป็น การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและการคำนวณด้วยวิธี ไฟไนต์เอลิเมนต์ และการประยุกต์สร้างเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกทนอุณหภูมิสูง

สำหรับการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดเคลตาฟอสไฟท์ สามารถทนความร้อนได้สูงได้ สำเร็จ โดยได้สังเคราะห์สารประกอบด้วยการสารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ,  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ,  $\text{CuAlO}_2$  ,  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  ,  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  ,  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  ขึ้นันโดยการตรวจสอบเอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกของสารที่ได้สังเคราะห์ และวัดค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารที่ได้สังเคราะห์

สำหรับการประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกได้มีการประดิษฐ์เป็นต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล จากสารประกอบที่เตรียมขึ้นได้ ในประกอบ  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  และ สารประกอบ  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  เนื่องจาก เป็นสารประกอบที่ให้ค่า ZT สูงที่สุดจากสารประกอบทั้งหมดที่ได้เตรียมขึ้น โดยโมดูลที่ได้สร้างขึ้น ถูกนำมา วิเคราะห์ประสิทธิภาพ เทียบผลกับการคำนวณด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์ ได้ค่าที่สอดคล้องกัน

สำหรับการประยุกต์สร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกทนอุณหภูมิสูง ได้ทำการประดิษฐ์คอนกรีต บล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนและ เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความ ร้อนสูง โดยคอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนให้กำลังสูงสุด จากโมดูลเทอร์ โมอิเล็กทริก 1 โมดูล ศักย์ไฟฟ้า 150 mV, กระแสไฟฟ้า 10 mA และ กำลังไฟฟ้า 1.5 mW ที่  $\Delta T$  670 °C จาก โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 10 โมดูล ศักย์ไฟฟ้า 1450 mV, กระแสไฟฟ้า 10.5 mA และ กำลังไฟฟ้า 14.5 mW ที่  $\Delta T$  670 °C คอนกรีตบล็อก TE ทนความร้อนสูงเกินกว่า 1000 °C และสามารถสร้างผลต่างอุณหภูมิได้สูง และ เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง ที่ประกอบขึ้นจากโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ต่อ แบบอนุกรมโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 64 โมดูล ที่อุณหภูมิ 800-900 °C ได้ค่าทางไฟฟ้าความต่างศักย์ 6.7 V กระแสไฟฟ้า 1 mA และกำลังไฟฟ้า 6.7 mW โดยค่าทางไฟฟ้าที่ได้เป็นไปตามการเพิ่มจำนวนเท่าของโมดูล เทอร์โมอิเล็กทริก

ในงานวิจัยนี้ได้ยื่นขอสิทธิบัตร 1 เรื่อง “คอนกรีตบล็อกชนิดทนความร้อนที่มีแท่งผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน” เลขที่คำขอ 1601000523 และเผยแพร่บทความในวารสารนานาชาติ 7 เรื่อง และ บทความในวารสารในประเทศ 1 เรื่อง มีการประชุมวิชาการนานาชาติ 12เรื่อง ได้ต้นแบบอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกทนอุณหภูมิสูง 2 ต้นแบบ คือประดิษฐ์คอนกรีตบล็อกทนความร้อนสูงผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนและ เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง

## บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

### 6.1 สรุปรายชื่อและรายละเอียดผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้

รายงานผลผลิตจากโครงการวิจัยที่ได้รับการจัดสรรเงินวิจัย

ชื่อโครงการ	ผลงานที่ผลิตได้จริง (ระบุรายละเอียดตามประเภทผลผลิต/ผู้นำไปใช้ประโยชน์)
<p>1) การศึกษาและพัฒนา อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก อุณหภูมิสูงจากสารประกอบ <math>\text{CuFeO}_2</math> เพื่อผลิตไฟฟ้าจาก ความร้อนสูญเสีย</p>	<p>[1] ยื่นขอสิทธิบัตร 1 เรื่อง “คอนกรีตบล็อกชนิดทนความร้อนที่มีแท่งผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน” เลขที่คำขอ 1601000523</p> <p>[2] C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee and V. Amornkitbamrung, “p-Type Optoelectronic and Transparent Conducting Oxide Properties of Delafossite <math>\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2</math>”, J. Am. Ceram. Soc., 98, pp. 437–442 (2015), (Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI) (IF: 2.428)</p> <p>[3] C. Ruttanapun, “Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite <math>\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2</math> (<math>x = 0.01, 0.03</math> and <math>0.05</math>)”, Journal of Solid State Chemistry, 215, pp. 43–49 (2014) (ISI IF: 2.428).</p> <p>[4] C. Ruttanapun, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwungmoung and A. Charoenphakdee, “Synthesis and Thermoelectric Properties of <math>\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2</math> Delafossite-Oxide”, Ferroelectrics, 453:1, 75-83, 2013. [ISI IF: 0.391]</p>

	<p>[5] C. Ruttanapun*, W. Kosalwata, C. Rudradawonga, P. Jindajitawata, P. Buranasiria, D. Naenkiengb, N. Boonyopakornc, A. Harnwunggmoungb, W. Thowladdaa, W. Neeyakorna, C. Thanachayanontd, A. Charoenphakdeeb, A. Wichainchai, "Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>", Energy Procedia, Volume 56, Issue C, 2014, Pages 65- 71.</p> <p>[6] W. Kosalwat, C. Ruttanapun, The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO<sub>2</sub> on thermal conductivity, Journal of Material Science and Applied Energy 3(3) (2014) 16-19.</p> <p>[7] Hongaromkij Y., Rudradawong C., Ruttanapun C., <i>Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) on thermal conductivity</i>, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2016; 27: 6438-6444. (SJR:Q1) (ISI IF:1.5)</p> <p>[8] <u>C. Ruttanapun</u>, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwunggmoung and A. Charoenphakdee, "Synthesis and Thermoelectric 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> Delafossite-Oxide", Ferroelectrics, 453:1, 75-83, 2013. [ISI IF: 0.391]</p> <p>[9] <u>เชรมฐา รัตนพันธุ์</u>, การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเคลาฟอสไซท์ฐานทองแดง ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน, วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบังปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557</p>	
--	--	--



### 6.3 บทความนานาชาติ

#### ปี 2016

[1] Hongaromkij Y., Rudradawong, C., **Ruttanapun C.**, *Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite  $CuFe_{1-x}Ga_xO_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) on thermal conductivity*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2016; 27: 6438-6444. (SJR:Q3) (ISI IF:1.5). (Corresponding: **Chesta Ruttanapun**).

#### ปี 2015

[1] **C. Ruttanapun**, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee and V. Amornkitbamrung, “*p*-Type Optoelectronic and Transparent Conducting Oxide Properties of Delafossite  $CuAl_{1/2}Fe_{1/2}O_2$ ”, J. Am. Ceram. Soc., 98, pp. 437–442 (2015), (Corresponding: **Chesta Ruttanapun**) (ISI) (IF: 2.428)

[2] **Chesta Ruttanapun**, Anek Charoenphakdee, Mudtorlep Nisoa, Pennapa Muthitamongkol, Chanchana Thanachayanont & Santi Maensiri, “Effect of Strong Correlation of  $Mg^{2+}$ -doped into  $Cr^{3+}$  Sites of  $CuCrO_2$  on Thermoelectric Properties”, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, Volume 165, Issue 1, 2015, pages 45-52, (Corresponding: **Chesta Ruttanapun**) (ISI, Scopus) (IF: 0.36).

#### ปี 2014

[1] **C. Ruttanapun**, “Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite  $Cu_{1-x}Pd_xFeO_2$  ( $x = 0.01, 0.03$  and  $0.05$ )”, Journal of Solid State Chemistry, 215, pp. 43–49 (2014) (ISI IF: 2.428).

[2] **C. Ruttanapun\***, W. Kosalwata, C. Rudradawonga, P. Jindajitawata, P. Buranasiria, D. Naenkiengb, N. Boonyopakornc, A. Harnwungmoungb, W. Thowladdaa, W. Neeyakorna, C. Thanachayanontd, A. Charoenphakdeeb, A. Wichainchai, “Reinvestigation thermoelectric properties of  $CuAlO_2$ ”, Energy Procedia, Volume 56, Issue C, 2014, Pages 65-71.

[3] W. Kosalwat, **C. Ruttanapun**, The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite  $CuCrO_2$  on thermal conductivity, Journal of Material Science and Applied Energy 3(3) (2014) 16-19.

ปี 2013

[1] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwunggmoung and A. Charoenphakdee, "Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  Delafossite-Oxide", *Ferroelectrics*, 453:1, 75-83, 2013. [ISI IF: 0.391]

#### 6.4 บทความระดับชาติ

[1] **เชษฐา รัตนพันธุ์**, การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดง ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน, วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบังปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

#### 6.5 ประชุมวิชาการนานาชาติ

ปี 2558 (2015)

[1] **Chesta ruttanapun**, "Fabrication, thermoelectric and transport properties of delafossite ( $\text{ABO}_2$ ) compounds", The 2nd Annual Meeting on Advanced Functional Materials (AFM-II), Suranaree University of Technology, August 29, 2015

ปี 2557 (2014)

[1] **C. Ruttanapun**, A. Charoenphakdee, M. Nisoa and S. Maensiri, "The effect of  $\text{Mg}^{2+}$  doped into  $\text{Cr}^{3+}$  sites for  $\text{CuCrO}_2$  delafossite in the spin and Charge carrier strong correlation on thermoelectric properties", The 3<sup>rd</sup> Southeast Asia conference on thermoelectrics, Pakse, Lao PDR, 22-23 December 2014. P16.

[2] Y. Hongaromkit and **C. Ruttanapun**, "Thermoelectric and Electronic properties of p-type delafossite oxide  $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_2$ ", The 3<sup>rd</sup> Southeast Asia conference on thermoelectrics, Pakse, Lao PDR, 22-23 December 2014. P20.

[3] Y. Hongaromkit, C. Rudradawong, **C. Ruttanapun**, W. Kosalwat, and A. Wichainchai, "Improvement of thermoelectric materials by reduction thermal conductivity of Sn-doped  $\text{CuFeO}_2$  delafossite compound", The 3<sup>rd</sup> Southeast Asia conference on thermoelectrics, Pakse, Lao PDR, 22-23 December 2014. P50.

[4] **C. Ruttanapun**, W. Kosalwat, D. Naenkieng, A. Harnwunggmoung, and A. Charoenphakdee, "Fabrication and thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  prepared by Quartz tube Vacuum and hot press sintering", The 3<sup>rd</sup> Southeast Asia conference on thermoelectrics, Pakse, Lao PDR, 22-23 December 2014. P56.

[5] P. Khowjalern, W. Kosalwat, C. Rudradawong, **C. Ruttanapun**, "Fabrication and Finite element computation of p-type Uni-leg  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  thermoelectric modules", The 3<sup>rd</sup> Southeast Asia conference on thermoelectrics, Pakse, Lao PDR, 22-23 December 2014. P59.

[6] Phonlakit Khowjalern, Thanyaluck Lungprasert and **Chesta Ruttanapun**\*, "Finite element computation of p-type Mg-doped  $\text{CuCrO}_2$  Uni-leg thermoelectric module", March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.

[7] Wattana Kosalwat\*, Chalernpol Rudradawong, Adul Harnwunggmoung, Anek Charoenphakdee, Tosawat Seetawan and **Chesta Ruttanapun**, "Fabrication of delafossite  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  p-type Uni-Leg Thermoelectric Generator", March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.

ปี 2557 (2013)

[1] **C. Ruttanapun**\*, W. Kosalwata, C. Rudradawong, P. Jindajitawata, P. Buranasiria, D. Naenkiengb, N. Boonyopakorn, A. Harnwunggmoungb, W. Thowladdaa, W. Neeyakorna, C. Thanachayanontd, A. Charoenphakdeeb, A. Wichainchai, "Reinvestigation thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$ ", The 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th EMSES) 18-21 December, 2013 Phuket, Thailand.

## 6.5 การเผยแพร่ผลงานประดิษฐ์คิดค้น

1) ได้จัดแสดงผลงานในงานนิทรรศการ วันนักประดิษฐ์ ประจำปี 2559 (Inventors' day 2016) ณ ศูนย์นิทรรศการและการประชุม ไบเทค บางนา จัดโดย คณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)

เมื่อวันที่....2 ถึง 6.....เดือน...กุมภาพันธ์....พ.ศ. . 2559.....

2) ได้จัดแสดงผลงานในงานนิทรรศการ งานแสดงนิทรรศการเทคโนโลยีเรือในทศวรรษหน้า ครั้งที่ 3 "Ship Technology for the Next Decade" (Ship Tech III)

ณ ศูนย์การแสดงผลสินค้า และการประชุมอิมแพค เมืองทองธานี ฮอลล์ 2 จังหวัดนนทบุรี

จัดโดย กรมอุทกหารเรือ กองทัพเรือ

เมื่อวันที่.... 3 ถึง 4.....เดือน...มีนาคม....พ.ศ. . 2559.....



2) ผลงาน “เครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกระบบความร้อนสูง” ได้ร่วมจัดแสดง มหกรรมงานวิจัยแห่งชาติ ๒๕๕๕ (Thailand Research Expo 2016) ระหว่างวันที่ ๑๙ - ๒๐ สิงหาคม ๒๕๕๕ ณ โรงแรมเซ็นทาราแกรนด์ และบางกอกคอนเวนชันเซ็นเตอร์ เซ็นทรัลเวิลด์ กรุงเทพฯ

## ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก ฟื้นจากความร้อนเตาชีวมวล

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เชนฐา รัตนพันธ์  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

ประสิทธิภาพการเผาไหม้ของชีวมวลประมาณ ๒๐-๓๐% และอุณหภูมิการเผาไหม้ประมาณ ๖๐๐-๘๐๐ °C ซึ่งความร้อนในระดับดังกล่าว มีศักยภาพสูงมากสำหรับการผลิตพลังงานต่ำๆ ดังนั้นจึงควรที่จะออกแบบเตาเผาชีวมวลที่ผลิตไฟฟ้า หรือ เป็นแหล่งพลังงานทดแทนได้ โดยที่ไม่ได้ใช้กระบวนการเดินเบรคความร้อนเป็นไฟฟ้าได้ทันที คือ เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก

เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นเทคโนโลยีที่สามารถเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้าโดยตรงและเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด และเป็นเทคโนโลยีที่สามารถย้อนกลับทิศทางได้ คือสามารถเปลี่ยนเป็นเตาผลิตชีวมวลความร้อนได้ โดยที่การเดินเบรคส่วนล่างนั้น ทำผ่านวัสดุตัวนำความร้อนส่วนความร้อนเป็นไฟฟ้าได้ จึงถูกนำมาสร้างเป็นเบรคสำหรับเตาชีวมวลที่ผลิตไฟฟ้า และ เรียกว่า อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก

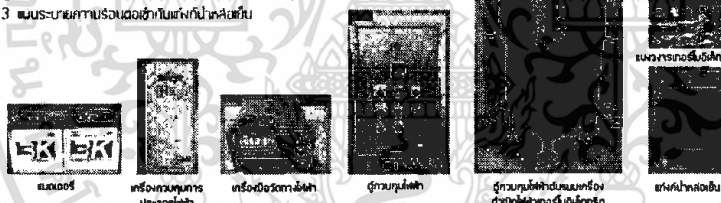
จากปัญหาการเผาไหม้ของชีวมวลและค่าได้จากการเดินเบรคเทอร์โมอิเล็กทริกข้างต้น จึงได้คิดและออกแบบ “ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกจากความร้อนการเผาชีวมวล” และ “เครื่องกำเนิดเทอร์โมอิเล็กทริกบนเตาชีวมวลผลิตไฟฟ้าจากเตาชีวมวล” เพื่อเป็นเครื่องต้นแบบสำหรับเปลี่ยนความร้อนจากการเผาชีวมวล หรือ ชยะเป็นไฟฟ้า โดยรายละเอียดของเครื่องต้นแบบดังนี้

### ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกจากความร้อนการเผาชีวมวล

เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าชนิดสารกึ่งตัวนำไฟฟ้าในตัวเอง สามารถทำเป็นเตาในตัวเองได้ โดยถ้าเพิ่มก็ไม่ได้ เมื่อได้รับความร้อนก็เกิดขึ้นจากเตาชีวมวล หรือ ชยะ

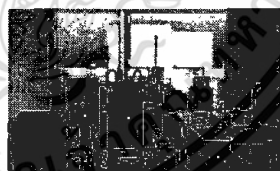
#### มีโครงสร้างประกอบด้วย

1. หีกรองน้ำเชื่อมเหล็ก โดยเป็นเครื่องแม่เหล็กชีวมวล หรือ ชยะ ต่างๆเพื่อให้เกิดความร้อนขึ้น
2. เตาชีวมวลร้อน ทำจากเหล็กกล้าชนิดที่สร้างความร้อนขึ้นโดยตรงจากการเผาชีวมวล
3. ระบบระบายความร้อนจากเตาชีวมวลในเตาชีวมวล



### การทดสอบเครื่องผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก ระบบความร้อนสูง

สามารถผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน สามารถสร้างค่าศักย์ไฟฟ้าและกำลังกระแสไฟฟ้าได้ โดยมีแผงวงจรในชุดเทอร์โมอิเล็กทริกบนความร้อนสูง ทำจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถทนความร้อนได้สูง มีหน้าที่เปลี่ยนเป็นความร้อนเป็นไฟฟ้า โดยความร้อนถูกถ่ายเทจากเตาชีวมวล ระบบระบายความร้อนกับเตาผลิตความร้อนของเตาชีวมวลจะระบายในจุด เทอร์โมอิเล็กทริกคือใช้ให้เกิดความต่างอุณหภูมิความร้อนในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ผลิตและติดตั้งบนแผงวงจรไฟฟ้า ดังรูปที่ 1



#### ลักษณะเด่นของผลงาน

เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าชนิดผลิตไฟฟ้าได้ในตัวเอง เป็นต้นแบบเตาชีวมวลรวมจากการเผา ชีวมวล หรือ ชยะ

#### การประยุกต์ใช้งาน

เป็นโรงไฟฟ้าขนาดเล็กที่ทำการรวมการเผา ชีวมวล หรือ ชยะ

### เอกสารอ้างอิง

- [1] A. F. Ioffe, Infosearch limited, London, 1957; D.M..Rowe (ed), CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC, Boca Raton, 1995.
- [2] W. Seifert, M. Ueltzen and E. Müller, Phys. stat. sol. (a) 194 (2002) 277 – 290.
- [3] S. Shibusaki, W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Phys. Rev. B74(2006), pp. 235110.
- [4] M. Ohtaki, Micro Review, Special Issue.
- [5] T. Kajitani, T. Nozaki and K. Hayashi, Advances in Science and Technology, 74(2010) 66–71.
- [6] M. A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, Thin Solid Films 496 (2006) 146–156.
- [7] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, J. Alloy Compd. 489 (2010) 336–338.
- [8] V. Eyert, R. Frésard, A. Maignan, Phys. Rev. B 78 (2008) 052402.
- [9] E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinel, S. Hébert, R. Frésard and A. Maignan, Solid State Communications 151, (2011), pp. 1798–1801.
- [10] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, J. Inorg. Chem. 10 (1971) 719–723.
- [11] V. Eyert, R. Fresard, A. Maignan, J. Chem. Mater. 20 (2008) 2370–2373.
- [12] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, Jpn. J. Appl. Phys. 46 (2007) 5226–5229.
- [13] S. Shibusaki, W. Kobayashi, I. Terasaki, J. Phys. Rev. B 74 (2006) 235110.
- [14] T. Okuda, T. Kishimoto, K. Uto, T. Hokazono, Y. Onose, Y. Tokura, R. Kajimoto, M. Matsuda, J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 13604.
- [15] F. A. Benko and F. P. Koffyberg, J. Phys. Chem. Solids., 48 (1987) 431-434.
- [16] D. W. Bruce, D. O. Hare and R. I. walon, “Functional oxides”, John wiley and Sond Ltd, Publication 2010, United Kingdom.
- [17] Antonova E.E., Looman D.C; Finite Elements for Thermoelectric Device Analysis in ANSYS; Int. Conference on Thermoelectrics; 2005 pp. 200
- [18] M. Jaegle, Simulating Thermo-electric Effects with Finite Element Analysis using COMSOL, in Proceedings of the European Conference on Thermoelectrics 2007, Odessa (2007) p. 222
- [19] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, J. Alloy. Comp. 509 (2011), pp. 4588-4594.

[20] เชมรฐา รัตนพันธ์, วิทยานิพนธ์ปริญญาคุษฎีบัณฑิต, “Thermoelectric properties at high temperature of  $\text{CuFeO}_2$  Delafossite compound doped with Pt, Al, Sn and Pb”, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.

[21] T. Nozaki, K. Hayashi, and T. Kajitani, “High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides  $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$  ( $M=\text{Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti}$ )”, 2007 International Conference on Thermoelectrics.

#### แหล่งที่มาของข้อมูล

[1] [www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics\\_app\\_2011/monday/meisner.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/thermoelectrics_app_2011/monday/meisner.pdf)

[2] [www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit\\_review\\_2008/ss\\_energy\\_conversion/merit08\\_bell.pdf](http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2008/ss_energy_conversion/merit08_bell.pdf)

[4] [www.thermoelectric.com/2005](http://www.thermoelectric.com/2005)

[5] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer, Nature Materials 7, 105 - 114 (2008)

[6] [www.activecool.com/technotes/thermoelectric.html](http://www.activecool.com/technotes/thermoelectric.html)

[7] เชมรฐา รัตนพันธ์, วิทยานิพนธ์ปริญญาคุษฎีบัณฑิต, “Thermoelectric properties at high temperature of  $\text{CuFeO}_2$  Delafossite compound doped with Pt, Al, Sn and Pb”, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2554.

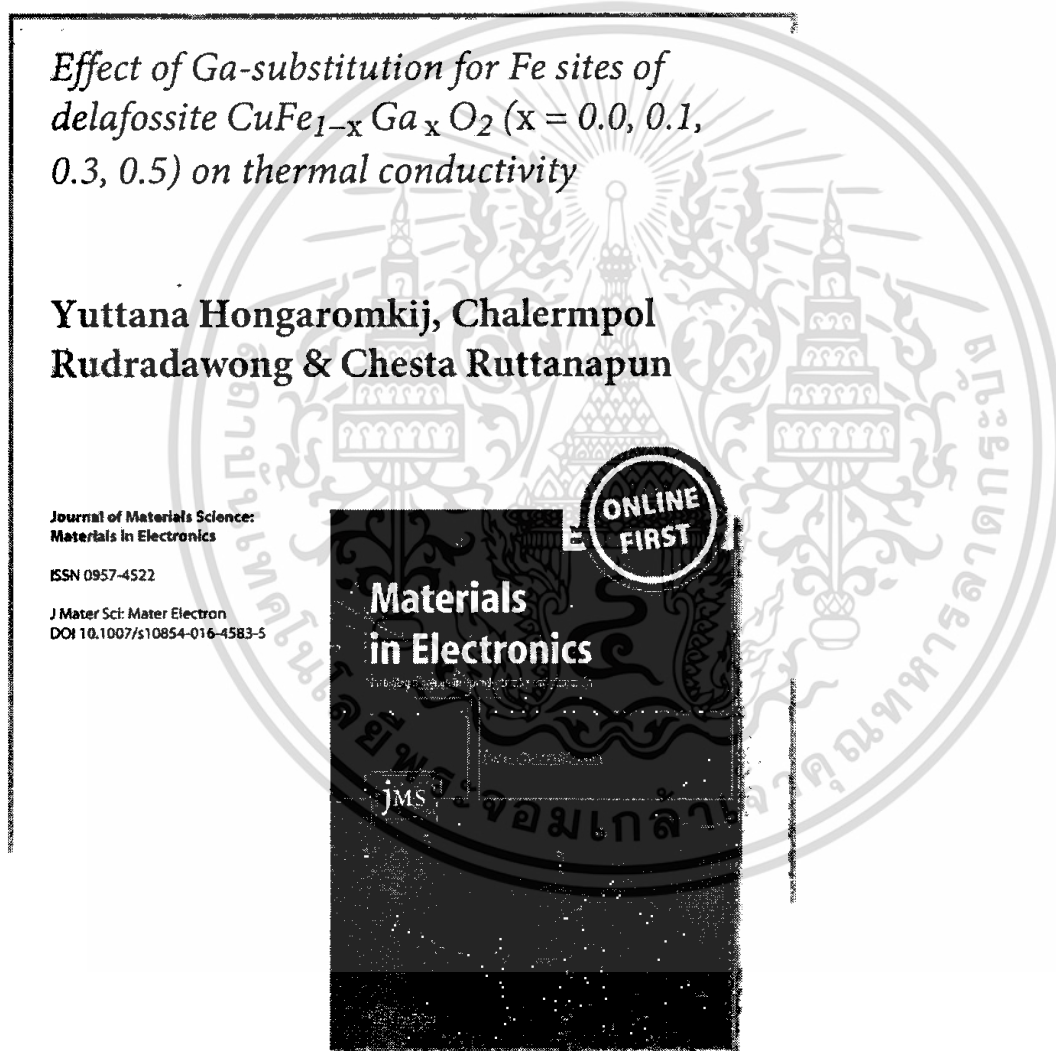
[8] DOE Merit Review BSST Waste heat recovery program 27 Feb 2008.

[9] M. Kanatzidis, Growing nanocrystals inside crystal for thermodynamically thermoelectrics, Northwestern U. April 2008.

## ภาคผนวก ก

### บทความเผยแพร่ระดับนานาชาติ

- [1] Hongaromkij Y., Rudradawong, C., Ruttanapun C., *Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) on thermal conductivity*, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2016; 27: 6438-6444.



 Springer



## Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$ ) on thermal conductivity

Yuttana Hongaromkij<sup>1</sup> · Chalernpol Rudradawong<sup>1</sup> · Chesta Ruttanapun<sup>1</sup>Received: 14 January 2016 / Accepted: 23 February 2016  
© Springer Science+Business Media New York 2016

**Abstract** This work aimed to study the effect of the  $\text{Ga}^{3+}$ -substitution of  $\text{Fe}^{3+}$  sites in  $\text{CuFeO}_2$  delafossite on its thermal conductivity.  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$ ) samples were synthesized and their phase structure and ionic composition were characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The thermal conductivity of the samples was measured at a high temperature range of 298–573 K. The XRD results confirmed that the samples were pure phase delafossite with hexagonal structure space group:  $R\bar{3}m$  while the EDX results showed composition atomic percent of Ga 100 % of  $x = 0.1$ , 93 % of  $x = 0.3$  and 90 % of  $x = 0.5$  and the XPS results revealed  $\text{Cu}^{1+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Ga}^{3+}$  ion states in the structure. The Ga-substitution decreased the thermal conductivity of the samples below that of non-doped  $\text{CuFeO}_2$ . The high substitution sample ( $x = 0.5$ ) exhibited the lowest thermal conductivity, 2.5 W/mK at 573 K. Ga substitution into Fe sites affected the lattice thermal conductivity partly through phonon scattering processes arising from mass difference and lattice strain.

### 1 Introduction

Typical delafossite-type oxides have the chemical formula  $\text{ABO}_2$ , in which  $A = \text{Cu, Pt, Pd, Ag}$  and  $B = \text{Cr, Fe, Al, Co, Ga}$ , and so on [1, 2]. The unit cell of this structure is

hexagonal; the oxygen atoms are bonded to the A site atoms in a dumbbell configuration and the edge sharing layer B atoms are octahedrally configured as  $\text{BO}_6$  [3]. The advantages of this material structure are its low toxicity and low cost, and it can be used to convert thermal energy into electrical energy (thermoelectric effect). The efficiency of a thermoelectric material depends on its figure of merit ( $Z$ ),

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa},$$

where  $S$  is its Seebeck coefficient,  $\sigma$  is its electrical conductivity, and  $\kappa$  is its thermal conductivity.  $\kappa$  is the sum of the contribution of electrons to the thermal conductivity,  $\kappa_e$ , and the contribution of phonons to the thermal conductivity,  $\kappa_p$ . The two parameters ( $S$  and  $\sigma$ ) are inversely proportional. If the Seebeck coefficient is large, the electrical conductivity will be small. The electron thermal conductivity depends on the electrical conductivity. The only parameter used to calculate the figure of merit that does not relate to the other parameters is the phonon thermal conductivity, which is independent of the carrier. To improve thermoelectric properties of the delafossite compounds, their thermal conductivity can be reduced by decreasing the amount of phonons.

According to the work of Gall et al. [4],  $\text{CuGaO}_2$  exhibits a Seebeck coefficient of 780  $\mu\text{V/K}$  and electrical conductivity of 0.0033 S/cm. From the work of Ruttanapun et al. [5],  $\text{CuFeO}_2$  exhibits a Seebeck coefficient of 260  $\mu\text{V/K}$  and electrical conductivity of 3.5 S/cm. These two works suggest that substitution with Ga will give a higher Seebeck coefficient than that obtainable with Fe.

In this study, gallium (Ga) was chosen to substitute into the B-site of  $\text{CuFeO}_2$  to provide a high Seebeck coefficient. We expect that an increased Seebeck coefficient caused by gallium substitution will improve the thermoelectric

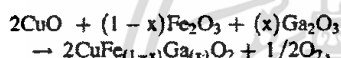
✉ Chesta Ruttanapun  
chesta.ruttanapun@gmail.com; chesta.ru@kmitl.ac.th

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

properties of  $\text{CuFeO}_2$  by reducing its thermal conductivity. Nozaki et al. [6] reported that  $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  delafossite shows the lowest thermal conductivity at room temperature, 2.28 W/mK, owing to its mixed-structure of  $R\bar{3}m$  and  $C2/m$ . To the best of our knowledge, however, there have been no reports on the thermal conductivity of  $\text{CuFe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_2$  delafossite. Therefore, in this paper,  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  with  $x = 0.0, 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$  was prepared to investigate the effect of  $\text{Ga}^{3+}$  substitution for  $\text{Fe}^{3+}$  sites on the thermal properties of  $\text{CuFeO}_2$ .

## 2 Experimental details

Polycrystalline samples of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$ ) were prepared via solid state reaction in argon atmosphere. The starting materials  $\text{CuO}$  ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), and  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  ( $\geq 99.99\%$ , Sigma-Aldrich) were weighed out to follow the equation



then mixed and ground in an agate mortar. The mixture was then pressed into a pellet of 12-mm diameter and 2–3-mm thickness, and the pellet was sintered in an alumina cup furnace at 1050 °C under an argon gas atmosphere for 20 h. Samples were reproduced using the same procedures of grinding, pelleting, and sintering 2 times. The crystal phase of the samples was analyzed by powder X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance instrument (X-ray source  $\lambda\text{CuK}\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ , step =  $0.02^\circ$ ). The composition of the sample was confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Binding energies were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a Kratos Model Axis Ultra DLD. A Zeiss EVO MA10 scanning electron microscope (SEM) was used to observe the morphology of the samples. Thermal characterizations were carried out on flat samples of approximately 12-mm diameter and 2–3-mm thickness using a NETZSCH LFA 477 Nano-Flash thermal diffusivity analyzer. The electrical resistance of the samples was measured at room temperature with a KEITHLEY 2001 multi-meter.

## 3 Results and discussion

### 3.1 Material characterization

The material was tested using X-ray diffraction instrument and the  $x$  content was varied from 0.0 to 0.5. The X-ray diffraction patterns of all of the fabricated samples are

shown in Fig. 1. All of the patterns exhibited the peaks of delafossite with space group  $R\bar{3}m$  (166), in accordance with JCPDS 39-0246 [7]. No peaks corresponding to impurity phases or remaining starting material were found, confirming that pure phase delafossite was formed. All XRD peaks were shifted when the  $x$  component increased. This happens were resulted from the substitution of gallium into iron sites as causing for the  $\text{BO}_6$  octahedral to shrink, which resulted in a decrease in edge length (a-axis decrease) owing to the smaller ionic radius of  $\text{Ga}^{3+}$  ( $0.625 \text{ \AA}$ ) as compared with that of  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0.645 \text{ \AA}$ ) [8]. Moreover, the length of the c-axis decreased due to the shrink of the bond length of the O–A–O layers and the  $\text{BO}_6$  octahedral layers became slightly edge distorted [3, 8]. This means that the lattice parameters  $a$  and  $c$  of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  decreased with increasing  $x$  content [1, 9] as shown in Fig. 2. Therefore, when  $x$  component increases, all XRD peaks are shifted or the angle of diffraction increases. Figure 3 shows that the main peak (0 1 2) shifted from  $35.84^\circ$  to  $35.96^\circ$  as the  $x$  content increased from 0.0 to 0.5. This was caused by the shortening of the distance between the adjacent (012) planes [10, 11] and the particle size which was calculated by the Scherrer equation of  $\text{Size} = \frac{0.94\lambda}{\cos\theta/\beta_{1/2}}$  as 43 nm ( $x = 0$ ), 43 nm ( $x = 0.1$ ), 44 nm ( $x = 0.3$ ) and 45 nm ( $x = 0.5$ ). The element (O, Fe, Cu and Ga), percent weight and percent atomic were characterized by EDX. The results were shown in Fig. 4a–c. All samples show oxygen exceed 8–9 %, iron 100, 94 and 95 %, copper 91, 90 and 89 %, gallium 100, 93 and 90 % at  $x = 0.1, 0.3$  and  $0.5$  respectively. Both results of XRD and EDX confirmed that the samples were delafossite structure by substitution gallium into iron.

Figure 5a–c shows the XPS results for the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.0, 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$ , samples. Before

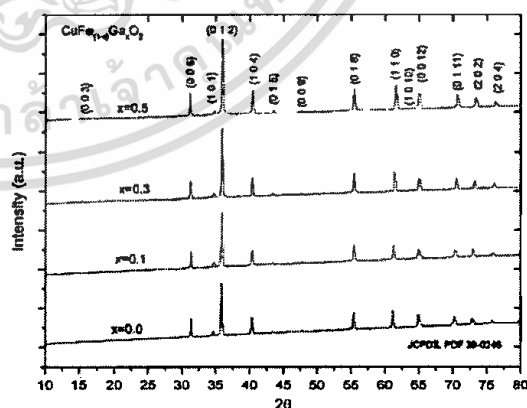


Fig. 1 The XRD pattern of the  $\text{CuFe}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$ )

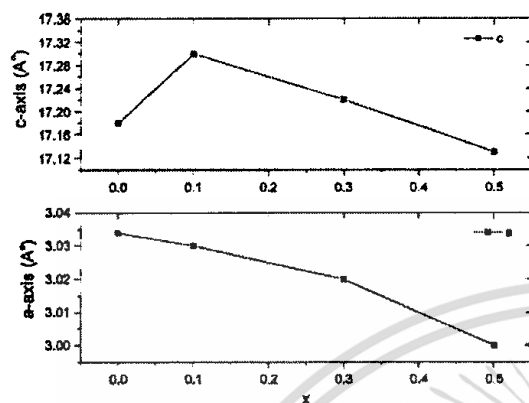


Fig. 2 Lattice parameter a-axis and c-axis functions with Ga ( $x = 0, 0.1, 0.3,$  and  $0.5$ )

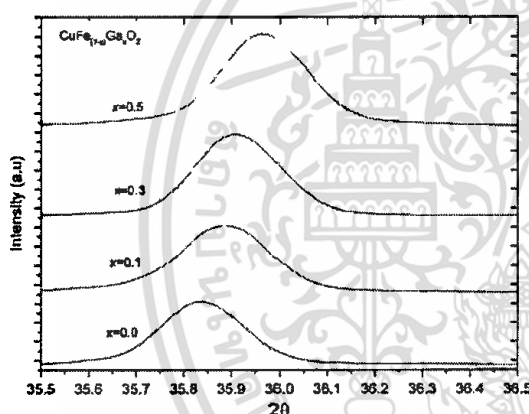
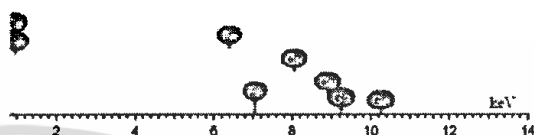


Fig. 3 Main peak (0 1 2) functions with Ga ( $x = 0, 0.1, 0.3,$  and  $0.5$ )

characterization, all samples were etched with the mixed of hydrochloric 12 mol 4.87 mL, nitric 15 mol 1.54 mL and distill 30 mL at 70 °C for 10 min [12]. The binding energy was measured up to 1200 eV. The peaks of Fe 2p and Cu 2p of  $x = 0.0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$  were shown in Fig. 5a–c. In case of the Fe 2p state, the binning energy of the samples shown Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions. The binning energy between 709.8–710.4 eV corresponded to the Fe<sup>2+</sup> ion and 711.1–711.6 eV corresponded to the Fe<sup>3+</sup> ions, from the Refs. [12–14]. In cases of the Cu 2p state, the binning energy of the samples shown Cu<sup>1+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions. The binning energy between 932.5–932.8 eV corresponded to the Cu<sup>1+</sup> ions and 933.9–934.3 eV corresponded to the Cu<sup>2+</sup> ions, from the Refs. [12, 15, 16]. For cases of Ga 2p, the binding energy was observed between 1117.6–1117.8 eV as corresponding to the Ga<sup>3+</sup> ions from the Ref. [17].

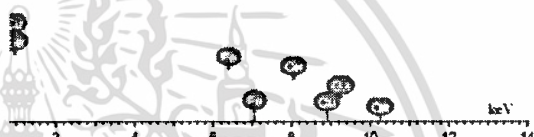
Element	Weight%	Atomic%
O K	23.83	54.18
Fe K	31.60	20.57
Cu K	39.77	22.72
Ga K	4.84	2.33
Total	100	

(ii)



(b)

Element	Weight%	Atomic%
O K	23.57	54.33
Fe K	24.73	16.33
Cu K	38.51	22.33
Ga K	13.20	6.98
Total	100	



(c)

Element	Weight%	Atomic%
O K	23.47	54.72
Fe K	17.72	11.64
Cu K	37.89	22.23
Ga K	20.92	11.19
Total	100	



Fig. 4 a Energy dispersive spectroscopy of CuFe<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.1$ ), b energy dispersive spectroscopy of CuFe<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.3$ ), and c energy dispersive spectroscopy of the CuFe<sub>(1-x)</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.5$ )

Figure 6a–d shows SEM images of the CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub>,  $x = 0.0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$  samples. The smallest grain size of the samples was approximately 5–8 μm at  $x = 0.5$ . The grain size of the  $x = 0.0, 0.1$  and  $x = 0.3$  samples was approximately 6–9 μm. Thus, the grain size of the  $x = 0.1, 0.3$  and  $0.5$  CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub> samples was not expected to significantly affect their thermal conductivity compared with that of CuFeO<sub>2</sub>.

### 3.2 Thermal conductivity

Figure 7 shows the total thermal conductivity ( $\kappa$ ) of the CuFe<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>2</sub>,  $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$  samples as a function of temperature. The  $\kappa$  results were evaluated via the relation  $\kappa = \alpha\rho C_p$  [14], where  $\alpha$ ,  $\rho$  and  $C_p$  are the thermal

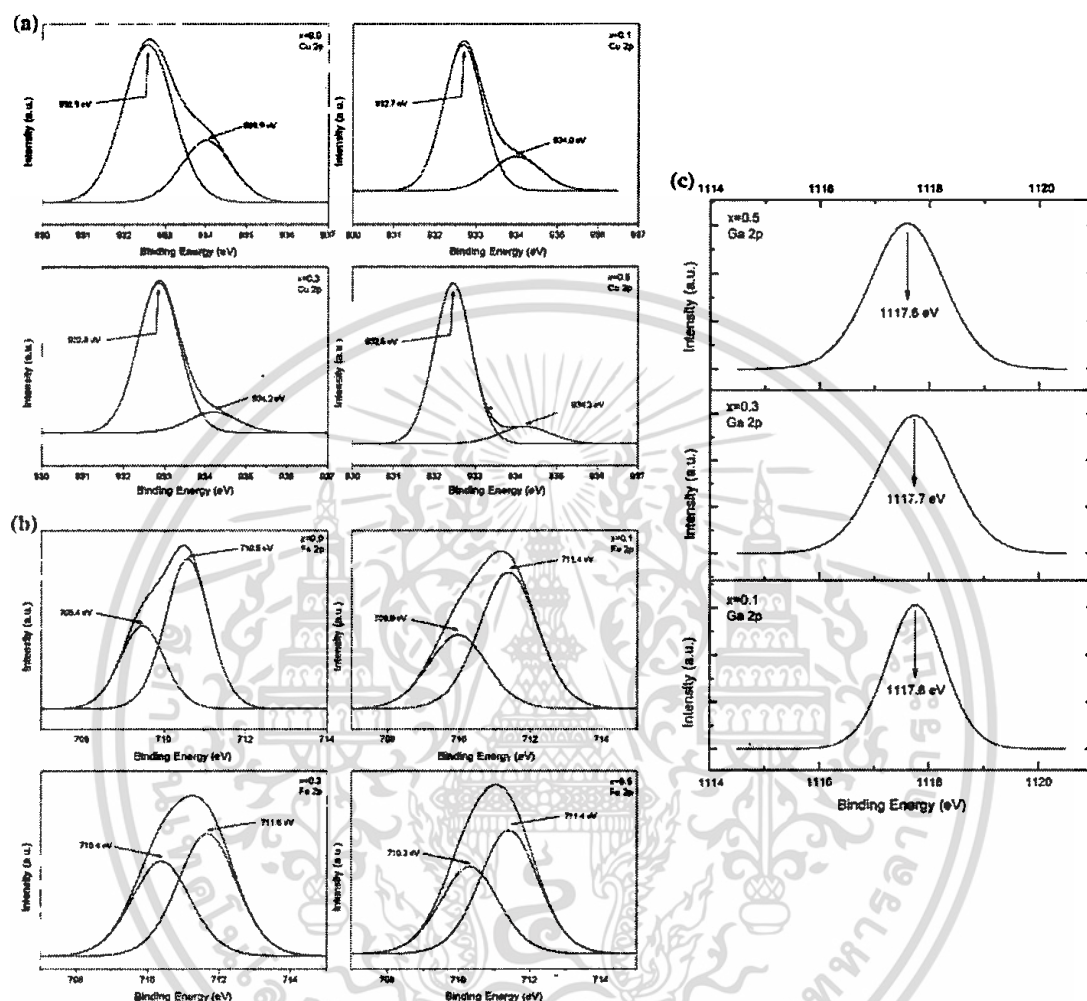


Fig. 5 a XPS spectrum of Cu of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$ ), b XPS spectrum of Fe of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$ ), and c XPS spectrum of Ga of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.1, 0.3$  and  $0.5$ )

diffusivity, the density, and the specific heat of the sample, respectively. The values of  $\alpha$  and  $C_p$  for the samples were obtained by thermal diffusivity measurements over a temperature range of 298–573 K. The bulk density determined by Archimedes method [18] and the % of theoretical density of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  samples are shown in Table 1. All samples had densities that were estimate between 80–84 % of their theoretical density and correction thermal conductivity results by density as seen in Fig. 7. The  $\kappa$  of the samples decreased with increasing Ga content and temperature.  $\text{CuFe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_2$  displayed the lowest  $\kappa$  value in this experiment.  $\kappa$  can be expressed as  $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$ , where is the phonon component of the thermal conductivity

(lattice vibration) and is the electronic component of the thermal conductivity. Next will be find case of thermal conductivity decreases because phonon component decreases, electronic component decreases or both. The resistance of the samples was measured using multimeter at room temperature for approximate the value of  $\kappa_e$ . The  $\kappa_e$  can be calculated using the Wiedmann–Franz law [5, 19] as  $\kappa_e = L_0 T \sigma$ , where  $L_0 = 2.45 \times 10^{-8}$  (the Lorenz factor),  $T$  is the absolute temperature,  $\sigma$  is the electrical conductivity and results show in Table 1. The  $\kappa_e$  values of all of the samples were found slightly fewer by Ga constant. Therefore, the case of thermal conductivity was decreased comes from phonon component decrease with the ratio of

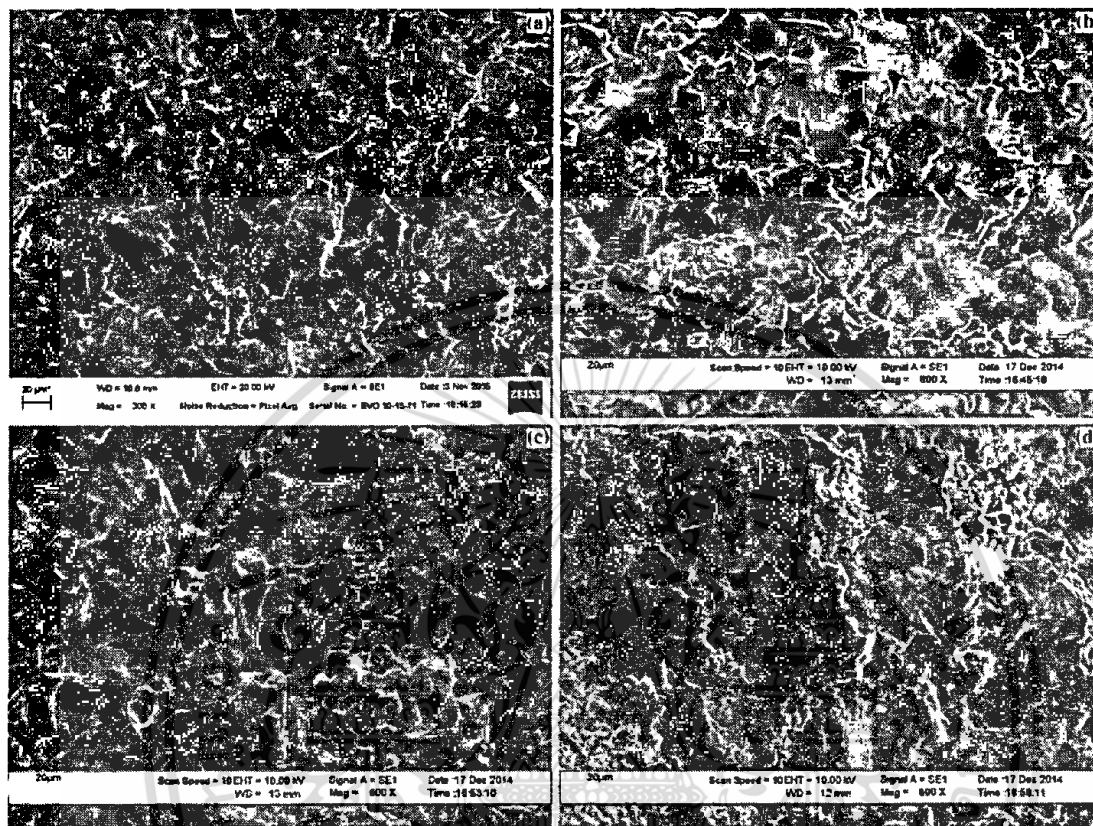


Fig. 6 a SEM image of  $\text{CuFeO}_2$ , b SEM image of  $\text{CuFe}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{O}_2$ , c SEM image of  $\text{CuFe}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{O}_2$ , and d SEM image of the  $\text{CuFe}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_2$

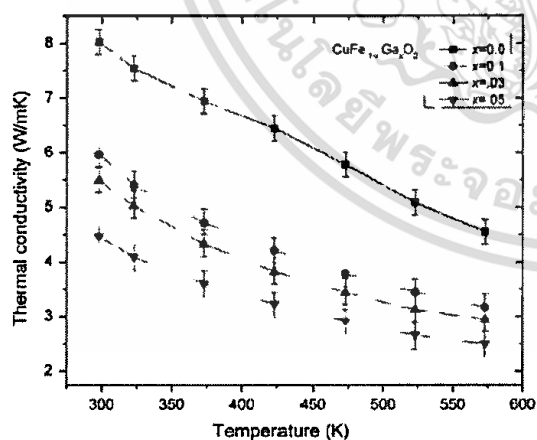


Fig. 7 Thermal conductivity of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$ )

Table 1 Density and thermal conductivity by electronic component of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$   $x = 0.0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$

$\text{CuFe}_{(1-x)}\text{Ga}_{(x)}\text{O}_2$	Density	$\frac{\rho}{\rho_{\text{theory}}}$ (%)	$\kappa_e = L_0 T \sigma$	$\kappa_e$ (%)
Ga content x				
0	4.35	79.18	0.0294	0.96
0.1	4.73	84.77	0.0216	0.82
0.3	4.83	84.49	0.0226	0.92
0.5	4.75	80.83	0.0230	1.10

electronic component per thermal conductivity around 1 %. This confirmed that the thermal conductivity of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.1, 0.3, 0.5$  samples was controlled by the phonon component [20, 21].

To determine the effect of Ga-substitution on the value of  $\kappa_e$ , the thermal resistivity ( $K$ ) of the samples was cal-

culated using the general expression of  $K = \frac{1}{\kappa} = (A + BT)$  [6, 19, 22–24], where  $K$  is the thermal resistivity,  $A$  and  $B$  are the phonon scattering by  $A$  as thermal resistivity by substitution impurity defect and  $B$  as intrinsic thermal resistivity and  $T$  is the absolute temperature. Figure 8 shows the  $K$  values of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$  samples as a function of temperature. The  $K$  values for all three Ga contents were linear with temperature and increased with Ga content, indicating that the above expression for  $A + BT$  was satisfied. The values of  $A$  and  $B$  were then determined by linear regression, as shown in Table 2. The value of  $A$  was found to increase with Ga content, while the  $B$  values were increases and slightly increases with Ga content increases. The  $A$  values were higher than the  $B$  values by four orders of magnitude. This indicated that the  $K$  values of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  samples were governed by term  $A$ .

According to Refs. [6, 19, 23] the  $A$  term of the  $K$  relation can be approximated by

$$A = \frac{\pi^2 V \theta}{3 h v^2} \Sigma_i \Gamma_i,$$

where  $V$  is the average atomic volume,  $\theta$  is the Debye temperature,  $h$  is Planck's constant, and  $v$  is the velocity of sound in the sample.  $\Sigma_i \Gamma_i$  is the summation of the cross section of all phonon scattering processes according [6, 22–24] to.

$$\Sigma_i \Gamma_i = \Gamma_0 + \Gamma_m + \Gamma_s,$$

where  $\Gamma_0$  is the contribution from the normal defects of the non-doped sample, here  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\Gamma_m$  is the contribution from mass difference, and  $\Gamma_s$  is the contribution from lattice strain. The value of  $\Gamma_0$  was taken as constant in all of the samples and was obtained from the thermal resistivity of the  $\text{CuFeO}_2$  sample via. where, the Debye temperature

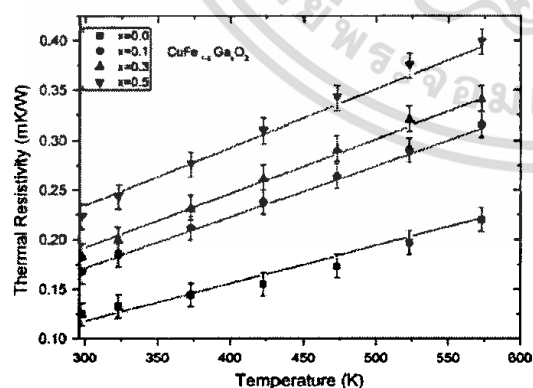


Fig. 8 Thermal resistivity of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.3$  and  $0.5$ )

Table 2 Value of  $A$  and  $B$  obtained from thermal resistivity data

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$	$A$ (mK/W)	$B$ (m/W)
Ga content $x$		
0	0.124	0.00036
0.1	0.171	0.00053
0.3	0.185	0.00061
0.5	0.224	0.00063

( $\theta$ ) is 600 K, and the average phonon velocity base Debye estimate is  $7.19 \times 10^3$  m/s [6, 19, 25]. The values of  $\Gamma_m$  and  $\Gamma_s$  were obtained from  $\Gamma_m = x(1-x) \left( \frac{M_I - M_{II}}{xM_I + (1-x)M_{II}} \right)^2$  and  $\Gamma_s = x(1-x) \cdot \varepsilon \left( \frac{\delta_I - \delta_{II}}{x\delta_I + (1-x)\delta_{II}} \right)^2$ , where  $M_I, M_{II}$  and  $\delta_I, \delta_{II}$  are the atomic mass of Fe (55.847) and Ga (69.732) and the atomic radius of Fe (0.645 Å) and Ga (0.625 Å) [8], respectively, and  $\varepsilon$  is a constant, given as 39 [25]. The results of the calculation of  $\Gamma_m$  and  $\Gamma_s$  are shown in Table 3.

The values of  $\Gamma_m$  were found to equal those of  $\Gamma_s$  for each of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.1, 0.3, 0.5$  samples. This implied that the  $A$  values of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.1, 0.3, 0.5$  were controlled by half of the  $\Gamma_m$  and  $\Gamma_s$  values. Moreover, the  $\Gamma_m$  and  $\Gamma_s$  value increased with Ga content. This supported the idea that the thermal resistivity of  $\text{CuFeO}_2$  can be increased by a large amount of Ga-substitution into Fe sites to enlarge both  $\Gamma_m$  and  $\Gamma_s$ . Therefore, the thermal conductivity of the  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.1, 0.3$ , and  $0.5$  samples was affected by the Ga-substitution. The higher the Ga content, the lower the thermal conductivity, owing to increases in the amounts of mass difference and lattice strain causing increased phonon scattering.

To describe the phonon scattering processes arising from defects by Ga-substitution for  $\text{Fe}^{3+}$  sites, the phonon mean free path ( $l$ ) is given by  $l = v/A\omega^4$ , where  $v$  is the velocity of phonon,  $\omega$  is the phonon frequency. By assuming, the values of  $v$  and  $\omega$  were constant for all  $x$  contents. The results in Table 2 showed that the  $A$  values were increased with increasing  $x$  as a results to the  $l$  values decreasing with increasing  $x$  [25–27]. This effect was

Table 3 Scattering cross-section by mass difference and lattice strain  $\text{CuFeO}_2$ -based

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$	$\Gamma_m$	$\Gamma_s$
Ga content $x$		
0	0	–
0.1	0.0037	0.0036
0.3	0.0094	0.0082
0.5	0.0122	0.0097

arisen from the difference atomic mass and the difference atomic radius of Ga and Fe atoms in the structure. To considering of the 2-D structure of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite which is O linking to Cu likely a dumbbell configuration and the edge sharing layer Fe and O likely an octahedral  $\text{FeO}_6$  configuration, the Fe atoms occupied in middle of the octahedral  $\text{FeO}_6$  configuration [28]. Therefore, the Ga-substitution for Fe sites caused to the distortion of the octahedral configuration with mass damping in the structure. The results contributed for mass fluctuation anharmonic, which causes from the difference atomic mass of Ga and Fe, and for lattice strain, which causes from the difference atomic radius of Ga and Fe affecting of atom arranging in the lattice. Totally, the reduction of mean free path of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$ ) resulted from both effects of the mass fluctuation anharmonic and the lattice strain.

#### 4 Conclusion

The thermal transport and properties of  $\text{Ga}^{3+}$ -substituted (for  $\text{Fe}^{3+}$ )  $\text{CuFeO}_2$  delafossite, a thermoelectric material, were investigated.  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ,  $x = 0.0, 0.1, 0.3, \text{ and } 0.5$  samples were prepared by a conventional solid-state reaction method, and their phase structure, elemental composition, and thermal conductivity were characterized by XRD, EDX, XPS, and thermal measurements, respectively. XRD confirmed that the delafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  structure was obtained for all samples, EDX results show composition atomic percent of Ga 100 % of  $x = 0.1$ , 93 % of  $x = 0.3$  and 90 % of  $x = 0.5$  and XPS verified the presence of  $\text{Cu}^{1+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Ga}^{3+}$  ions in the structure. Ga substitution into Fe sites was found to reduce the  $a$  and  $c$  lattice constants with increasing Ga content. The thermal conductivity also decreased as the Ga content was increased. The main contribution to thermal transport and therefore the thermal properties of the samples was the phonon mechanism via defect of scattering processes. The substitution of Ga into Fe sites resulted in scattering arising from mass difference and lattice strain. Thus, the observed low thermal conductivity of the delafossite  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$  was caused by dual defects from the mass difference and the lattice strain introduced by the Ga substitution.

**Acknowledgments** C. Ruttanapun would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) (Contract Number: TRG5880013) for financial support. The author would like to thank Density Laboratory,

Mechanical Department, National Institute of Metrology Thailand for provide measured density value of all samples. Additional financial support was provided by a grant from the KMUTL Research Fund of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand.

#### References

1. R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.* 10(4), 713–718 (1971)
2. C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10(4), 719–723 (1971)
3. M. Grundmann, *The Physics of Semiconductor*, 2nd edn. (Springer, Berlin, 2010), p. 54
4. R.B. Gall, N. Ashmore, M.A. Marquardt, X. Tan, D.P. Cann, *J. Alloys Compd.* 391, 261–266 (2005)
5. C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoemphakdee, T. Seetawan, *J. Alloys Compd.* 509, 4588–4594 (2011)
6. T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, *J. Electron. Mater.* 39(9), 1798–1802 (2010)
7. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 39-0246
8. M. Lallanne, A. Barnabe, F. Mathieu, Ph Tailhades, *Inorg. Chem.* 48, 6065–6071 (2009)
9. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), Card No. 77-2495
10. B.D. Cullity, *Element of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1978), (Ch 9 and Appendix)
11. M.A. Wahab, *Solid State Physics Structure and Properties of Material*, 2nd edn. (Alpha Science, Oxford, 2005), pp. 300–322
12. T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, *J. Electron. Mater.* 38(79), 1282–1286 (2009)
13. T. Fujii, F.M.F. de Groot, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* 59, 3195–3202 (1999)
14. A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.* 36, 1564–1574 (2004)
15. J.P. Tobin, W. Hirschwald, J. Cunningham, *Appl. Surf. Sci.* 16, 441–452 (1983)
16. S.W. Gaarenstroom, N. Winograd, *J. Chem. Phys.* 67, 3500 (1977)
17. G. Cabello, A. Aranedo, L. Lillo, C. Caro, C. Venegas, M. Tejos, B. Chornik, *Solid State Sci.* 27, 24–29 (2014)
18. T. Pangviwate, IMEKO TC3 & TC5 & TC22 International Conference, Nov 22–25, Chonburi (2010)
19. J. Francl, W.D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* 37, 99 (1954)
20. C.G. Sivan Pillai, A.M. George, *J. Phys. Chem. Solids* 55, 479 (1994)
21. C. Wood, *Rep. Prog. Phys.* 51, 459–539 (1988)
22. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch Limited, London, 1957)
23. V. Ambegaoker, *Phys. Rev.* 114, 488 (1959)
24. G.A. Slack, *Solid State Phys.* 34, 1 (1979)
25. P.G. Klemens, in *Solid State Physics*, vol. 7, ed. by F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York, 1958), p. 1
26. B. Abeles, *Phys. Rev.* 131(N5), 1906–1911 (1963)
27. C. Ruttanapun, S. Maensiri, *J. Phys. D Appl. Phys.* 48, 495103 (2015)
28. C. Ruttanapun, *J. Solid State Chem.* 215, 43–49 (2014)

[2] C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee and V. Amornkitbamrung, “*p*-Type Optoelectronic and Transparent Conducting Oxide Properties of Delafossite  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ”, J. Am. Ceram. Soc., 98, pp. 437–442 (2015).



J. Am. Ceram. Soc., 1–6 (2014)  
DOI: 10.1111/j.1323-1073.2014.03239.x  
© 2014 The American Ceramic Society

## *p*-Type Optoelectronic and Transparent Conducting Oxide Properties of Delafossite $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$

Chesta Ruttanapun,<sup>1,†</sup> Phumin Jindajitawat,<sup>‡</sup> Prathan Buranasiri,<sup>‡</sup> Adul Harnwungmoung,<sup>§</sup> Anek Charoenphakdee,<sup>§</sup> and Vittaya Amornkitbamrung<sup>‡</sup>

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

<sup>§</sup>Thermoelectric and Nanotechnology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, 60 Moo 3, Asian Highway, Huatua Piranakhon Si Ayutthaya 13000, Thailand

<sup>†</sup>Integrated Nanotechnology Research Center, Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

$\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  delafossite was prepared using a solid-state reaction method to investigate its optical and electronic transport properties.  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  formed a hexagonal delafossite structure with an  $R\bar{3}m$  space group. The positive Seebeck coefficient and the direct optical gap of 3.6 eV confirmed that the  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  delafossite is a *p*-type transparent conducting oxide. The fluorescence emission at 397 nm (green emission) confirmed that  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  has a direct transition band gap. Thermogravimetric analysis indicated a weight loss of 1.2%, caused by the intercalation of O atoms, which produced hole carriers from the different ionic radii at the B sites. The electric conductivity at room temperature was thermally activated, as predicted by the small-polaron hopping mechanism, with an activation energy of 75 meV and a charge transport energy of 61 meV.  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  delafossite exhibited *p*-type optoelectronic behavior and is a transparent conducting oxide, which may be crucial in the *p*-type photonic and electronic industries.

### 1. Introduction

*p*-Type transparent conducting oxide (*p*-TCO) materials<sup>1,2</sup> are promising for many applications that require transparent conducting electrodes such as liquid crystal displays organic light-emitting diodes and solar cells. *p*-TCO materials contain direct energy gaps,  $E_g > 3.1$  eV, to protect the electrons by using energy in the visible light range to excite them from the valence band to the conduction band.<sup>2–4</sup> Kawazoe *et al.*<sup>2</sup> reported that  $\text{CuAlO}_2$  delafossite displayed *p*-TCO behavior with a direct  $E_g$  of 3.5 eV. Park *et al.*<sup>5</sup> reported that the electrical conductivity ( $\sigma$ ) of bulk  $\text{CuAlO}_2$  is less than 1 S/cm. Furthermore, Ruttanapun *et al.*<sup>6</sup> reported that  $\text{CuFeO}_2$  delafossite exhibited *p*-type conduction with a direct  $E_g$  of 3.45 eV and  $\sigma > 1$  S/cm. In applications, *p*-TCO materials require a  $\sigma$  value of more than 10 S/cm. Thus, delafossite compounds could improve the  $\sigma$  value for *p*-TCO applications.

Delafossites are ternary oxide compounds with the chemical formula  $A^+B^{3+}O_2$ .<sup>7,8</sup> Their crystal structure consists of alternately stacked layers of O–A–O dumbbells and edge-shared  $\text{BO}_2$  octahedral ions along the *c*-axis. The  $A^+$  cations were linearly coordinated with the  $\text{O}^{2-}$  anions along the *c*-axis. The octahedral-shaped  $[\text{BO}_2]^-$  ions were formed by

the sharing of the  $\text{BO}_2$  edges. The trivalent  $B^{3+}$  ions occupied the centers of the lattice sites in the octahedral blocks. The length of the *a*-axis was controlled by the size of the B sites and was related to the ionic radii of the  $B^{3+}$  cations.<sup>9</sup> In nature, delafossites display *p*-type (where holes are the major carriers) conduction.<sup>2</sup> This results from the unsaturated bonds in nonstoichiometric materials, caused by the Cu vacancies and extra O interstitials.<sup>9</sup> Smart and Moore<sup>10</sup> suggested that the nonstoichiometric oxide compounds with O atoms intercalated in the centers of the triangles of Cu atoms in the Cu planes had an enhanced electrical conductivity. Marquardt *et al.*<sup>11</sup> reported that mixtures of different ionic radii at the B sites in  $\text{CuNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$  delafossite compounds can tune the ionization energy by increasing the number of extra O atoms. In addition, there are reports on the synthesis of mixtures of different ionic radii at the B sites in delafossites, including  $\text{CuNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ ,<sup>11</sup>  $\text{CuCo}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ ,<sup>12</sup>  $\text{AgNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ ,<sup>13</sup>  $\text{AgNi}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}\text{O}_2$ ,<sup>14</sup>  $\text{AgCu}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ,<sup>15</sup> and  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Cr}_{1/2}\text{O}_2$ .<sup>16</sup> At present, there are no reports on the synthesis of mixtures that contain  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å)<sup>16</sup> and  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å)<sup>17</sup> ions, with different ionic radii, at the B sites in  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  delafossite samples, or any investigations on their optoelectronic and electronic transport properties.

Herein, the optoelectronic and electronic transport properties of the *p*-type transparent delafossite  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  samples are investigated.  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  was synthesized using solid-state reactions and was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermogravimetric analysis (DTG), ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopy (UV-VIS-NIR), and fluorescence spectroscopy. The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured. The optoelectronic and electronic transport properties and the energy diagram are also reported.

### II. Experimental Procedure

#### (1) Materials and Methods

$\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  samples were prepared. Stoichiometric amounts of the powders CuO (99.98%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%), and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%) were mixed and grinded in an agate mortar to ensure homogeneity. A homogeneous mixture was obtained and cool pressed into pellets. The resulting pellets were sintered on an Alumina crucible at 1050°C in air for 15 h. The pellets were then quenched to room temperature. The heated pellets were then ground, made into pellets and fired three times to purifying the phase of samples.

The crystal phases were characterized with powder XRD using a PHILIPS X'Pert MPD diffractometer (Philips,

X-D Zhou, contributing editor

Manuscript No. 34614 Received March 9, 2014; approved August 21, 2014.  
\*Author to whom correspondence should be addressed. e-mail: chesta.ruttanapun@kmitl.ac.th

1

Almelo, the Netherlands) with Cu  $K_{\alpha}$  radiation in the range 25°C–75°C, increasing in 0.02° steps. The lattice parameter was calculated with the Rietveld method using X'Pert High Score Plus software package (PANalytical, Almelo, the Netherlands). The microstructures and chemical compositions of the samples were observed using SEM JEOL Ltd. Model: JSM6301F (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) coupled with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS, Oxford-Link Isis 300, Oxford Instruments, Oxford, UK). The Seebeck coefficient ( $S$ ) and electrical conductivity ( $\sigma$ ) were simultaneously measured on a sample bar using an ULVAC-RIKO ZEM-3 (Yokohama, Japan) thermoelectric measurement system under a low pressure He atmosphere. XPS was performed on an AXIS Ultra DLD instrument (Kratos Analytical Inc., Manchester, UK) with an Al  $K_{\alpha}$  (150 W) X-ray source and a photon energy of 1486.6 eV. The optical absorption spectra of the samples were recorded at room temperature using a UV-VIS-NIR spectrophotometer (Shimadzu, UV-3101 PC, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan). The fluorescence spectra were recorded using a LS55 Perkin Elmer instrument (PerkinElmer, Cambridge, UK) at room temperature.

### III. Results and Discussion

#### (1) Characterization

The XRD patterns for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample are shown in Fig. 1. The standard phase for  $\text{CuFeO}_2$  delafossite from the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) file (01-075-2146) and for  $\text{CuAlO}_2$  delafossite from the Joint Commission for Powder Diffraction Standards (JCPDS) file (35-140) were added for reference. The peaks of the prepared  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample were halfway between the peaks for  $\text{CuFeO}_2$  and  $\text{CuAlO}_2$  delafossite. The reference peaks for  $\text{CuFeO}_2$  delafossite occurred at low angles (left side) for the phase of the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample, and the peaks for  $\text{CuAlO}_2$  occurred at high angles (right side) for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample. This confirmed that the prepared  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample formed a hexagonal delafossite structure with an  $R\bar{3}m$  space group. The lattice parameters for the prepared  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample were 3.0062 and 17.1661 Å for the  $a$ -axis and the  $c$ -axis, respectively. For reference to the lattice parameters,  $\text{CuFeO}_2$  delafossite had  $a = 3.0351$  Å and  $c = 17.166$  Å according to the ICSD file (01-075-2146), and  $\text{CuAlO}_2$  delafossite had  $a = 2.8567$  Å and  $c = 16.9430$  Å according to the JCPDS file (35-140). These results showed that the  $a$ -axis for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was between the reference values for  $\text{CuFeO}_2$  and  $\text{CuAlO}_2$  delafossite, while the  $c$ -axis for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was equal to the reference value for  $\text{CuFeO}_2$  delafossite. This result was effected by the differences in the radii of the  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å)<sup>9</sup> and  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å)<sup>16</sup> ions in the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample. These results are consistent with the literature,<sup>17</sup> where the length of the  $a$ -axis for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})\text{O}_2$  has been reported to be between the length of the  $a$ -axes for  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{CuCrO}_2$ , and the length of the  $c$ -axis for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Cr}_{1/2})\text{O}_2$  was close to the length of the  $a$ -axes for  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{CuCrO}_2$ .

The energy-dispersive X-ray spectrographs displaying the chemical compositions and the SEM micrographs for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  samples are shown in Fig. 2(a). The chemical compositions for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample, obtained using EDS, had an atomic percentage of 24.44%, 10.26%, 11.93%, and 53.37% for Cu, Al, Fe, and O, respectively. The percentage of Fe was close to the percentage of Al, and the summation of them was close to the percentage of Cu. This implies that the chemical formula of the prepared sample is  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$ . The  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  microstructure is illustrated in the SEM image in the inset in Fig. 2(b), in which the sample grain size is 1–10  $\mu\text{m}$ .

The TGA and DTG weight-loss results for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample are shown in Fig. 3. The weight-loss information was used to determine the amount of O intercalated into the delafossite structure.<sup>9</sup> In nature, the Cu-based delafossite structure allows extra O atoms to intercalate into the lattice at the center of the  $\text{Cu}^+$  triangles.<sup>9</sup> The extra O atoms influence the hole carrier concentration, which is important in  $p$ -type conductors. The TGA shows that beginning position for adsorbing the excess O atoms appeared at above 300°C and the end position for the O deintercalated occurred at around 800°C. The total TGA weight loss for the deintercalation of the O atoms was approximately 1.2%. The extra O atoms displayed a nonstoichiometry ( $\delta$ ) in the

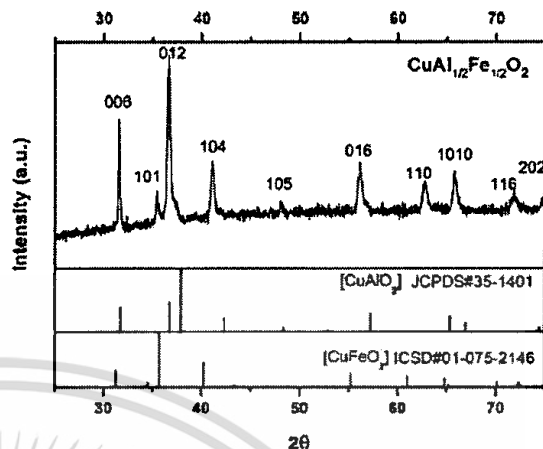


Fig. 1. XRD patterns for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample, with data from the ICSD file (01-075-2146) for  $\text{CuFeO}_2$  delafossite and the JCPDS file (35-140) for  $\text{CuAlO}_2$  delafossite inserted.

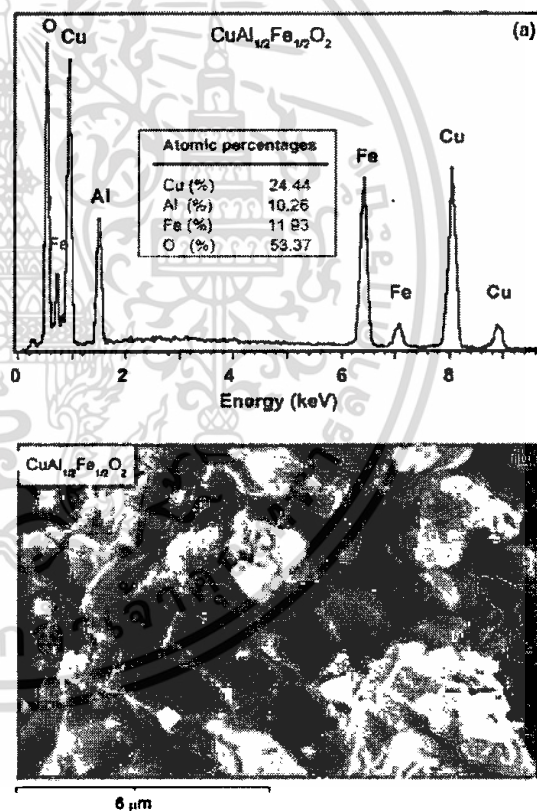


Fig. 2. (a) Energy-dispersive X-ray spectrum and (b) microstructure for the  $\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$  sample.

fossite structure allows extra O atoms to intercalate into the lattice at the center of the  $\text{Cu}^+$  triangles.<sup>9</sup> The extra O atoms influence the hole carrier concentration, which is important in  $p$ -type conductors. The TGA shows that beginning position for adsorbing the excess O atoms appeared at above 300°C and the end position for the O deintercalated occurred at around 800°C. The total TGA weight loss for the deintercalation of the O atoms was approximately 1.2%. The extra O atoms displayed a nonstoichiometry ( $\delta$ ) in the

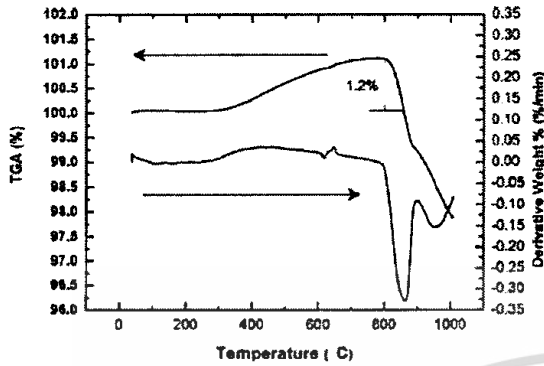


Fig. 3. TGA and DTG weight-loss curves for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample.

$\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  structure. Thus, the chemical formula for the sample can be written as  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_{2+\delta}$ , where  $\delta = 1.2\%$ . The resulting  $\delta$  value for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was higher than that for the reference values for  $\text{CuFeO}_2$  delafossite ( $\delta = 0.9\%$ )<sup>18</sup> and  $\text{CuAlO}_2$  delafossite ( $\delta < 0.5\%$  in the range from 300°C to 850°C).<sup>5</sup> The large  $\delta$  value for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was affected by the mixture of the different ionic radii of the  $\text{Fe}^{3+}$  (0.645 Å) cations and the  $\text{Al}^{3+}$  (0.535 Å) cations at the B sites in the structure, contributing to the occurrence of a mismatch in the lengths of the  $a$ -axes. The formation of O interstitials with an increased  $p$ -type conductivity in this material can be expressed as:<sup>19</sup>



where  $\text{O}_i'$  and  $h^{\bullet}$  are the oxygen interstitials (relative charge -2) and the positive charges (relative charge +1), respectively.

The XPS spectrum was used to verify the chemical composition and the oxidation number of components in the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample. The XPS survey spectra are shown in Fig. 4(a), and the binding energies for Cu, Al, Fe, and O are shown in Figs. 4(b)–(e), respectively. The survey spectra showed the Cu, Fe, Al, and O peaks, as the chemical components in the sample with reference to the C(1s) peak. The binding energy for  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  with  $\text{Cu}^+$  was 932.5 eV, as shown in Fig. 4(b), which was close to the XPS peaks of  $2p_{3/2}$  with  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^{2+}$  in  $\text{CuO}$ , which are 932.7 eV.<sup>20</sup> The  $\text{Fe}^{3+}(2p)$  and  $\text{Fe}^{4+}(2p)$  ions were centered at 713.3 eV and 711.5 eV, respectively, as shown in Fig. 4(c). These values correspond to our previous work.<sup>4</sup> This revealed that a mixture of states for the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  ions occurred in the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample. Figure 4(d) displays the  $\text{Al}(2p)$  peak at 74.2 eV for  $\text{Al}^{3+}$  and the  $\text{Cu}(3p_{1/2})$  peak for  $\text{Cu}^+$  at 77.2 eV, which relates to the literature.<sup>20</sup> The  $\text{O}(1s)$  consisted of two peaks, one for the lattice oxygen ( $\text{O}_L$ ) at 530.23 eV and one for the extra oxygen ( $\text{O}_X$ ) at 531.69 eV, as shown in Fig. 4(e). This is consistent with the literature.<sup>21</sup>

## (2) Electronic and Optical Properties

Figure 5 shows the  $S$  values for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample as a function of the inverse temperature. The Seebeck coefficients were positive over the measured temperature range, demonstrating that the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample displayed  $p$ -type conducting behavior, with holes as the majority carriers.  $S$  increased from 250 to 300  $\mu\text{V}/\text{K}$  when the temperature increased from room temperature to 800 K. This behavior was similar to that for  $\text{CuFeO}_2$ ,<sup>18</sup> where  $S$  rose with an increasing temperature. However, this differs from the behavior of  $\text{CuAlO}_2$ ,<sup>3</sup> where  $S$  was reduced with an increasing

temperature. In addition, the  $S$  value for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was higher than that for  $\text{CuFeO}_2$ <sup>18</sup> over the whole temperature range. This was caused by the mixing of the valence  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)/\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  states, according to the Extended Heike's equation:<sup>22</sup>

$$S_{\text{Ext}} = - \left[ \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{g^{3+}}{g^{4+}} \right) + \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{p_p}{1-p_p} \right) \right], \quad (2)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $e$  is the electronic charge,  $g^{3+}$  and  $g^{4+}$  are the spin and orbital degeneracies for the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  states, respectively,  $p_p$  is the ratio between the number of carriers and the available sites for the  $\text{Fe}^{4+}$  ions, the minus sign indicates that this is a  $p$ -type semiconductor. The  $g^{3+}$  and  $g^{4+}$  values in the formula:  $\text{CuAl}[\text{Fe}^{3+}_{1-2p_p}\text{Fe}^{4+}_{p_p}]_2\text{O}_2$  were obtained using  $g^{3+} = [\Gamma_{\text{orbital}}\Gamma_{\text{spin}}]^{3+}$  and  $g^{4+} = [\Gamma_{\text{orbital}}\Gamma_{\text{spin}}]^{4+}$  for the  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  and  $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  ions, respectively, where  $\Gamma_{\text{spin}}$  is  $(2S_T+1)$ ,  $\Gamma_{\text{orbital}}$  is  $(2L_T+1)$ ,  $S_T$  is the total spin (summation of all of the spin quantum numbers) and  $L_T$  is the total number of orbitals (summation of all of the orbital quantum numbers). The  $g^{3+}$  for the  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  ion and  $g^{4+}$  for the  $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  ion are 6 and 10, respectively. From the Eq. (2), the value of the first term, which was controlled by the effect of a strong correlation between the orbital and spin degeneracies of the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  ions, was constant at 44.017  $\mu\text{V}/\text{K}$ , while the value of the second term was dependent on the density of charge carriers and decreased with an increasing charge carrier concentration. This larger  $S$  for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  compared with  $\text{CuFeO}_2$  was caused by the first term of the Eq. (2).

The absorption coefficient ( $\alpha$ ) is related by:

$$\alpha = (1/d) \ln[(1-R)/T] \quad (3)$$

where  $T$  is the transmittance,  $R$  is the reflectance and  $d$  is the thickness of the crystal.<sup>14</sup> The  $\alpha$  spectrum for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample at room temperature was recorded from 200 to 2000 nm, as shown in Fig. 6(a). Strong absorption occurred between 200 and 300 nm, and weak absorption appeared above 300 nm.

The energy gap of materials can be calculated from  $\alpha$  using:<sup>23</sup>

$$(\alpha/h\nu)^m = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

where  $h\nu$  is the photon energy,  $E_g$  is the optical band gap,  $A$  is a constant that does not depend on  $h\nu$ , and  $m$  is 1/2 for the indirect transition gap and 2 for the direct transition gap. The direct  $E_g$  was obtained by plotting  $(\alpha/h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  and taking the intercept of the energy axis. The region for visible light is in the range 1.5–3.1 eV. Thus, the  $E_g$  required for a material to be transparent in the visible light region must be higher than 3.1 eV. Figure 6(b) shows a direct  $E_g$  of 3.7 eV for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample at room temperature, which is larger than 3.1 eV. This shows that the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample can be transparent to photons with energies in the visible light region. This confirmed that  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossite is a TCO with  $p$ -type conduction. The direct  $E_g$  for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was higher than those for the reference  $\text{CuAlO}_2$  (3.5 eV) delafossite<sup>2</sup> and  $\text{CuFeO}_2$  (3.45 eV) delafossite samples.<sup>6</sup>

Fluorescence spectroscopy was used to confirm the existence of a direct transition band gap in the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample. Figure 7 shows the emission spectrum for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  under a 350 nm excitation wavelength at room temperature. The emission was centered around 390 nm (3.17 eV), confirming the existence of a direct transition band gap.<sup>24</sup> The value of 3.17 eV corresponds to the green emission band, which is close to the optical gap of the ultraviolet near-band-edge emission. The luminescence at room temperature appeared under the

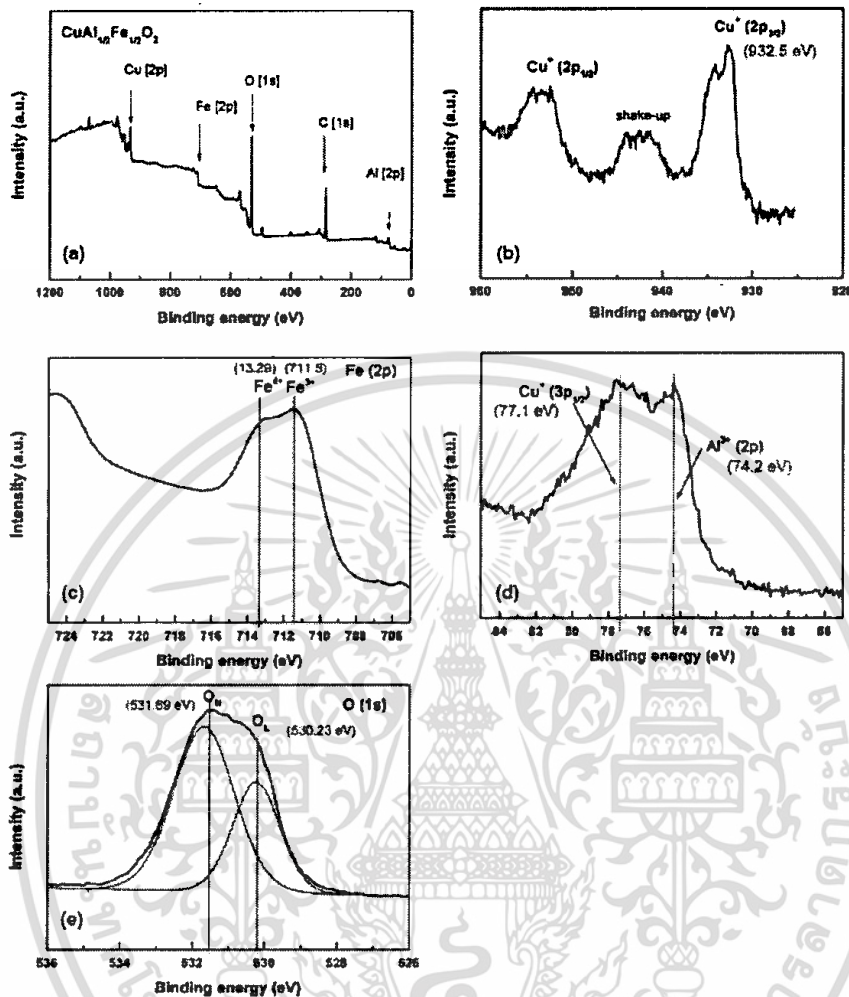


Fig. 4. (a) XPS survey spectra, and XPS spectrum for (b) Cu2p3/2, 2p1/2, (c) Fe<sup>3+</sup>(2p), Fe<sup>4+</sup>(2p), (d) Al(2p), and (e) O in the Cu(A<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> sample.

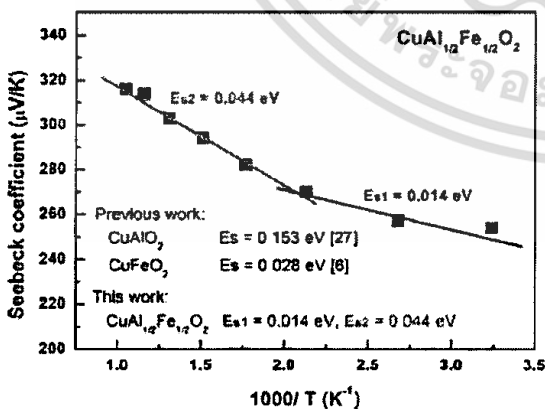


Fig. 5. Seebeck coefficient as a function of the inverse temperature for the Cu(A<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> sample.

emission of the electron interconfiguration transition from 3d<sup>9</sup>4s<sup>1</sup> to 3d<sup>10</sup> in Cu<sup>+</sup> ions.<sup>25</sup> This revealed that Cu(A<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> can be used in LEDs for optoelectronics devices.

(3) Activation Energy

Figure 8 shows the  $\sigma$  of the Cu(A<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> sample as a relationship between  $\ln(\sigma T)$  and the inverse temperature. The  $\sigma$  value rapidly increased from 7 S/cm (at 300 K) to 15 S/cm (at 800 K) with an increasing temperature. This value was higher than that of CuFeO<sub>2</sub>,<sup>6</sup> which ranged from 3.4 S/cm (at 300 K) to 12.4 S/cm (at 960 K), and of CuAlO<sub>2</sub>,<sup>5</sup> which ranged from 0.2 S/cm (at 550 K) to 1 S/cm (at 1150 K). The high  $\sigma$  value for the Cu(A<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> sample was affected by the large  $\delta$  value, producing hole carriers in the Cu layers. This resulted from the difference in the ionic radii of Fe<sup>3+</sup> and Al<sup>3+</sup> in the B site layer in the Cu(A<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/2</sub>)O<sub>2</sub> sample.

The electronic transport properties of a material can be described with the  $S$  and  $\sigma$  relations:<sup>26</sup>

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left( -\frac{E_s}{k_B T} + B \right)$$

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_s}{k_B T}\right) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{[E_s + E_m]}{k_B T}\right), \tag{5}$$

where  $E_s$  is the excitation energy of the charge carriers (polarons),  $E_s$  is the activation energy,  $E_m$  is the charge transport energy (if  $E_m > 0$ , the charge transport is thermally activated

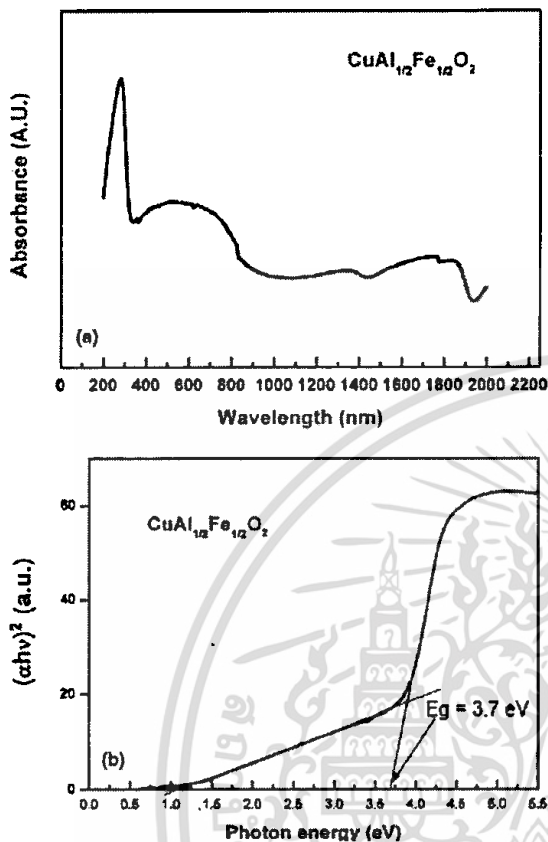


Fig. 6. (a) Absorption coefficient and (b) direct energy gap for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample.

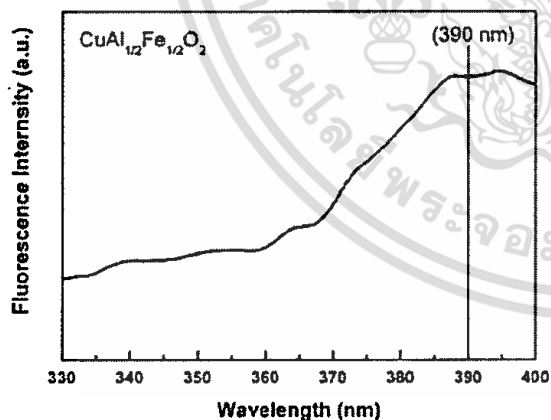


Fig. 7. Fluorescence emission spectrum for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample.

according to the small-polaron hopping mechanism), and the positive and negative signs indicate whether the material is *p*- or *n*-type, respectively.<sup>26</sup> The  $E_s$  for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was obtained by the plotting  $S$  versus the inverse temperature, as shown in Fig. 5. The  $E_\sigma$  for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample was obtained from the Arrhenius plot of  $\ln(\sigma T)$  versus the inverse temperature, as shown in Fig. 8.

The linear slope for  $E_s$  was separated into two regions, denoted  $E_{s1}$ , for temperatures ranging from 300 to 500 K and

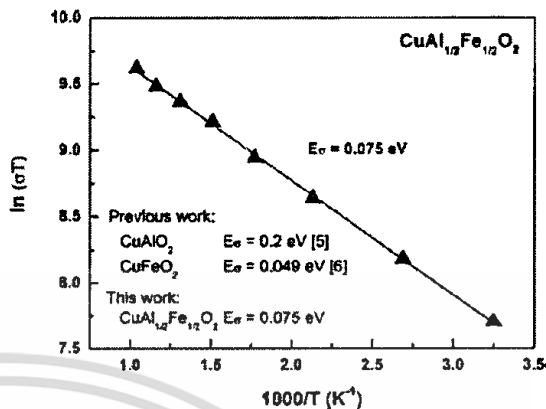


Fig. 8. Log of the electrical conductivity as a function of the inverse temperature for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample.

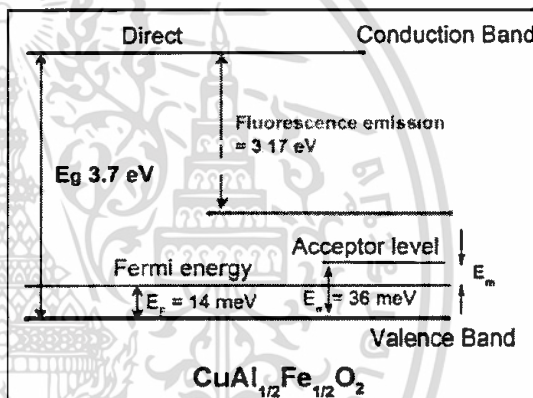


Fig. 9. Energy level diagram for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossite (not to scale).

$E_{s2}$  for temperatures ranging from 500 to 1000 K. The  $E_{s1}$  and  $E_{s2}$  values were 0.014 and 0.044 eV, respectively. The results were smaller than value of  $\text{CuAlO}_2$ ,<sup>27</sup> which was 0.153 eV for temperatures ranging from 300 to 700 K, and closely to value of  $\text{CuFeO}_2$ ,<sup>6</sup> which was 0.028 eV for temperatures ranging from 300 to 950 K. In addition, the value of activation energy ( $E_a$ ) was 0.075 eV. This value was lower than that of  $\text{CuAlO}_2$ ,<sup>5</sup> which was 0.2 eV and higher than that of  $\text{CuFeO}_2$ ,<sup>6</sup> which was 0.049 eV. The  $E_m$  values for the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample were  $E_{m1} = 0.061$  eV for temperatures ranging from 300 to 500 K and  $E_{m2} = 0.031$  eV for temperatures ranging from 500 to 1000 K. This revealed that the  $E_{m1}$  value in the low-temperature region ( $< 500$  K) was greater than zero, confirming that the electronic transport energy for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossite was controlled by the small-polaron hopping mechanism, which is thermally activated charge transport.

#### (4) Energy Diagram

For *p*-type semiconductors, the value of  $E_m$ , as depicted in Fig. 8, relates to the minimum energy required to transfer holes from the acceptor level to the valence band. This implies that for temperatures  $< 500$  K  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossite contained an acceptor level above the valence band with  $E_{s1} = 0.036$  eV.

The Fermi energy ( $E_F$ ) of a material can be calculated using the Seebeck relation:<sup>28</sup>

$$S = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{E_F}{k_B T} + \eta_s - \frac{5}{2} \right), \quad (6)$$

where  $\eta_s$  is the scattering constant and the minus sign indicates that the material is *p*-type. The  $E_F$  was obtained by the plotting  $S$  versus the inverse temperature. Eq. 6 was similar to Eq. 5, thus, by assuming that  $E_F$  and  $\eta_s$  were constant at room temperature, the value of  $E_F$  for temperatures < 500 K was approximately equal to the value of  $E_v$ , which is shown in Fig. 5, where  $E_F = E_v = 0.014$  eV.

The energy level diagram for  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossite at room temperature is illustrated in Fig. 9, showing a direct  $E_g$  of 4.56 eV. The  $E_F$  and the acceptor level ( $E_a$ ) remained above the valence band at 0.014 and 0.036 eV, respectively. The  $E_m$  ranged between the  $E_F$  and  $E_a$  with a value of 0.022 eV and the emission energy was below the conduction band at 3.17 eV.

#### IV. Conclusions

$\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossite was synthesized using solid-state reactions to investigate the effect of a mixture of different ionic radii for  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  at the B sites, on the optical and electronic transport properties for a *p*-TCO material. The XRD results confirmed that the  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  sample formed a delafossite structure ( $R\bar{3}m$  symmetry). EDS, XPS, and TGA revealed that the correct chemical composition of the compound was  $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_{2+0.012}$ . The sample displayed a direct optical gap of 3.7 eV and positive  $S$  values, indicating it is a *p*-TCO material. The fluorescence emission peak around 390 nm (3.17 eV) confirmed the existence of a direct transition band gap. The  $\delta$  value was greater than zero, displaying the enhancement of hole carriers, which was supported by the intercalated O atoms that resulted from the differences in the ionic radii at the B sites. The  $E_m$  (at low temperatures) was greater than zero, indicating that the hole transport energy was thermally activated, as described by the small-polaron hopping mechanism.  $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$  delafossites are a promising candidate *p*-TCO material for use in optoelectronics devices.

#### Acknowledgment

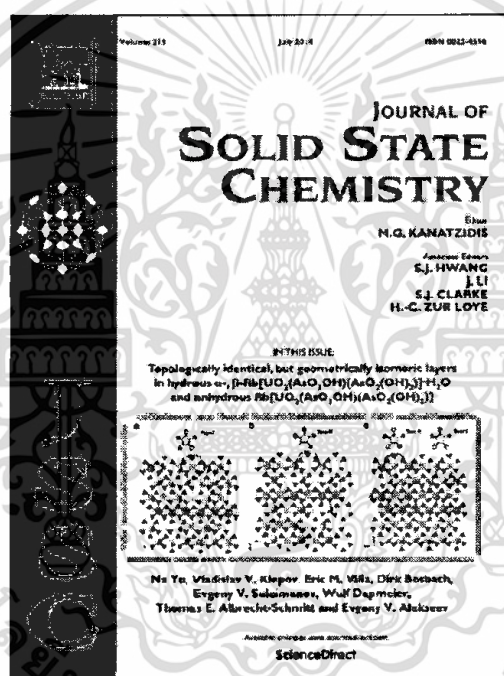
Financial support was provided by a grant from the KMITL Research Fund of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand.

#### References

- H. Ohta and H. Hosono, "Transparent Oxide Electronics," *Materials Today*, **42**, 42–51 (2004).
- H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, "p-Type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of  $\text{CuAlO}_2$ ," *J. Nature*, **389**, 939–42 (1997).
- C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweclert, C. Thanchaynant, and A. Wichainchai, "Electrical and Optical Properties of *p*-type  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.03, 0.05$ ) Delafossite-oxide," *J. Appl. Phys.*, **113**, 023103–6 (2013).
- C. Ruttanapun, "Optical and Electronic Properties of Delafossite  $\text{CuO}_2$  p-type Transparent Conducting Oxide," *J. Appl. Phys.*, **114**, 113108–3 (2013).
- K. Park, K. Y. Ko, H.-C. Kwon, and S. Nahm, "Improvement in Thermoelectric Properties of  $\text{CuAlO}_2$  by Adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ," *J. Alloys Compd.*, **437**, 1–6 (2007).
- C. Ruttanapun, W. Prachamon, and 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," *J. Curr. Appl. Phys.*, **12**, 166–70 (2012).
- M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, and D. P. Cann, "Crystal Chemistry and Electrical Properties of the Delafossite Structure," *Thin Solid Films*, **496**, 146–56 (2006).
- C. Ruttanapun, "Effects of Pd Substitution on The Thermoelectric and Electronic Properties of Delafossite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x = 0.01, 0.03$  and  $0.05$ )," *J. Solid State Chem.*, **215**, 43–9 (2014).
- E. Mugnier, A. Barnabe, and P. Tailhades, "Synthesis and Characterization of  $\text{CuFeO}_2$  Delafossite Powders," *Solid State Ionics*, **177**, 607–12 (2006).
- L. E. Smart and E. A. Moore, *Solid State Chemistry*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2005.
- M. A. Marquardt and D. P. Cann, "Synthesis and Electrical Properties of  $\text{CuNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ," *Mater. Lett.*, **60**, 81–5 (2006).
- J.-P. Doumerc, A. Ammar, A. Wichainchai, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Sur Quelques Nouveaux Composés de Structure de Type Delafossite," *J. Phys. Chem. Solid*, **48**, 37–43 (1987).
- Y. J. Shin, J.-P. Doumerc, M. Pouchard, and P. Hagenmuller, "Preparation and Magnetic Properties of Some New Layer Rocksalt and Mixed Delafossite-type Oxides," *Mater. Res. Bull.*, **28**, 159–65 (1993).
- F. Sauvage, D. Munoz-Rojas, K. R. Poeppelmeier, and N. Casan-Pastor, "Transport Properties and Lithium Insertion Study in the *p*-type Semi-conductors  $\text{AgCuO}_2$  and  $\text{AgCu}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ," *J. Solid State Chem.*, **182**, 374–80 (2009).
- S. Gozdzendz, R. Bywalez, and P. Loebmann, "Preparation of *p*-type Conducting Transparent  $\text{CuCrO}_2$  and  $\text{CuAl}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$  Thin Films by Sol-gel Processing," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **52**, 113–9 (2009).
- J. Topfer, M. Traef, and J. Doumerc, "Preparation and Physical Properties of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) Delafossites," *Solid State Sci.*, **9**, 236–9 (2007).
- D. O. Scanlon, A. Walsh, B. J. Morgan, and G. W. Watson, "Effect of Cr Substitution on the Electronic Structure of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ," *Phys. Rev. B*, **79**, 035101–7 (2009).
- 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," *J. Alloy. Compd.*, **509**, 4588–94 (2011).
- B. J. Ingram, G. B. Gonzalez, T. O. Mason, D. Y. Shahdri, A. Barnabe, D. Ko, and K. R. Poeppelmeier, "Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. Part I: A Comparison of Hydrothermal and Standard Solid-State Synthesis in  $\text{CuAlO}_2$ ," *Chem. Mater.*, **16**, 5616–22 (2004).
- J. Cai and H. Gong, "The Influence of Cu/Al Ratio on Properties of Chemical-vapor-deposition-grown *p*-type  $\text{Cu-Al-O}$  Transparent Semiconducting Films," *J. Appl. Phys.*, **98**, 033707–5 (2005).
- M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, and H. Takeda, "Origin of the Metallic Conductivity in  $\text{PdCoO}_2$  with Delafossite Structure," *Physica B (Condensed Matter)*, **245**, 157–63 (1998).
- W. Koshizuka, K. Tsumui, and S. Maekawa, "Thermopower in Cobalt Oxides," *Phys. Rev. B*, **62**, 6869–72 (2000).
- S. H. Lim, S. Desu, and A. C. Rastogi, "Chemical Spray Pyrolysis Deposition and Characterization of *p*-type  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  Transparent Oxide Semiconductor Thin Films," *J. Phys. Chem. Solid*, **69**, 2047–56 (2008).
- T. Prakash, K. P. Prasad, S. Ramasamy, and B. S. Murty, "Optical and Electrical Properties of Mechanochemically Synthesized Nanocrystalline Delafossite  $\text{CuAlO}_2$ ," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**, 4273–8 (2008).
- R. Mo and Y. Liu, "Synthesis and Properties of Delafossite  $\text{CuAlO}_2$  Nanowires," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **57**, 16–9 (2010).
- K. I. Kilyndyuk and Ye. A. Chizhova, "Thermoelectric Properties of Layered Oxides  $\text{LaBaCu}(\text{Co})\text{FeO}_{3-x}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$ )," *Functional Materials*, **26** [1] 17–22 (2009).
- O. J. Dura, R. Boada, A. Rivera-Calzada, C. León, E. Bauer, M. A. López de la Torre, and J. Chaboy, "Transport, Electronic, and Structural Properties of Nanocrystalline  $\text{CuAlO}_2$  Delafossites," *J. Chaboy, Phys. Rev. B*, **83**, 045202–10 (2011).
- A. N. Banerjee and S. W. Joo, "Poole-Frenkel Effect in Sputter-deposited  $\text{CuAlO}_2$  Nanocrystals," *Nanotechnology*, **24**, 165705–7 (2013). □

[3] C. Ruttanapun, “Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x = 0.01, 0.03$  and  $0.05$ )”, *Journal of Solid State Chemistry*, 215, pp. 43–49 (2014) (ISI IF: 2.428).

Provided for non-commercial research and education use.  
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

Journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc



## Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$ ( $x=0.01, 0.03$ and $0.05$ )



Chesta Ruttanapun\*

Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalalongkrong Road, Ladkrabang District, Bangkok 10520, Thailand

## ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 12 January 2014  
Received in revised form  
10 March 2014  
Accepted 15 March 2014  
Available online 24 March 2014

**Keywords:**  
CuPdFeO<sub>2</sub>  
Pd<sup>2+</sup> substitution  
Thermoelectric  
Electronic transport  
Delafossite

## ABSTRACT

$\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) delafossite was prepared by solid state reactions and was calcined/sintered at 1050 °C. The effect of Pd<sup>2+</sup> substitution for the Cu<sup>1+</sup> sites on the thermoelectric and electronic properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  were investigated. The crystal structure, oxygen decomposition, thermoelectric and electronic properties were characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity measurements. The characterization showed that  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  formed a hexagonal delafossite structure with  $R\bar{3}-m$  symmetry. The existence of Pd<sup>2+</sup>, Cu<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>4+</sup> and O was revealed from the XPS results. Confirmation of Pd<sup>2+</sup> substitution for the Cu<sup>1+</sup> sites occurred by increasing the c-axis in the lattice parameter with a Pd content. The O content intercalated at the center of the triangular Cu acted as a support to produce Cu<sup>2+</sup> ions and was reduced with an increasing Pd content. The mixed valencies of Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>2+</sup> and Cu<sup>1+</sup>/Pd<sup>2+</sup> in the Cu layer changed the electrical conductivity and the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>4+</sup> mixed valencies in the FeO<sub>6</sub> layer caused the Seebeck coefficient to increase. Both the electrical conductivity and Seebeck coefficient for Pd contents of  $x=0.01$  and  $0.03$  were higher than that of non-doped CuFeO<sub>2</sub>. The low thermal conductivity of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  resulted from the substitution of Pd, which has a large atomic mass, into structure. The Jonker plot indicated that the electronic properties displayed a degenerate density of states and that  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  was a semiconductor. A high  $ZT$  value of 0.055 was obtained for a Pd content of 0.03 at 950 K. The Pd<sup>2+</sup> substitution for the Cu<sup>1+</sup> sites influenced the thermoelectric and electronic properties of the delafossite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples.

© 2014 Elsevier Inc. All rights reserved.

## 1. Introduction

Delafossite [1] compounds have attracted attention in recent years as a promising material for use in applications such as: thermoelectrics [2,3], p-type transparent conducting oxides [4–7], ozone sensors [8], solar cells [9], photocatalysis [10] and batteries [11]. Delafossites are ternary oxide compounds with the chemical formula  $A^{1+}B^{3+}O_2$ , where the A-site is Cu, Ag, Pd, or Pt and the B-site is trivalent transition metals (Cr, Fe, Co), group III metal elements (Sc, Y, La), group 13 metal elements (Al, Ga, In), or rare earth elements (Pr, Nd, Sm), such as CuFeO<sub>2</sub>, PdCoO<sub>2</sub> and PtCoO<sub>2</sub> compounds [1–10]. Their structures [3] are achieved by forming 2-D layers of alternating A<sup>1+</sup> and BO<sub>6</sub> octahedra layers, stacked along the c-axis. A<sup>1+</sup> is a twofold linear coordination that connects to two O<sup>2-</sup>, resembling a dumbbell shape along the c-axis. BO<sub>6</sub>

octahedra were formed by sharing the [BO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> edges. The trivalent B<sup>3+</sup> cations occupied the middle of the octahedral block with six O<sup>-</sup> ions surrounding them.

Currently there are issues in recovering waste heat to electricity. Thermoelectric devices are of interest for use as a new source of energy. The thermoelectric effect is the conversion of a temperature gradient directly into electricity and vice versa [12]. The efficiency of a thermoelectric device depends on the properties of the material and can be expressed in notation of the dimensionless figure of merit,  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ , where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  and  $\kappa$  are the electrical and thermal conductivities, respectively and  $T$  is the absolute temperature. The optimum  $ZT$  is obtained from materials with large  $\sigma$  and  $S$  values and a small  $\kappa$  value. Pd-based (3d<sup>9</sup>) and Pt-based (4d<sup>9</sup>) delafossites (PdCoO<sub>2</sub>, PtCoO<sub>2</sub>) act as metallic conductors with a high conductivity, but have a low Seebeck coefficient [13,14]. Meanwhile, the behavior of Cu-based (3d<sup>10</sup>) and Ag-based (4d<sup>10</sup>) delafossites (CuFeO<sub>2</sub>, AgFeO<sub>2</sub>) display semiconducting properties with a high Seebeck coefficient [13,15]. Rogers et al. [13] have reported that the

\*Tel.: +66 2 326 4399 53x285/6; fax: +66 2 326 4413.  
E-mail addresses: chesta.ruttanapun@gmail.com, krchesta@kmitl.ac.th

electrical conductivity of Cu-based is mostly higher than that of Ag-based. This illustrates that Cu-based based delafossites are ideal for improving the performance of thermoelectric materials.

The charge transport properties of Cu-based delafossite compounds, which generally display p-type conductivity, are mainly controlled by the ratio of the mixed valencies of the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  ions in the Cu layer [16]. The conductivity of Cu-based delafossites can be improved by increasing the number of charge carriers via the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  ratio [16]. There are three doping approaches used to enhance the charge transport properties of Cu-based delafossites (1) insertion of extra oxygen atoms in center of the triangular Cu atoms in the Cu layer; (2) substitution of divalent cations at the B sites; and (3) substitution of the linear co-ordinates of the Ag, Pd or Pt cations at the Cu sites.

In the first approach, extra O atoms are doped into the structure by inserting them into the center of the triangle of Cu atoms in the Cu planes to produce oxygen off-stoichiometry ( $\delta$ ) in the structure [16,18]. The  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  ratio is directly governed by  $\delta$  according to chemical formula  $[\text{Cu}^{1+}]_{1-2\delta}[\text{Cu}^{2+}]_{2\delta}\text{BO}_{2+\delta}$  [16,18]. A large number of extra interstitial O atoms can be achieved with a large triangular area of Cu atoms, with enough containing trivalent  $\text{O}^{2-}$  anions [17]. The area of the triangle and the triangular crystallographic size of Cu-based are depended on the unit cell parameter,  $a$ -axis as a direct correlation to the size of the B cations [1,18,19]. The number of extra O atoms inserted was too large when the ionic radii of the  $\text{B}^{3+}$  ( $r_B$ ) cations was above 0.665 Å [18]. As a result, it was easier to insert O atoms in Cu layer of the  $\text{CuScO}_2$  ( $\text{Sc}^{3+} r_B=0.745$  Å),  $\text{CuYO}_2$  ( $\text{Y}^{3+} r_B=0.9$  Å) or  $\text{CuLaO}_2$  ( $\text{La}^{3+} r_B=1.032$  Å) compounds than it was to insert the  $\text{CuFeO}_2$  ( $\text{Fe}^{3+} r_B=0.645$  Å),  $\text{CuCrO}_2$  ( $\text{Cr}^{3+} r_B=0.615$  Å) or  $\text{CuAlO}_2$  ( $\text{Al}^{3+} r_B=0.535$  Å) compounds [1,17,18]. Thus, the Cu-based delafossites with large  $\text{B}^{3+}$  cations in  $\text{CuScO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$  and  $\text{CuLaO}_2$  compounds had a large electrical conductivity [1].

In the second approach, with substitution of divalent  $\text{M}^{2+}$  cations for the  $\text{B}^{3+}$  sites, the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  ratio was directly controlled the  $\text{M}^{2+}$  ions by doping the  $\text{B}^{3+}$  site stoichiometry ( $x$ ) according to the chemical formula:  $[\text{Cu}^{1+}]_{1-x}[\text{Cu}^{2+}]_x[\text{B}^{3+}]_{1-x}[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$  [1,16,18,19].  $\text{M}^{2+}$  is a commonly used acceptor for doping the  $\text{B}^{3+}$  sites, which consist of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$ . For the substituted atoms, the ionic radius of  $\text{M}^{2+}$  ( $r_M$ ) was close to the ionic radius of  $\text{B}^{3+}$  ( $r_B$ ).  $\text{Sn}^{2+}$  ( $r_M=0.56$  Å) was substituted for the  $\text{Fe}^{3+}$  sites in  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  [6] and  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r_M=0.72$  Å) was substituted for the  $\text{Cr}^{3+}$  sites in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [1].

In the final approach, which is a new method, with the substitution of the linear co-ordinates of the Ag, Pd or Pt for  $\text{Cu}^{1+}$  sites, the  $\text{N}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  ( $\text{N}=\text{Ag}$ , Pd or Pt) ratio added positive charge carriers, which were produced by the stoichiometry ( $x$ ) of the  $\text{N}^{2+}$  substitution according to the formula  $[\text{Cu}^{1+}]_{1-x}[\text{N}^{2+}]_x\text{B}^{3+}\text{O}_2$ . There are a few reports on the N cation substitution for Cu-based delafossites which include  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  [3],  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{RhO}_2$  [20],  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{CrO}_2$  [21] and  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{AlO}_2$  [22]. To the best of our knowledge, there are no reports on synthesizing  $\text{Pd}^{2+}$  substitution for the  $\text{Cu}^{1+}$  sites in  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  delafossite samples, or any investigations on the thermoelectric and electronic properties.

Herein, the thermoelectric and electronic properties of  $\text{Pd}^{2+}$  substituted for the  $\text{Cu}^{1+}$  sites in delafossite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples are investigated.  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  was prepared by a solid state reaction and was characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetric analysis (TGA). The thermoelectric properties were measured from the Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity measurements. The electronic properties were analyzed with a Jonker plot. The effects of  $\text{Pd}^{2+}$  substitution for the  $\text{Cu}^{1+}$  sites on the thermoelectric and electronic transport properties are reported.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials and methods

$\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples were prepared. Stoichiometric amounts of  $\text{CuO}$  (99.98%),  $\text{PdCl}_2$  (99%) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (99%) powders were ball milled in alcohol (95%) for 24 h. The milled powder was calcined in air at  $1050$  °C for 6 h before it was quenched, grinded and pressed into pellets, 12 mm in diameter and 2–3 mm in thickness. The pellets were sintered in an Al crucible at  $1050$  °C in air for 24 h and then rapidly quenched to room temperature.

The crystal phases were characterized by powder XRD using a PHILIPS X'Pert MPD diffractometer with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation over a 2 h period in the range  $10^\circ$ – $80^\circ$  increasing in  $0.02^\circ$  steps. The O content was analyzed under an air atmosphere using TGA with a Perkin Elmer TGA7 instrument. XPS was performed on an AXIS Ultra DLD instrument with an Al  $\text{K}\alpha$  (150 W) X-ray source and a photon energy of 1486.6 eV. The Seebeck coefficient and electrical resistivity were simultaneously measured on a  $2.5 \times 2.5 \times 20$  mm<sup>3</sup> sample bar using an ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoelectric measurement system, under a low pressure He atmosphere. The thermal conductivity was determined on a 12 mm diameter sample with 1.6 mm thick pellet using the ULVAC SINKU RIKO Inc. model: TC-7000 laser-flash method under a  $\text{N}_2$  atmosphere.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization

The XRD patterns for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples are shown in Fig. 1. The standard phase Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) file (01-075-2146) for  $\text{CuFeO}_2$  delafossite was inserted for referencing. The peaks were characteristic of the  $\text{CuFeO}_2$  delafossite phase, which was in agreement with previous reports [3], with an impurity phases of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  (JCPDS#25-0283) and  $\text{CuO}$  (JCPDS#89-5895). The prepared  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples formed a hexagonal delafossite structure with an  $R\bar{3}m$  space group [23]. The lattice parameters for  $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$  of the  $a$ -axis were 3.0390 Å, 3.0399 Å and 3.0389 Å, respectively and 17.1848 Å, 17.2394 Å and 17.2946 Å, respectively, for the  $c$ -axis, based on a hexagonal structure.

The lattice parameters for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  delafossite sample were 3.0351 Å and 17.1660 Å for the  $a$ -axis and the  $c$ -axis,

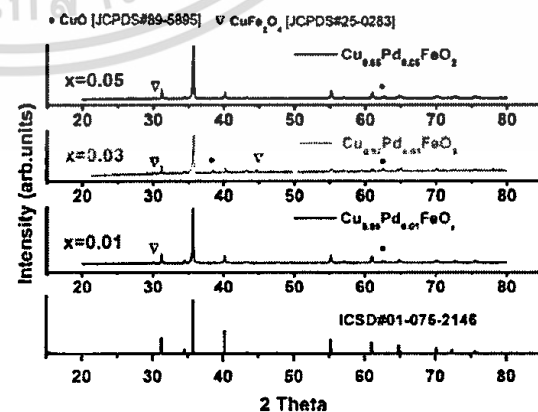


Fig. 1. XRD patterns of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples with impurity phases of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuO}$ .

respectively [23]. This showed that the *a*- and *c*-axes for all of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples were larger than that of the non-doped  $\text{CuFeO}_2$ . The *a*-axis of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples had a small change with an increasing *x* content; while the *c*-axis rapidly increased with an increasing *x* content. This result was effected by the partial substitution of  $\text{Pd}^{2+}$  ions that had a large radius ( $r_A=0.64 \text{ \AA}$ ) with  $\text{Cu}^{1+}$  ( $r_A=0.46 \text{ \AA}$ ) ions, which corresponded to Ref. [20]. If the  $\text{Pd}^{2+}$  ions were partially substituted for the  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_B=0.645 \text{ \AA}$ ) sites, the length of the *c*-axis structure remained unchanged. This confirmed that  $\text{Pd}^{2+}$  ions were substituted for the  $\text{Cu}^{2+}$  sites. The un-changed of *a*-axis length with an increasing *x* content is due to the non-substitution of Pd for  $\beta^{3+}$  site, which control the *a*-axis length of structure.

The p-type electronic transport properties of the  $\text{CuFeO}_2$  delafossite sample were controlled by hole charge carriers, which was related to the mixed valency  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  ratio. The mixed valency  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  ratio was directly affected by intercalating the O non-stoichiometry ( $\delta$ ) into the  $\text{CuFeO}_2$  structure according to the chemical formula:  $[\text{Cu}_{1-2\delta}^{1+}\text{Cu}_{2\delta}^{2+}]\text{Fe}^{3+}\text{O}_{2+\delta}$  [16,18]. The  $\delta$  of the excess O atoms in the structure was determined by the weight loss of the sample using TGA [24,25]. Fig. 2 shows the TGA analyses of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples with  $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ . The TGA results indicated that the total weight losses were  $\delta=5\%$ ,  $2.2\%$  and  $1.0\%$  for  $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ , respectively. In a previous study [3], the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample had  $\delta=0.9\%$ . This result verified that the number of intercalated O atoms inserted was small for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample because the ionic radii of the  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r_B=0.645 \text{ \AA}$ ) sites limited the amount of space for the Cu triangle below  $0.665 \text{ \AA}$  [18]. For the case where Pd was substituted for the Cu sites, the  $\delta$  values at  $x=0.01$  and  $0.03$  were larger than that of the non-doped  $\text{CuFeO}_2$ . As a result, Pd was substituted for  $\text{Pd}^{2+}$  ( $r_A=0.64 \text{ \AA}$ ) at the  $\text{Cu}^{1+}$  ( $r_A=0.46 \text{ \AA}$ ) sites, which contributed to the occurrence of the lattice dynamics to expand the area of the Cu triangle, allowing for an increase in the amount of O intercalated into the Cu plane. For the sample with  $x=0.05$ , the  $\delta$  value was close to the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  value, resulting from the large number of Pd atoms, which stopped the O atoms from interacting.

The XPS analysis was evaluated to verify the valence state and stable oxidation number for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples. The binding energies for Cu, Pd, Fe and O are shown in Fig. 3(a–d), respectively.

Fig. 3(a) illustrates that the XPS analysis for the binding energies of  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  were centered at  $933.8 \text{ eV}$ ,  $934.0 \text{ eV}$ ,  $933.9 \text{ eV}$  and  $933.8 \text{ eV}$  for the  $x=0, 0.01, 0.03$  and  $0.05$  samples, respectively. In the literature [26,27], the binding energies for the  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  states were  $932.8 \text{ eV}$  for the  $\text{Cu}^{1+}$  ion and  $934.4 \text{ eV}$  for the  $\text{Cu}^{2+}$  ion. These data revealed that the XPS results for the

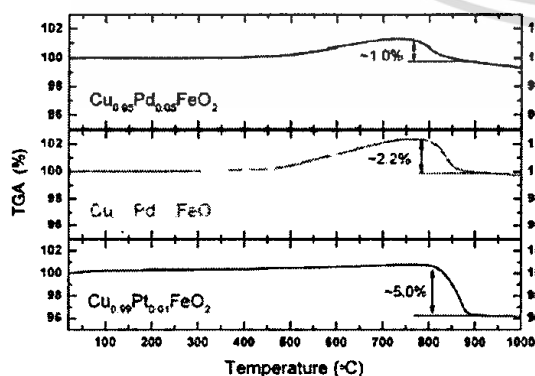


Fig. 2. TGA curves of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples.

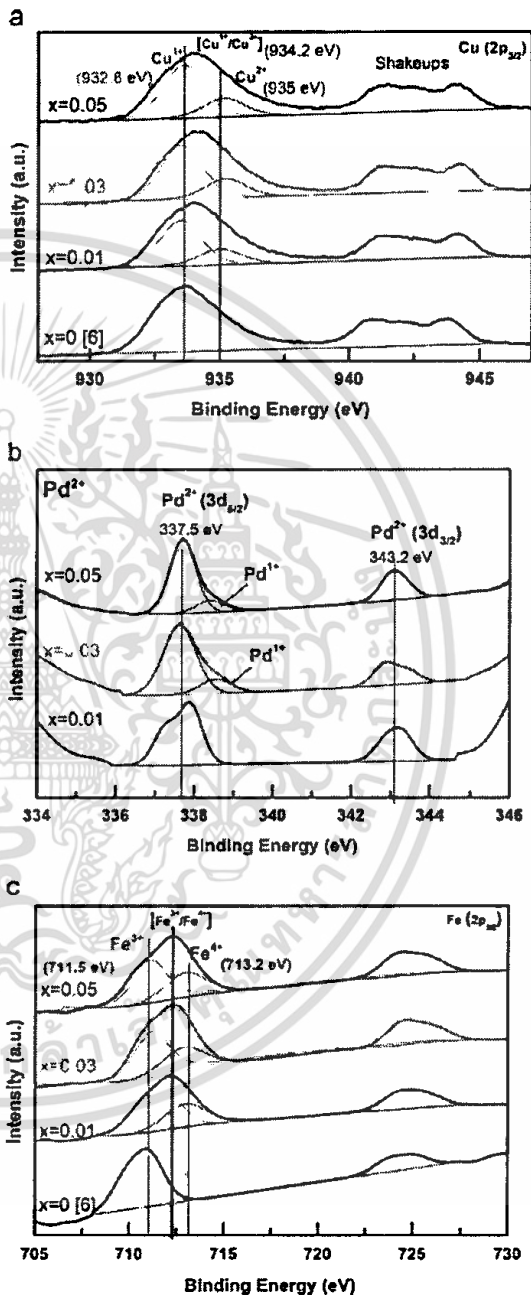


Fig. 3. X-ray photoelectron spectra of the (a)  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , (b)  $\text{Pd}3d_{5/2}$ ,  $\text{Pd}3d_{3/2}$ , (c)  $\text{Fe}2p_{3/2}$  and (d) O 1s of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples.

$\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples with  $x=0, 0.01, 0.03$  and  $0.05$  for the  $\text{Cu}(2p_{3/2})$  sample displayed a peak between the  $\text{Cu}^{1+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  positions. The results were affected by the mixed valence states of the  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  ions, which corresponds to the results reported in the literature [26,28]. The locations of the shakeup peaks verified that a  $\text{Cu}^{2+}$  state occurred. The percentage ratio of  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$

area was approximately 85.44/14.55, 82.87/16.69, and 83.5/16.49, respectively for  $x=0.01$ , 0.03 and 0.05. This confirmed that mixed valence  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  ions appeared in the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) compounds. The results were directly effect from the intercalation of the O non-stoichiometry.

Fig. 3(b) displays the peaks of the binding energies for the  $\text{Pd}^{2+}$  ion at 337.5 eV for the  $\text{Pd}(3d_{5/2})$  state and 343.2 eV for the  $\text{Pd}(3d_{3/2})$  state for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples. The standard single peaks for  $\text{Pd}^{1+}$  have been reported in the literature [29,30] at 339.0 eV for the  $3d_{5/2}$  state and 335.8 eV for the  $3d_{3/2}$  state. Reports on  $\text{Pd}^{2+}$  samples [29,30] had peaks centered at 337.1 for the  $3d_{5/2}$  state and 342.5 eV for the  $3d_{3/2}$  state. The results confirmed that the  $\text{Pd}^{2+}$  ions were in their oxidation state in all of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ). The  $\text{Pd}^{1+}$  ions were illustrated in curve of the  $\text{Pd}(3d_{5/2})$  state. Small area of the  $\text{Pd}^{1+}$  ion appeared in the sample of  $x=0.03$  and  $0.05$ . The percentage ratio of  $\text{Pd}^{1+}/\text{Pd}^{2+}$  area was approximately 17.60/82.39, and 15.21/84.72 for  $x=0.03$  and  $0.05$ , respectively. This gives evidence that  $\text{Pd}^{2+}$  was substituted for the Cu sites in the  $\text{CuFeO}_2$  delafossite samples. The chemical formula for the mixed valency  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$  was caused by the O non-stoichiometry ( $\delta$ ) and the mixed valency  $\text{Cu}^{1+}/\text{Pd}^{2+}$  was caused by the  $x$  content in the substituted Pd, which can be written as:  $[\text{Cu}]_{1-(2x+\delta)}^{1+}[\text{Cu}]_{2x}^{2+}[\text{Pd}]_x^{2+}[\text{Fe}]_2^{3+}\text{O}_{2+\delta}$

Fig. 3(c) shows the XPS results for the binding energies of the  $\text{Fe}(2p_{3/2})$  states for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample [6] and the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples. These results showed that the peak for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample was centered at 711.5 eV and the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) peaks were centered at 712 eV. Referring to the oxidation state in the literature [29], the binding energies for the  $\text{Fe}(2p_{3/2})$  state were 711.5 eV for the  $\text{Fe}^{3+}$  ions and 712 eV for the  $\text{Fe}^{4+}$  ions. This confirmed that the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample was stable for the  $\text{Fe}^{3+}$  state. For the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples, the results showed that the position of the binding energies were shifted from the position of the peak of the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  (as  $\text{Fe}^{3+}$  state) by 0.5 eV. The energy shift was affected by the existence of  $\text{Fe}^{4+}$  ions and corresponded to the reports by Kanarani et al. [31] and Kim et al. [32]. This confirmed that the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples displayed mixing of the valence states between the  $\text{Fe}^{3+}$  and the  $\text{Fe}^{4+}$  ions. The existence of  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  ratio which is weighted by percentage of area ratio was approximated 66.31/33.68 64.06/35.39, and 64.01/35.98 for the sample of  $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ , respectively. The mixed valence state  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  ions were affected by substituting Pd into the  $\text{CuFeO}_2$  samples. The complete chemical formula for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) delafossite samples with a combination of mixed valence  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  states can be written as  $[\text{Cu}]_{1-(2x+y)}^{1+}[\text{Cu}]_{2x}^{2+}[\text{Pd}]_x^{2+}[\text{Fe}]_y^{3+}[\text{Fe}]_{2-y}^{4+}\text{O}_{2-\delta}$  where  $y$  is the stoichiometry of the  $\text{Fe}^{4+}$  ions.

Fig. 3(d) shows the binding energies of the O atoms (1s) in a non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample [6] and  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples. The O 1s exhibited two peak components: a first peak at 529.8 eV and a second peak at 531.6 eV. This revealed that all of the compounds contained two species of oxygen: lattice oxygen  $\text{O}_L$  (529.8 eV) and non-lattice oxygen  $\text{O}_N$  (531.6 eV), which correspond with Ref. [29]. The  $\text{O}_N$  was associated with the intercalation oxygen, which was inserted in the spaces in the Cu-triangle plane and was related with the  $\delta$  parameter in the TGA results.

### 3.2. Thermoelectric and electronic properties

Fig. 4 shows the Seebeck coefficient ( $S$ ) values for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples and the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample as a function of temperature, which were in agreement

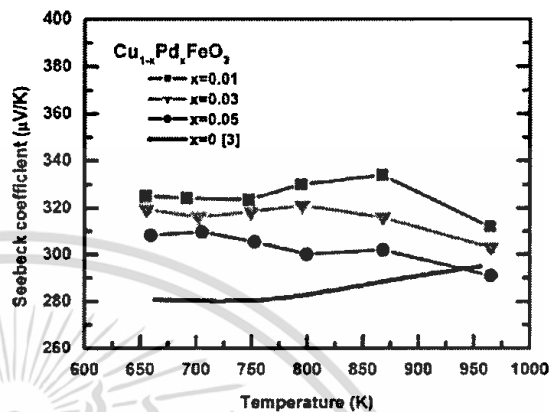


Fig. 4. Seebeck coefficient as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples.

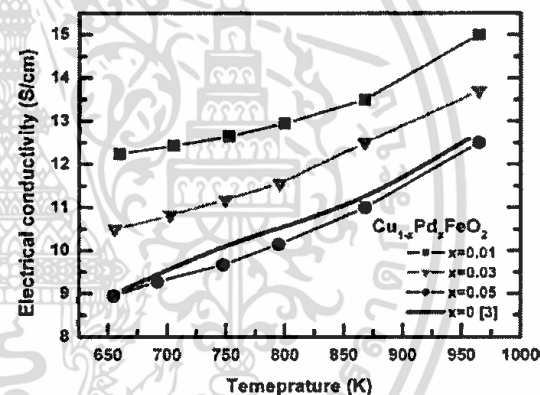


Fig. 5. Electrical conductivity as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples.

with previous results [6]. Positive  $S$  values were recorded for all of the results, indicating  $p$ -type behavior, with the conductivity predominantly arising from positive (hole) charge carriers. This confirmed that the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) delafossite samples were  $p$ -type conducting oxides and  $p$ -type thermoelectric materials. The  $S$  values for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples were higher than that of non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample for temperatures  $< 900$  K. The trend of the  $S$  values for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples decreased with both an increasing temperature and an increasing  $x$  content of Pd, while the behavior of  $S$  values weakly changed with the impurity of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuO}$ . This implied that the Pd substitution play important role to exhibit the  $S$  value for  $\text{CuFeO}_2$ . The  $S$  line for the  $x=0.01$  sample remained above the value for the other samples. The maximum  $S$  value was 335  $\mu\text{V}/\text{K}$  for  $x=0.01$  at 870 K.

The electrical conductivity ( $\sigma$ ) values are shown in Fig. 5 as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples and the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample that was obtained from a previous study [3]. For all samples, the trend of the  $\sigma$  increased with increasing temperature, but decreased with increasing  $x$  content. The behavior of  $\sigma$  values tiny varied with the impurity of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{CuO}$ . The  $\sigma$  values for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$  and  $0.03$ ) samples were higher than that of non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample. The  $\sigma$  value for the  $x=0.05$  sample was close to

the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  value [3]. The  $\sigma$  results for the  $x=0.01$  samples displayed a maximum value of 12.5–15 S/cm for all temperatures used.

According to the approach used by Shibasaki et al. [20], the charge carrier transport for  $\sigma$  and  $S$  can be described by the model as:

$$\sigma = \sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{FeO}_6}$$

$$S = \frac{\sigma_{\text{Cu}} S_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{FeO}_6} S_{\text{FeO}_6}}{\sigma} \quad (1)$$

where  $\sigma_{\text{Cu}}$  and  $S_{\text{Cu}}$  are the electrical conductivity and the Seebeck coefficient for the Cu layer, where the charge carriers were either  $\text{Cu}^{2+}$  cations (effected by the O non-stoichiometry ( $\delta$ )) and  $\text{Pd}^{2+}$  cations (effected by the  $x$  content of Pd), where  $[\text{Cu}]_{\pm(2\delta-x)}$ ,  $[\text{Cu}]_{\pm 2}^{\pm} \text{Pd}^{2+} [\text{Fe}^{3+} \text{O}_{2+\delta}]$ ,  $\sigma_{\text{FeO}_6}$  and  $S_{\text{FeO}_6}$  represent the electrical and Seebeck coefficient for the octahedral  $\text{FeO}_6$  layer according to  $[\text{Cu}] [\text{Fe}^{3+} \text{Fe}^{4+}] \text{O}_2$ ,  $\sigma_{\text{FeO}_6}$  is the contribution of the charge carriers (that were  $\text{Fe}^{4+}$  ions), and  $S_{\text{FeO}_6}$  is the contribution of the mixed valent  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  ions.

According to the XPS results, the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples displayed mixing  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)/\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  states for the transition-metal  $\text{FeO}_6$  in octahedral oxygen co-ordinations. This effect contributed to the occurrence of a strong correlation between the orbital and spin degeneracy for the charge carriers between the  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  and  $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  ions [33]. The transition octahedral oxide ( $\text{FeO}_6$ ) was supported, even though the crystals had filled their  $3d$  energy into two states containing 3 levels for the  $t_{2g}$  and 2 levels for the  $e_g$  as reported by Kim et al. [32]. Tanaka et al. [30] reported a  $\text{CuFeO}_2$  with a  $\text{Fe}^{3+}$  peak at 711.5 eV for  $2p_{3/2}$ , displaying the configuration of the  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  ions in a high spin state. Thus, the mixed valence  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)/\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  states in the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples were present a configuration in the high spin state. The  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  ions displayed a spin configuration that occupied 3 for the  $t_{2g}$  and 2 for the  $e_g$  as total spin in  $5/2$  and the  $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  ions exhibited a spin configuration that occupied 3 for the  $t_{2g}$  and 1 for the  $e_g$  with as total spin in 2. According to Koshiba et al. [33] reported, an equation for the maximum limit of  $S_{\text{FeO}_6}$ , which is  $S$  for  $\text{FeO}_6$  octahedra layers, at high temperatures for the above system is described by the extending Heikes relation:

$$S_{\text{FeO}_6} = - \left[ \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{g^{3+}}{g^{4+}} \right) + \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{p_y}{1-p_y} \right) \right] \quad (2)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $e$  is the electronic charge,  $g^{3+}$  and  $g^{4+}$  are the spin and orbital degeneracy for the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  states, respectively,  $p_y$  is the ratio between the number of carriers and the available sites for the  $\text{Fe}^{4+}$  ions, the minus sign indicated that this was p-type. The  $g^{3+}$  and  $g^{4+}$  values for the  $\text{CuPd} [\text{Fe}^{3+}]_{1-2y} [\text{Fe}^{4+}]_y \text{O}_2$  samples were obtained using  $g^{3+} = [\Gamma_{\text{spin}}^{\text{orbital}} \Gamma_{\text{spin}}]^{3+}$  and  $g^{4+} = [\Gamma_{\text{orbital}} \Gamma_{\text{spin}}]^{4+}$  for the  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  and  $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  ions, respectively, where  $\Gamma_{\text{spin}}$  is  $(2S+1)$ ,  $\Gamma_{\text{orbital}}$  is  $(2L+1)$ ,  $S_T$  is the total spin [summation of all of the spin quantum number] and  $L$  is the total number of orbitals [summation of all of the orbital quantum numbers]. The  $g^{3+}$  for  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$  and  $g^{4+}$  for  $\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  were 6 and 10, respectively, according to Nozaki et al. [34]. The first term in Eq. (2) is related with the effect of a strong correlation between the orbital and spin degeneracies of the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  ions and the second term in Eq. (2) is related with the density of charge carriers in the  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  ions. For the mixed valence  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)/\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  states in the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples, the value of the first term in Eq. (2) for  $S_{\text{FeO}_6}$  was 44.017  $\mu\text{V}/\text{K}$  for all samples. The second term in Eq. (2) pointed out that the  $S_{\text{FeO}_6}$  decreased with an increasing ratio of charge carrier density via the  $p_y$  value.

For the Cu layers,  $S_{\text{Cu}}$  is described by the Heikes formula

$$S_{\text{Cu}} = - \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{p_x}{1-p_x} \right) \quad (3)$$

where  $p_x$  is the ratio between the number of carriers and the available sites in Cu layer contributing by the  $\text{Cu}^{2+}$  charge carriers (effected by the O non-stoichiometry ( $\delta$ )) and the  $\text{Pd}^{2+}$  charge carriers (effected by the  $x$  content of Pd). The Eq. (3) implied that the  $S_{\text{Cu}}$  decreased with an increasing ratio of charge carrier density via the  $p_x$  value.

The experimental results for  $S$ , shown in Fig. 4, can be described as: when the  $S$  value for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples was larger than that of the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  it was affected by the first term in Eq. (2), which is effect by the mixed valence  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)/\text{Fe}^{4+}(3d^4)$  states in  $\text{FeO}_6$  octahedra layers. In addition, from the experimental results, the  $S$  values for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples decreased with an increasing  $x$  content, which affected the result of second term in Eq. (2) and the result of Eq. (3). Thus, to obtain the large  $S$  value for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples, the mixed valence  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  ions mostly occurred when there was a small amount of Pd substitution in the sample.

For the p-type carriers,  $\sigma$  is related by the equation:  $\sigma = pe\mu$ , where  $p$  is the positive charge density,  $e$  is the electronic charge,  $\mu$  is the carrier mobility. The experimental results for  $\sigma$ , shown in Fig. 5, the  $\sigma$  value for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples decreased with an increasing  $x$  content as corresponding to the TGA results as the total weight losses decreasing with an increasing  $x$  content. Obviously, the  $\sigma$  line for the  $x=0.05$  sample was close to the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  line, and the  $\delta$  value for the  $x=0.05$  sample was close to the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  value. The maximum  $\sigma$  value was the  $x=0.05$  sample, and the maximum  $\delta$  value was the  $x=0.05$  sample. These results implied that the major effect of electrical conductivity of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples was controlled by  $\sigma_{\text{Cu}}$ , which is the electrical conductivity for the Cu layers, with main charge carrier part of the  $\text{Cu}^{2+}$  ions from the O non-stoichiometry ( $\delta$ ). This result pointed out that the number of charge carrier from  $\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{4+}$  ions is smaller than that the number of charge carrier from  $\text{Cu}^{2+}$  ions affecting by the O intercalated. Totally, the charge carriers in Cu layers, which are contribution by the combination of  $\text{Cu}^{2+}$  ions and  $\text{Pd}^{2+}$  ions, decreased with an increasing  $x$  content, while the charge carriers in  $\text{FeO}_6$  octahedra layers, which is contribution by  $\text{Fe}^{4+}$  ions, increased with an increasing  $x$  content. For the cast of the  $S$ , the value of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples increased with an increasing  $x$  content. This implied that the  $S$  value of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  delafossite is major controlled by behavior in  $\text{FeO}_6$  octahedra layers.

To apply the regime of the density of states (DOS), the relation between the Seebeck coefficient and the electrical conductivity were used to indicate the criteria of a non-degenerate DOS (as parabolic conduction and valence bands) of the semiconductor, called the Jonker relation [35]. The Jonker equation for a p-type semiconductor is given by

$$S = - \frac{k_B}{e} \ln \sigma + \frac{k_B}{e} \ln \sigma_0 \quad (4)$$

where  $\sigma_0 = N_v e \mu \exp(A)$ ;  $N_v$  is the valence band DOS and  $A$  is a transport constant ( $0 \leq A \leq 4$ ). The Jonker curve is a plot of  $S$  versus  $\ln \sigma$ ; where  $\ln \sigma_0$  is where the curve intercepts the  $S$  axis at the zero value of  $\ln \sigma$ . Eq. (4) was derived by the relation between the equation of electrical conductivity for non-degenerate p-type semiconductor:  $\sigma = pe\mu$ , which is based on a simple two-band model of parabolic valence and conduction bands, and the Seebeck coefficient:  $S = [(k/e) \chi \ln(N_v/p) - A]$ , where  $k/e$  has the standard value of 86.17  $\mu\text{V}/\text{K}$ . The value of the slope, which was  $-k_B/e$  ( $= -86.15 \mu\text{V}/\text{K}$ ), indicated the regime of the non-degenerate DOS for the semiconductor. The Jonker plots for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$

(0.01, 0.03 and 0.05) samples are shown in Fig. 6. The results showed that the slopes for  $x=0.01$ , 0.03 and 0.05 were  $-163.69$ ,  $-107.74$  and  $-80.17 \mu\text{V/K}$ , respectively. The slope for  $x=0.01$  was far from the Jonker line, while the slope for  $x=0.05$  was close to the Jonker line. This implied that the small amount of Pd substituted into the samples affected the non-degenerate DOS of the semiconductor more than that with a high amount of Pd substituted.

The thermal conductivity ( $\kappa$ ) was measured using a laser flash technique given that  $\kappa = dC_p \rho$  [36], where  $d$ ,  $C_p$  and  $\rho$  are the sample density, the heat capacity and the thermal diffusivity, respectively. The ratios of the bulk density in the sample, to the theoretical density of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples were 93.65%, 94.37% and 92.74% for  $x=0.01$ , 0.03 and 0.05, respectively.

The total  $\kappa$  value was obtained using  $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$  [36], where  $\kappa_e$  is the thermal conductivity of the electronic contribution and  $\kappa_l$  is the thermal conductivity of the phonons. The  $\kappa$  values for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  [3] and the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples were computed by combining the  $\kappa_e$  values, as shown in Fig. 7(a) and  $\kappa_l$ , as shown in Fig. 7(b). The results showed that the  $\kappa$  values of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples were lower than that of the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample [3] over the entire measurement temperature range. The value of  $\kappa$  was reduced as the  $x$  content was increased. The minimum  $\kappa$  value of  $1.4 \text{ W/m K}$  occurred in the  $x=0.05$  sample. The  $\kappa$  value was lower than the minimum value of the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample [3] by approximately three times. This implied that when Pd was substituted for the Cu sites, the value of the thermal conductivity was reduced.

$\kappa_e$  is related to the Wiedemann–Franz law [36],  $\kappa_e = L_0 T \sigma$ , where  $L_0$  is the Lorenz factor ( $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ),  $T$  is the absolute temperature and  $\sigma$  is the electrical conductivity. The results for  $\kappa_e$  in the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  [3] and the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples are shown in Fig. 7(a). The results showed that the  $\kappa_e$  for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples were below  $0.04 \text{ W/m K}$  in the range of temperatures displayed. This implied that the major mechanism for controlling the total  $\kappa$  in the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples was contributed to by phonons.

The  $\kappa_l$  was dominated by phonon–phonon scattering at high temperatures above the Debye temperature and can be expressed by Keyes's equation [37,38] as follows:

$$\kappa_l = B \left( \frac{T^{3/2} \rho^{2/3}}{M^{1/3}} \right) \frac{1}{T} \quad (5)$$

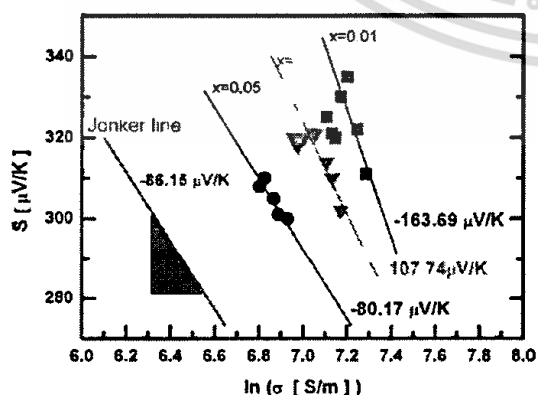


Fig. 8. Jonker plot as relation between the Seebeck coefficient and electrical conductivity for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples.

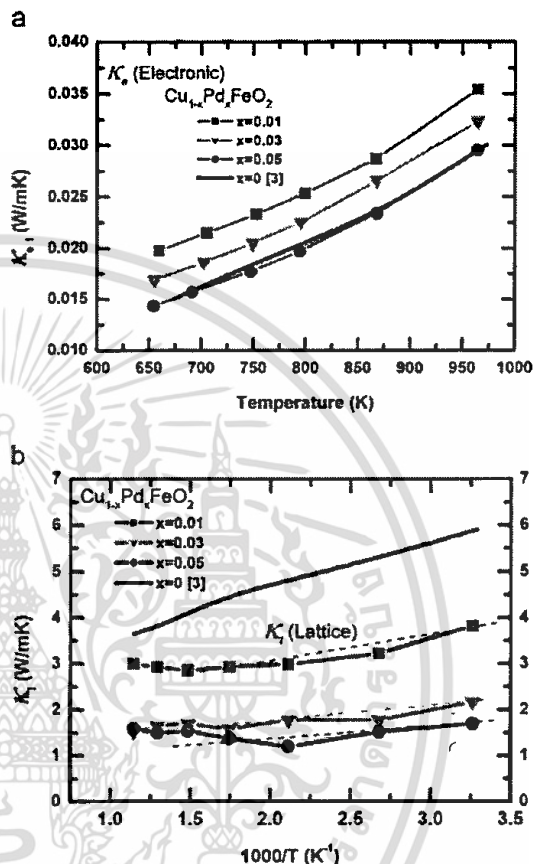


Fig. 7. (a) Electronic and (b) lattice thermal conductivities as a function of temperature/inverse temperature for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples.

where  $B$  is the proportionality constant,  $T_m$  is the melting temperature,  $M$  is the average atomic mass,  $\rho$  is the density of the material and  $T$  is the operation temperature.  $B = R^{3/2} / (3\gamma^2 \epsilon^3 N_0^{1/3})$ , where  $\gamma$  is the Grüneisen constant,  $\epsilon$  is the fractional amplitude of the inter-atomic thermal vibrations,  $R$  is the ideal gas constant and  $N_0$  is Avogadro's number. Keyes's formula implies that the effect of  $\kappa_l$  is proportional to the inverse of the temperature. Fig. 7(b) shows the  $\kappa_l$  for the samples as a function of the inverse of the temperature. The curves for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  [3] and  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples were almost linear against the inversion temperature. This implies that the major mechanism of the lattice thermal conductivity for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  compounds was affected by the phonon–phonon scattering. In addition, Keyes's relation implies that a low  $\kappa_l$  value was achieved for large molecular masses. Pd atoms, which are large (atomic mass = 106.42 u), were substituted for the Cu (atomic mass = 63.546 u) sites, resulting in a reduction in the thermal conductivity.

The dimensionless figure of merit ( $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ ) [36] is shown in Fig. 8 as a function of the temperature for the non-doped  $\text{CuFeO}_2$  [3] and  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) samples. The results showed that the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01$ , 0.03 and 0.05) content was higher than that of non-doped  $\text{CuFeO}_2$  sample [3]. This implied that when Pd was substituted for the Cu sites in the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples and the  $ZT$  value was enhanced. The  $ZT$

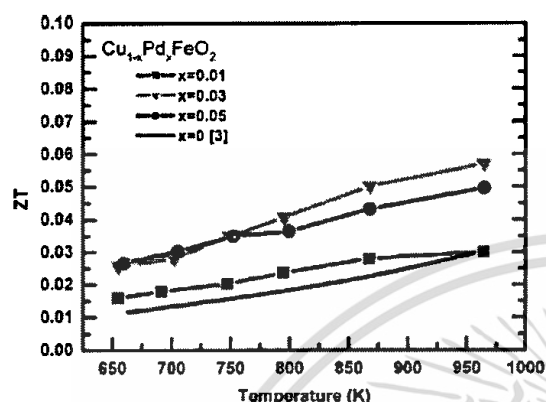


Fig. 8. ZT as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) samples.

value was high at high temperatures for  $x=0.03$ . The maximum ZT value in this work was 0.055 at 950 K for  $x=0.03$ . In summary, the optimum ZT value occurred at high temperatures for a Pd content of  $x=0.03$ .

#### 4. Conclusions

$\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x=0.01, 0.03$  and  $0.05$ ) delafossite compounds were prepared by solid state reactions to investigate the effect of substituting  $\text{Pd}^{2+}$  at the Cu sites on the thermoelectric and electronic properties. The XRD results confirmed that the prepared  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  samples formed hexagonal delafossite structures with  $R\bar{3}-m$  symmetry. The lattice parameter size and XPS results revealed that  $\text{Pd}^{2+}$  had been substituted at the Cu sites. Substituting Pd affected the insertion of extra oxygen atoms into the Cu layer, shown by the TGA results. XPS showed the occurrence of mixed  $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{1+}/\text{Pd}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  ions. The Seebeck coefficient and electrical conductivity increased for Pd contents of  $x=0.01$  and  $0.03$ . A high ZT value of 0.055 was obtained for a Pd content of 0.03 at 950 K. A low thermal conductivity resulted from the large atomic mass of the Pd. The Jonker plot indicated that  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  was a semiconductor with a degenerate density of states. It is concluded that  $\text{Pd}^{2+}$  was substituted for the  $\text{Cu}^{1+}$  sites, which played an important role in influencing the thermoelectric and electronic transport properties of the  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  delafossite samples.

#### Acknowledgment

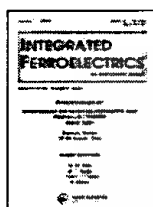
Financial support was provided by a Grant from the KMITL Research Fund, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,

Ministry of Education, Thailand. The contribution of anonymous reviewers is also acknowledged for providing valuable feedback and suggestions to improve the article.

#### References

- [1] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [2] T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 144403-1–144403-5.
- [3] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Vanghaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, J. *Alloys Compd.* 509 (2011) 4588–4594.
- [4] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, *J. Nat.* 389 (1997) 839–842.
- [5] C. Ruttanapun, W. Prachamon, A. Wichainchai, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 166–170.
- [6] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thonglam, S. Kongtaweekert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 023103.
- [7] C. Ruttanapun, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 113108.
- [8] S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, *Sens. Actuators B* 143 (2009) 119–123.
- [9] M. Yu, C. Nati, Z. Ji, Y. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 1074–1078.
- [10] S. Santra, N.S. Das, K.K. Chattopadhyay, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 2669–2677.
- [11] L. Lu, J. Wang, X. Zhu, X. Gao, H. Li, *J. Power Sources* 196 (2011) 7025–7029.
- [12] D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC, Boca Raton, 1995.
- [13] D.B. Rogers, R.D. Shannon, C.T. Prewitt, J.L. Gilson, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 723.
- [14] M. Hasegawa, I. Inagawa, M. Tanaka, I. Shiratori, H. Takei, *Solid State Commun.* 121 (2002) 203–205.
- [15] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 5226–5229.
- [16] M. Lalanne, P. Demont, A. Barnabe, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 185401.
- [17] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* 32 (1976) 751–767.
- [18] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Taihades, *Solid State Ion.* 177 (2006) 607–612.
- [19] D.O. Scalap, G.W. Watson, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3655.
- [20] S. Shibusaki, W. Kobayashi, I. Terasaki, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 235110.
- [21] T. Okuda, T. Kishimoto, K. Uro, T. Hokazono, Y. Onose, Y. Tokura, R. Kajimoto, M. Matsuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* 78 (2009) 13604.
- [22] S. Yanagita, N. Nong, J. Xu, N. Pryds, *Materials* 3 (2010) 318–328.
- [23] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 719.
- [24] B. Bellal, S. Saadi, N. Koriche, A. Bouguetta, M. Trari, *J. Phys. Chem. Solid* 70 (2009) 1132–1135.
- [25] H. Muguerra, C. Collin, M. Arne, M. Julien, P. Strobel, *J. Solid Chem.* 181 (2008) 2883–2888.
- [26] J.F. Fernández, P. Leret, J.J. Romero, J. De Frutos, M.A. De La Rubia, M.S. Martín-González, J.L. Costa-Krämer, J.L.G. Fierro, A. Quesada, M.A. García, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2311–2318.
- [27] V.R. Galakhov, A.I. Poteryaev, E.Z. Kurmaev, V.I. Anisimov, M. St. Bartkowsk, Z.W. Neumann, B.M. Lu, Klein, T.-R. Zhao, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 4584–4591.
- [28] C.C. Chusuei, M.A. Brookshier, D. W. Goodman, *Langmuir* 15 (1999) 2806–2808.
- [29] M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, H. Takei, *Physica B (Condens. Matter)* 245 (1998) 157–163.
- [30] R.J. Baird, G.W. Graham, W.H. Weber, *Oxid. Met.* 29 (1988) 435–443.
- [31] H. Kanatani, H. Kume, T. Matsui, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07D907.
- [32] D.H. Kim, L. Bei, P. Jiang, G.F. Donne, C.A. Ross, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 014416.
- [33] W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maeckawa, *Phys. Rev. B* 62 (2000) 6869–6872.
- [34] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, *J. Chem. Eng. Jpn.* 40 (2007) 1205–1209.
- [35] Q. Zhu, E.M. Hopper, B.J. Ingram, T.O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 187–193.
- [36] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goktsmind, *Thermoelectric Basic Principles and new Materials Developments*, Springer, Germany, 2011.
- [37] R.W. Keyes, *J. Phys. Rev.* 115 (1959) 564–567.
- [38] J.R. Soosman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 8616–8639.

[4] Chesta Ruttanapun, Anek Charoenphakdee, Mudtorlep Nisoa, Pennapa Muthitamongkol, Chanchana Thanachayanont & Santi Maensiri, "Effect of Strong Correlation of Mg<sup>2+</sup>-doped into Cr<sup>3+</sup> Sites of CuCrO<sub>2</sub> on Thermoelectric Properties", *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, Volume 165, Issue 1, 2015, pages 45-52.



Integrated Ferroelectrics  
An International Journal




ISSN: 1058-4587 (Print) 1607-8489 (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/ginf20>

## Effect of Strong Correlation of Mg<sup>2+</sup>-doped into Cr<sup>3+</sup> Sites of CuCrO<sub>2</sub> on Thermoelectric Properties

Chesta Ruttanapun, Anek Charoenphakdee, Mudtorlep Nisoa, Pennapa Muthitamongkol, Chanchana Thanachayanont & Santi Maensiri

To cite this article: Chesta Ruttanapun, Anek Charoenphakdee, Mudtorlep Nisoa, Pennapa Muthitamongkol, Chanchana Thanachayanont & Santi Maensiri (2015) Effect of Strong Correlation of Mg<sup>2+</sup>-doped into Cr<sup>3+</sup> Sites of CuCrO<sub>2</sub> on Thermoelectric Properties, *Integrated Ferroelectrics*, 165:1, 45-52, DOI: [10.1080/10584587.2015.1062679](https://doi.org/10.1080/10584587.2015.1062679)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2015.1062679>

 Published online: 22 Oct 2015.

 Submit your article to this journal 

 Article views: 2

 View related articles 

 View Crossmark data 

Full Terms & Conditions of access and use can be found at  
<http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?journalCode=ginf20>

Download by: [Gazi University]

Date: 26 October 2015, At: 23:18

## Effect of Strong Correlation of Mg<sup>2+</sup>-doped into Cr<sup>3+</sup> Sites of CuCrO<sub>2</sub> on Thermoelectric Properties

CHESTA RUTTANAPUN,<sup>1,\*</sup> ANEK CHAROENPHAKDEE,<sup>2</sup>  
 MUDTORLEP NISOA,<sup>3</sup> PENNAPA MUTHITAMONGKOL,<sup>4</sup>  
 CHANCHANA THANACHAYANONT,<sup>4</sup>  
 AND SANTI MAENSIRI<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup>Thermoelectrics and Nano Technology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Asian Highway, Huntra Phranakhon Si Ayutthaya 13000, Thailand

<sup>3</sup>Plasma Technology for Agricultural Applications Research Laboratory, School of Science, Walailak University Thaiburi, Thasala District Nakhonsithammarat 80161, Thailand

<sup>4</sup>National Metal and Materials Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand

<sup>5</sup>School of Physics, Institute of Science, Suranaree University, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

*This study aims to investigate the strong correlation effect of spin and charge carriers for the Mg<sup>2+</sup>-substituted into Cr<sup>3+</sup> sites of CuCrO<sub>2</sub> delafossite on thermoelectric properties. The CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample was synthesized by a solid state reaction. The starting powder CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO were ball milled with poly vinyl alcohol solution for 24 h. The ball milled powder was pressed and sintered in air atmosphere at temperature 1050 C for 6 h. The crystal structure was characterized by XRD, TGA, XPS and the thermoelectric properties were measured at high temperature. The XRD displayed peaks of the pure phase CuCrO<sub>2</sub> structure as hexagonal delafossite-type structure space group: R $\bar{3}m$ . The Seebeck coefficient of the samples displayed positive sign as p-type (hole) conductor. The XPS results displayed Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>1+</sup>, Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ion states. The Mg<sup>2+</sup> induced mixed-valance Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> states resulting in enhanced Seebeck coefficient due to a strong correlation of the spin-entropy. The experimental results of Seebeck value were close to calculated results by the extended Heikes formula confirming of the strong correlation effect. In addition, the Mg-doped CuCrO<sub>2</sub> resulted in increased electrical conductivity and reduced thermal conductivity with increasing temperature. These indicate that the Mg<sup>2+</sup>-substituted for Cr<sup>3+</sup> of CuCrO<sub>2</sub> delafossite enhance the thermoelectric properties.*

**Keywords** Thermoelectric properties; CuCrO<sub>2</sub>; mixed-valance Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> state; Mg<sup>2+</sup>-substituted

Received December 22, 2014; in final form May 22, 2015.

\*Corresponding author. E-mail: krchesta@kmitl.ac.th; chesta.ruttanapun@gmail.com;

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at [www.tandfonline.com/ginf](http://www.tandfonline.com/ginf).

## 1. Introduction

The thermoelectric materials performance [1-4] is dependent on a dimensionless Figure of Merit,  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ , where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity and  $\kappa$  is the thermal conductivity, and  $T$  is the absolute temperature respectively. The large  $ZT$  occurs in materials containing two large values of  $\sigma$  and  $S$ , and a small value of  $\kappa$ . Koshihara et al. [5] have predicted upper limit of Seebeck coefficient for the  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  compound, i.e.  $150 \mu\text{V/K}$  at the high temperature by using the approach of electron strong correlation. The  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  crystal structure is composed of the Na and the  $\text{CoO}_6$  octahedral layer alternate stacking along the  $c$ -axis. The important role to control for enhancing of the Seebeck value of the  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  is the mixed valence state of the  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  ion state in  $\text{CoO}_6$  octahedral layer. In addition,  $\text{CuCrO}_2$  delafossite crystal structure is similar to  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ . The  $\text{CuCrO}_2$  compound [6] is described by the  $\text{Cu}^+$  layer and the  $\text{CrO}_6$  octahedral layer. The  $\text{Cr}^+$  ions are linearly bonded with 2  $\text{O}^{2-}$  ions with a dumbbell-shape. The  $\text{CrO}_6$  octahedra are formed by sharing of the  $[\text{CrO}_2]^-$  edges. There are experimental reports that the Seebeck value of the  $\text{CuCrO}_2$  compound can be increased by substitution of  $\text{Mg}^{2+}$  for  $\text{Cr}^{3+}$  site.

Our previous work [7] has described behavior of Seebeck value of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite by substitution of  $\text{Sn}^{2+}$  for the  $\text{Fe}^{3+}$  sites into the  $\text{CuFeO}_2$  compound by using approaching of the electron strong correlation of the mixed valence state of the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$  ions state in  $\text{FeO}_6$  octahedral.

Therefore, this work is aimed to describe the enhancing of thermoelectric properties of the  $p$ -typed  $\text{CuCrO}_2$  delafossite by  $\text{Mg}^{2+}$  substitution for the  $\text{Cr}^{3+}$  sites with approach of the strong correlation of electron of the mixed valence state in the compound. The  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  was prepared by the solid state reaction. The XRD, TGA, the XPS, thermoelectric properties were characterized and discussed.

## 2. Experimental Details

Sample of  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  was prepared by a solid-state reaction method. Starting powders of  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MgO}$  were mixed and ground in an agate mortar. Then, a homogeneous powder was cold pressed into pellets having diameters of 12 mm and thicknesses of 2-3 mm. Next, the pellets were sintered in furnace at  $1050^\circ\text{C}$  under air atmosphere for 24 h, and were rapidly quenched to room temperature. The pure phase of the  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  samples was characterized by the XRD of PHILIPS model; X'Pert MPD using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation with  $2\theta = 10^\circ$  to  $80^\circ$  with 0.02 steps. The oxygen content was analyzed by using TGA by the Perkin Elmer TGA7 under  $\text{N}_2$  atmosphere. The XPS was performed on AXIS Ultra DLD with  $\text{Al K}\alpha$  (150 W) X-ray source with photon energy 1486.6 eV. The Seebeck coefficient was simultaneously measured on the sample bar using the ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoelectric property measurement system under a low-pressure helium atmosphere. The thermal conductivity was measured by using the ULVAC SINKU RIKO TC-7000 laser-flash method on pellets of 12 mm diameter with thickness of 1.6 mm.

## 3. Results and Discussion

The XRD patterns of the  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  sample are shown in Fig. 1. The standard phase for the  $\text{CuCrO}_2$  delafossite from the Inorganic PDF#00-039-0247 is added for the reference. The XRD peaks display all peaks corresponding to the referent peaks of the  $\text{CuCrO}_2$  reference [8]. This confirmed that the prepared  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  formed a delafossite structure as an  $R\bar{3}m$  space group.

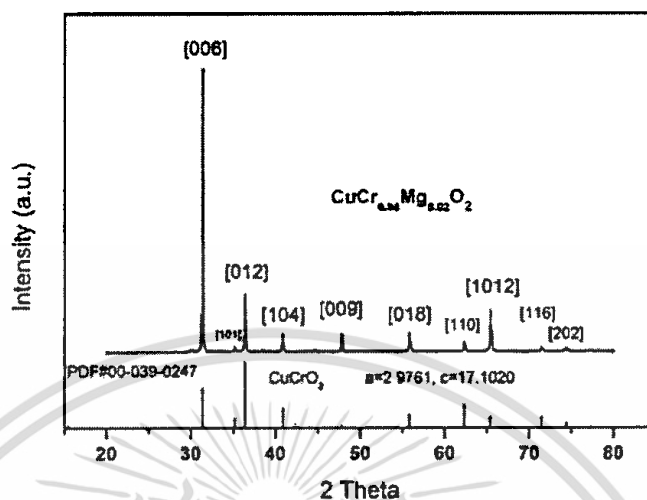


Figure 1. XRD patterns for the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample, with data from the PDF file (00-039-0247) for  $CuCrO_2$  delafossite inserted.

Fig. 2 shows thermogravimetric analysis (TGA) weight loss of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample. The weight loss of TGA line was determined from finding of the content of excess oxygen insertion at central of Cu triangles layers of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  structure. The results show that the total weight loss of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_{2+\delta}$  is 0.5% as assuming chemical formula  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_{2+\delta}$  ( $\delta = 0.5$ ). In the report [9], the total weight loss for  $CuCrO_2$  is close to zero% resulting from ionic radii of  $Cr^{3+}$  (0.615 Å) which is relating to the area of  $Cu^{1+}$  triangular as smaller the critical ionic radii (0.665 Å) for oxygen insertion. The 0.5% weight loss of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  is affected from the large Mg (ionic radii 0.72 Å) substitution for Cr (ionic radii 0.615 Å) sites contributing to large than the critical ionic radii for oxygen insertion.

The XPS spectra of Cu, Cr, and Mg for  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  are shown in Fig. 3. The binding energy of XPS spectra were used to determine the oxidation number of

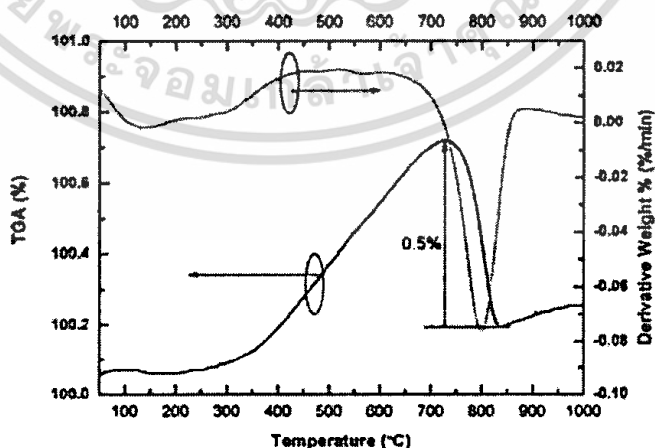


Figure 2. The TGA and DTA curve of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample.

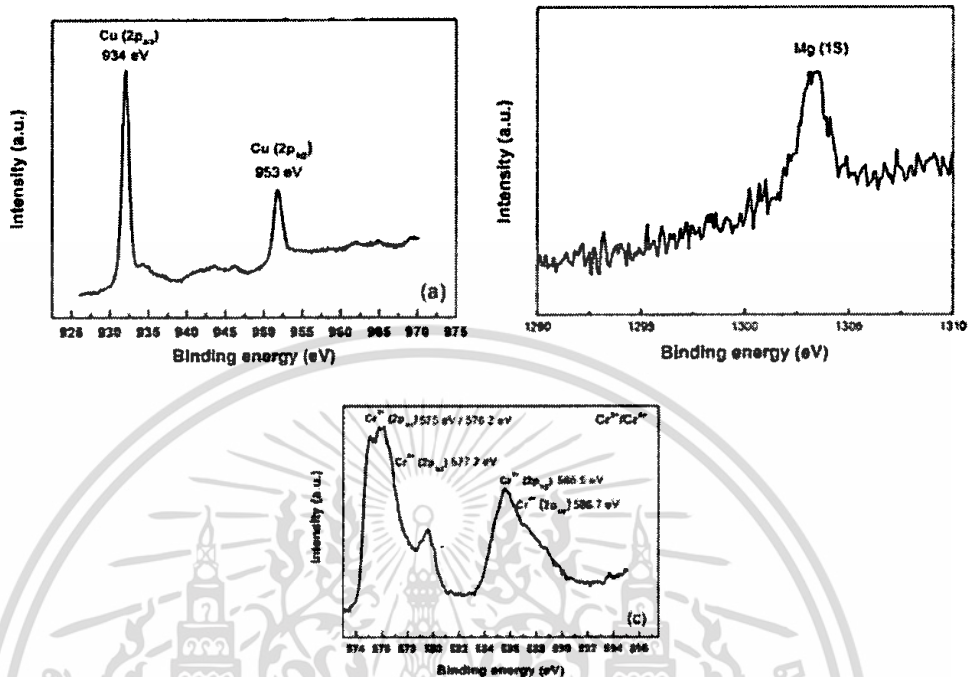


Figure 3. XPS spectrum for (a) Cu(2p<sub>3/2</sub>), Cu(2p<sub>1/2</sub>), (b) Mg(1s) and (b) Cr<sup>3+</sup>(2p), Cr<sup>4+</sup>(2p) in the CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample.

components of the sample. In Fig. 3(a), the binding energy for Cu(2p<sub>3/2</sub>) and Cu(2p<sub>1/2</sub>) were centered at 934 eV, and 953 eV, respectively, confirming the existence of Cu<sup>+</sup> state in CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub>. In Fig. 3(b), the Mg(1s) was assigned at 1303 eV as the position of Mg<sup>2+</sup> ions state. In Fig. 3(c), the Cr<sup>3+</sup>(2p<sub>1/2</sub>), and Cr<sup>3+</sup>(2p<sub>3/2</sub>) states were centered at 586.9 eV, 5, and 575.9 eV (and 576.9)[10], respectively and the Cr<sup>4+</sup>(2p<sub>1/2</sub>) and Cr<sup>4+</sup>(2p<sub>3/2</sub>) states were centered at ~577.2 eV and ~585.5 eV[10], respectively. This indicated that a mixture of states for the Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ions occurred in the CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample.

From the XPS results, the nature of *p*-type CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> was effected by the Mg<sup>2+</sup> substitution for the Cr<sup>3+</sup> site as relating to the chemical formula [11] of Cu[Cr<sup>3+</sup>]<sub>1-2x</sub>[Cr<sup>4+</sup>]<sub>x</sub>[Mg<sup>2+</sup>]<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. This indicated that the mixing of the valence state between the Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ions existed in the octahedral block layers. The results showed that the Mg<sup>2+</sup>-doped CuCrO<sub>2</sub> possessed electron strong correlation from orbital and spin degeneracy of the Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>4+</sup> ions.

The Seebeck coefficient (*S*) of the CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample as a function of the temperature in the range of 300 to 573 K is shown in Fig. 4. The *S* value of the CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample was in the range of 255 to 315 μV/K with temperature from 300K to 800 K. The results showed the Seebeck coefficients as a positive sign indicating *p*-type conductivity [12]. The *S* of the CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample was lower than that of CuCrO<sub>2</sub> reference. In addition, the *S* of CuCr<sub>0.98</sub>Mg<sub>0.02</sub>O<sub>2</sub> sample was slightly increased as the temperature increased implying the semiconductor behavior. The reducing of *S* was influenced from the increasing of the hole carriers due to the Mg<sup>2+</sup> substituted for Cr<sup>3+</sup> site, and rising with temperature increasing.

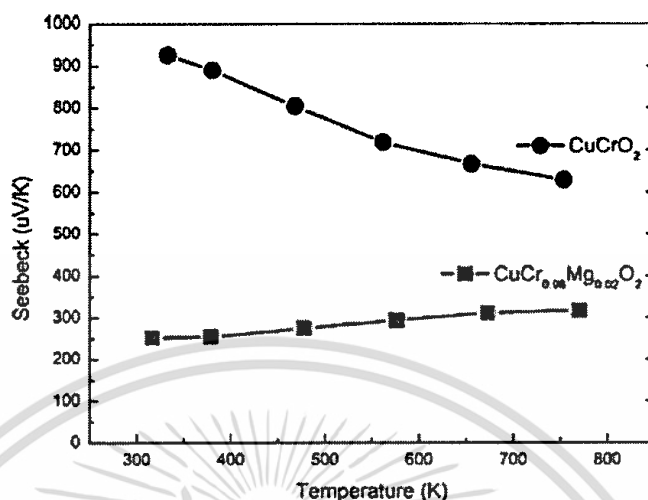


Figure 4. The Seebeck coefficient as a function of temperature of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample.

To describe the Seebeck behavior, the  $S$  can be described by the Heikes formula as:  $S = -\frac{k_B}{|e|} \frac{\partial \ln g}{\partial N}$  [5], where  $k_B$  is the Boltzmann's constant,  $e$  is the electronic charge,  $g$  is the degeneracy of the system, and  $N$  is the number of particles. For the case of  $g$  for the strong correlation of orbital and spin degeneracy of carrier, the  $S$  is satisfied the extended Heikes formula following as:  $S = -\frac{k_B}{|e|} \ln\left(\frac{g^{3+}}{g^{4+}} \frac{x}{1-x}\right)$  [5], where  $g^{3+}$  and  $g^{4+}$  are the spin and orbital degeneracy for  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{4+}$  state, respectively, and  $x$  is the ratio of the number of carriers to available sites.

For the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  compound, the transition octahedral oxide of  $CrO_6$  layer of the compound existed the degeneracy of electronic state due to the mixed state of  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  which affected splitting state into two the  $t_{2g}$  and  $e_g$  by the crystal field effecting in the 3d energy state. The  $g^{3+}$  and  $g^{4+}$  values were calculated by production of  $(2S+1)(2L+1)$ , where  $S$  is total spin and  $L$  is total orbital for the  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) and  $Cr^{4+}$  ( $3d^2$ ) state. Totally, the  $S$  can be written [13] as:  $S = -\frac{k_B}{|e|} \ln\left(\frac{[(2S+1)(2L+1)]^{3+}}{[(2S+1)(2L+1)]^{4+}} \left(\frac{x}{1-x}\right)\right)$ . The value of  $(2S+1)$  is 1, and 3 for the  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) and  $Cr^{4+}$  ( $3d^2$ ) state, respectively,  $(2L+1)$  is 4, and 3 for the  $Cr^{3+}$  ( $3d^3$ ) and  $Cr^{4+}$  ( $3d^2$ ) state, respectively. The  $g^{3+}$  is obtained 9 and  $g^{4+}$  is obtained 4. The  $x$  value is approximated at 0.02. Finally, the results of  $S$  were obtained 268  $\mu V/K$ , respectively. The results relate with the experimental result at temperature 760 K. The results imply that the extended Heikes formula can predict the  $S$  value at high temperature.

Fig. 5 displays the temperature dependence of the electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample and the  $CuCrO_2$  reference. The values were measured in the temperature ranging from 300 to 760 K. The  $\sigma$  was ranging from 4 to 11 S/cm. The value of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  was above that of the  $CuCrO_2$  reference due to the carrier supporting from the substitution of Mg corresponding to the  $\delta$  value of TGA weight loss.

Fig. 6 shows the temperature dependence of the thermal conductivity ( $\kappa$ ). The results show that the  $\kappa$  of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample was lower than that of the  $CuCrO_2$  based. The value of  $\kappa$  for the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  was range of 1.2 W/mK to 2 W/mK with temperature of 300 K to 960 K. The  $\kappa$  values were lower approximately 3 to 4 times from the value of  $CuCrO_2$  based. This effect was contributed by the  $Mg^{2+}$  substitution for  $Fe^{3+}$  sites as

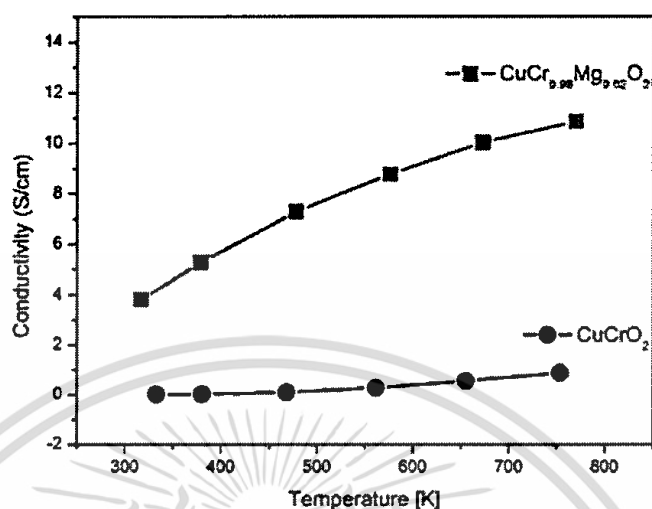


Figure 5. The temperature dependence of electrical conductivity of the  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  sample with  $\text{CuCrO}_2$  based.

a center of the  $\text{CrO}_6$  octahedral layer. The large atomic weight of Mg is a major effect to reduce thermal conductivity.

Fig. 7 displays the temperature dependence of the  $ZT$  of the  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  sample. The  $ZT$  was calculated from the relation of  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ , where  $T$  is the absolute temperature. The results were in a range of 0.003 to 0.035 with the temperature ranging from 300 to 780 K. The results were increased with increasing temperature. The maximum  $ZT$  value in this experiment was 0.035 at a temperature of 780 K.

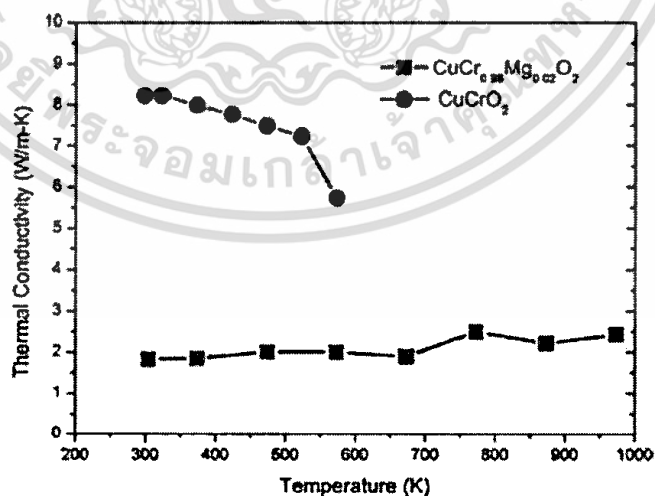


Figure 6. The temperature dependence of thermal conductivity of the  $\text{CuCr}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_2$  sample with  $\text{CuCrO}_2$  based.

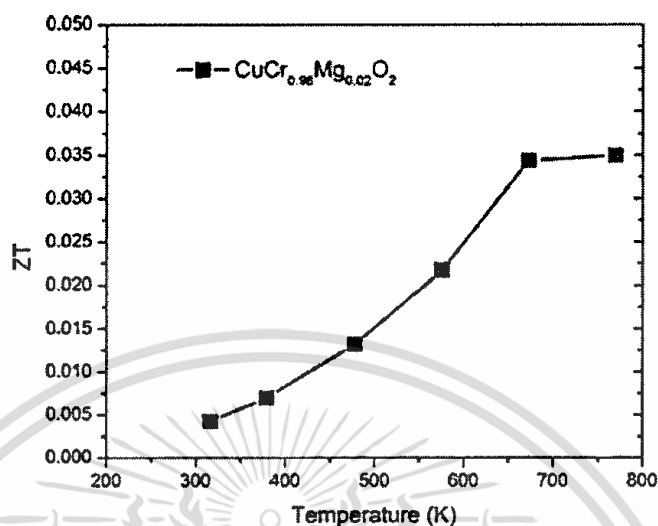


Figure 7. The temperature dependence of  $ZT$  of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  sample.

#### 4. Conclusion

The  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  specimen was prepared by the solid state reaction method. The X-ray peaks corresponded with the  $CuCrO_2$  delafossite structure. The XPS spectra showed that the Mg-substituted  $CuCrO_2$  excited the  $Mg^{2+}$  state and the mixed  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  states. The Seebeck coefficient result by Extended Heikes formula was close to the experimental results at high temperature. The reducing of the Seebeck value of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  was due to the increasing of charge by  $Mg^{2+}$ -doped. The increasing of Seebeck value with increasing temperature was due to the strong correlation of charge carrier between the  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{4+}$  ions in the octahedral  $CrO_6$  layer. The enhanced electrical conductivity of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  is due to the increasing of charge carrier by  $Mg^{2+}$ -doped. The low thermal conductivity of the  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  was an effect from the large atomic weight of Mg-doped. As a result, the rising of  $ZT$  of  $CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O_2$  from the  $CuCrO_2$ -based was due to the  $Mg^{2+}$ -substitution into  $Cr^{3+}$  at center of octahedral of  $CrO_6$  layer.

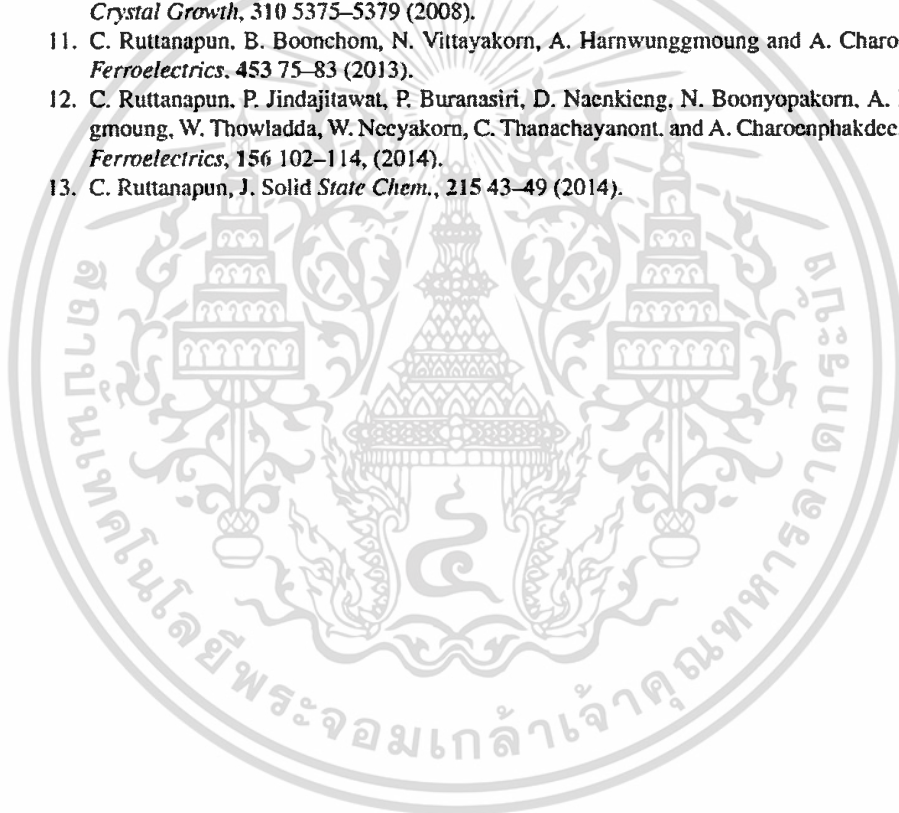
#### Funding

Financial support was provided by a grant from the KMITL Research Fund of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand. Additional financial support was given via a research grant MT-B-57-MET-07-262I from the National Metal and Materials Technology Center, Thailand. C. Ruttanapun would like to acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) (Contract Number: TRG5880013) for financial support.

#### References

1. G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmind, *Thermoelectric basic principles and new materials developments*, Germany, Springer, (2011).
2. G. J. Snyder, Small thermoelectric generator, *The Electrochemical Society interface*, (2008).
3. C. Ruttanapun, *Journal of Solid State Chemistry*, **215** 43–49 (2014).

4. J. R. Sootsman, D. Y. Chung, and M. G. Kanatzidis, New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** 8616–8639 (2009).
5. W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *J. Phys. Rev. B*, **62** 6869–6872 (2000).
6. C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, and T. Sectawan, *J. Alloys Compd.*, **509** 4588–4594 (2011).
7. C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont and A. Wichainchai. *J. Appl. Phys.*, **113** 023103 (2013)
8. T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, and N. Terada. *Phys. Rev. B*, **72** 144403-1–144403-5 (2005).
9. C. Ruttanapun. *Journal of Science Ladkrabang*, **23** 112–119 (2014).
10. S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, Da. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, X. Zhu, *Journal of Crystal Growth*, **310** 5375–5379 (2008).
11. C. Ruttanapun, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwungmoung and A. Charoenphakdee, *Ferroelectrics*, **453** 75–83 (2013).
12. C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, and A. Charoenphakdee. *Integrated Ferroelectrics*, **156** 102–114, (2014).
13. C. Ruttanapun, *J. Solid State Chem.*, **215** 43–49 (2014).



- [5] **C. Ruttanapun\***, W. Kosalwata, C. Rudradawonga, P. Jindajitawata, P. Buranasiria, D. Naenkiengb, N. Boonyopakorn<sup>c</sup>, A. Harnwungmoungb, W. Thowladdaa, W. Neeyakorna, C. Thanachayanontd, A. Charoenphakdeeb, A. Wichainchai, "Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>", Energy Procedia, Volume 56, Issue C, 2014, Pages 65- 71.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

Energy Procedia 56 (2014) 65 – 71

Energy  
Procedia

11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th EMSES)

## Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>

ChestaRuttanapun<sup>a,b,c\*</sup>, WattanaKosalwat<sup>a</sup>, ChalermopolRudradawong<sup>a</sup>,  
PhuminJindajitawat<sup>d</sup>, PrathanBuranasiri<sup>a</sup>, DaengdeshNaenkieng<sup>b</sup>,  
NarongchaiBoonyopakorn<sup>c</sup>, AdulHarnwungmoung<sup>b</sup>, WarawootThowladda<sup>a</sup>,  
WorakarnNeeyakorn<sup>a</sup>, ChanchanaThanachayanont<sup>d</sup>, AnekCharoenphakdee<sup>b</sup>,  
AreeWichainchai<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>Thermoelectric and Nanotechnology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology

Sivernabhum, Asian Highway, Hanura Phrasaithon Si Ayutthaya 13000, Thailand

<sup>c</sup>Center of Excellence in Glass Technology and Materials Science (CEGMA), Faculty of Science and Technology Nakhon Pathom Rajabhat University,

83 Moo3 Malatyan Rd, NakhonPathom 73000 Thailand

<sup>d</sup>National Metal and Materials Technology Center, National Science and Technology Development Agency, 114 Thailand Science Park,

Phahonyothin Rd,

Klong 1, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

### Abstract

Bulk CuAlO<sub>2</sub> delafossite has been synthesized by solid state reaction to reinvestigate the thermoelectric properties. The electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity were measured in a high temperature range of 300 to 960 K. The result of positive sign of Seebeck coefficient confirms p-type nature of CuAlO<sub>2</sub> compound. The results of bulk sample for Seebeck coefficient, the electrical conductivity and thermal conductivity are range of 900 to 300  $\mu$ V/K, of 0.01 to 2.9/cm, and of 3.5 W/mK to 1.5 W/mK. The maximum ZT value of bulk sample is 0.017 at a 960 K. These results can be concluded that the bulk CuAlO<sub>2</sub> by solid state state displays thermoelectric material.

**Keywords.** Thermoelectric ; CuAlO<sub>2</sub> ; Delafossite oxide ; Seebeck coefficient ; Dimensionless Figure of Merit.

\* Corresponding author. Tel.: +66(0)2-326-4339-53ext.286 to 6; fax: +66-(0)2-326-4413.

E-mail address: [chesta.ruttanapun@gmail.com](mailto:chesta.ruttanapun@gmail.com), [lorchesta@kmit.ac.th](mailto:lorchesta@kmit.ac.th).

© 2014 Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>).

Peer-review under responsibility of COE of Sustainable Energy System, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT)

## 1. Introduction

The thermoelectric phenomenon [1-2] is mentioned to effect in materials which can generate electricity from heat and can converse electricity to temperature gradient. The thermoelectric generator can apply to electric energy source in satellite, watch, car, etc. The reverse effect as thermoelectric coolers can apply for refrigerators and cooling systems such example as: CPU cooling, car cooler, vaccine cooling etc. The performance of the thermoelectric material is determined by the dimensionless Figure of Merit,  $ZT = (\sigma S^2 / \kappa) T$ , where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  and  $\kappa$  are the electrical, thermal conductivity, and  $T$  is the absolute temperature, respectively. High  $ZT$  value of materials occur in large  $S$  and  $\sigma$ , while low  $\kappa$  values.

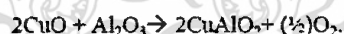
Recently, delafossite compound has been growth interest for thermoelectric materials [3]. The delafossite are classified in a group of ternary oxides whose general chemical formula is  $A^+B^3+O_2$ [3]. The compounds in a delafossite group consist of  $CuFeO_2$ ,  $CuAlO_2$ ,  $CuCoO_2$ ,  $PtCoO_2$  and  $PdCoO_2$ , etc. [4-7]. Especially,  $CuAlO_2$  compound illustrates high performance for thermoelectric materials. Kawazoe et al. [8] have reported the film electrical conductivity of 1 S/cm and Park et al. [9] have reported the electrical conductivity of bulk in a range of 1 to 2 S/cm. Park et al. [9] and Liu et al. [10] have showed that the temperature independence of thermoelectric properties of  $CuAlO_2$  for Seebeck coefficient, thermal conductivity, Power Factor and  $ZT$  are around 500  $\mu V/K$ , 0.2 W/cmK,  $4 \times 10^{-5}$  W/mK<sup>2</sup>, and 0.0045, respectively, at high temperature. The  $CuAlO_2$  compound belongs to a delafossite group of ternary oxides whose chemical formula is  $A^+B^3+O_2$ [11-13]. Its structure is formed by 2-D layers of the  $Cu^+$  cations and the  $AlO_6$  octahedral-shaped layers which are alternatively stacking along the c-axis. The  $Cu^+$  cation is bonded with two  $O^{2-}$  anions forming dumbbell-shaped [O-Cu-O] structure in the c-axis. The  $AlO_6$  octahedral structure is formed by sharing the [AlO<sub>2</sub>] edges. The trivalent  $Al^{3+}$  cation occupies the middle position of the distorted octahedral block with surrounding six  $O^{2-}$  ions containing six linking bonds of Al-O.

Moreover, there are many reports showing experimental data of bulk [11] and film [1, 12] of the  $CuAlO_2$  compounds exhibiting p-type nature. Liu et al. [17] have showed that the temperature independence of thermoelectric properties for Seebeck coefficient, thermal conductivity, Power Factor and Dimensionless Figure of Merit are around 500  $\mu V/K$ , 0.2 W/cmK,  $4 \times 10^{-5}$  W/mK<sup>2</sup>, and 0.0045, respectively, at high temperature.

The aim of this paper is to reinvestigate the temperature dependence of thermoelectric properties of the bulk  $CuAlO_2$  compound by solid state reaction method with comparison to previous reported. The temperature dependences of the thermoelectric properties of bulk  $CuAlO_2$  were investigated. In addition, the x-ray diffraction (XRD), electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric properties, and TGA weight loss were performed and discussed.

## 2. Materials and Methods

Bulk  $CuAlO_2$  polycrystalline sample was synthesized by a conventional direct solid-state reaction according to the following equation:



The starting materials of stoichiometric amounts of high-purity powders of  $CuO$  (Merk, 99.98%) and  $Al_2O_3$  (Sigma-Aldrich, Inc., 99%) were sufficiently mixed and ground in an agate mortar to ensure homogeneity. After a homogenous mixture was obtained, the mixture was cool pressed into pellet of 12 mm diameter with 2.5 mm thickness by hydraulic pressure of 3 Mpa. The obtained pellet was sintered by performing inside an alumina boat in a furnace at 1050 °C in air for 20 h. After heat treatment, the sample was rapidly quenched to room temperature.

The crystallography of samples was determined by a powder X-ray diffraction (XRD) using PHILIPS model: X' Pert MPD analysis using  $Cu K\alpha$  radiation with  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  with 0.02 steps. The lattice parameters were determined by a Rietveld refinement program, X'Pert High Score Plus V2.0a. Microstructure of the sample was observed by scanning electron microscope (SEM) using the JEOL model: JSM-5410. The oxygen content and melting point were analyzed by using thermogravimetric analysis (TGA) by the Perkin Elmer TGA7 under  $N_2$  atmosphere with scanning step of 10.00 C/min in alumina crucible. 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 thermal conductivity was determined from thermal diffusivity and specific heat on pellets of 12 mm diameter with thickness of 1.6 mm by using the ULVAC SINKU RIKO Inc. model: TC-7000 laser-flash method.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1 Characterization

An XRD pattern of the  $\text{CuAlO}_2$  sample is shown in Fig. 1. The pattern exhibits peaks of hexagonal delafossite-type structure having space group:  $R3m(166)$  corresponding to the standard JCPDS#35-1401. The lattice constants of  $\text{CuAlO}_2$  are 2.852 Å and 16.954 Å for a-axis and c-axis, respectively. This result agrees with the standard JCPDS#35-1401 and relates to the computational results by method of the plane-wave pseudo-potential based on density functional theory (DFT) [14] with  $a = 2.802 \text{ Å}$  and  $c = 16.704 \text{ Å}$  for a-axis and c-axis, respectively.

Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) result showing a SEM image and inserted chemical compositions of the  $\text{CuAlO}_2$  sample are shown in Fig.2. The plan view of SEM image displays the morphology of sample. The SEM shows that the microstructure of crystal grain size is larger than 10 μm. The EDS result confirms the chemical compositions of the sample.

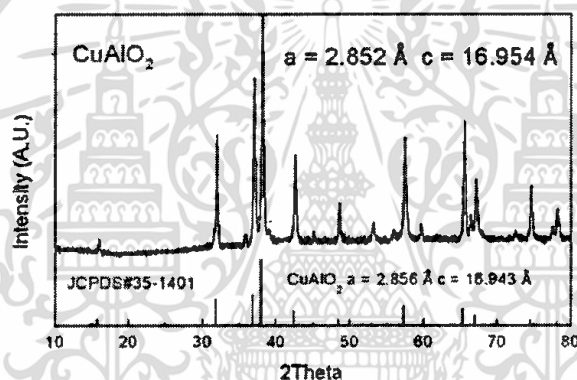


Fig. 1. The XRD pattern of the  $\text{CuAlO}_2$  sample compared with JCPDS data.

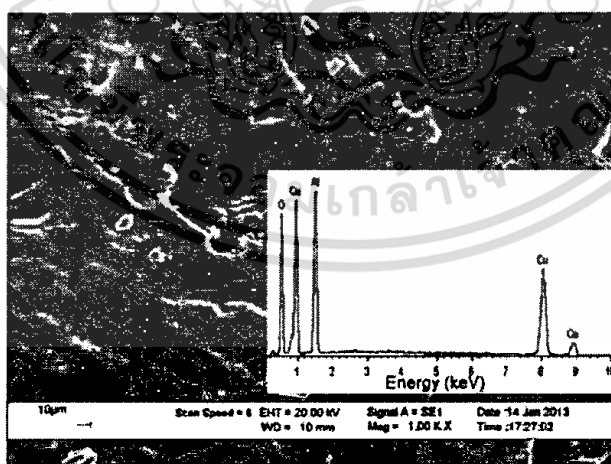


Fig. 2. The energy dispersive X-ray spectroscopy and the microstructure of the  $\text{CuAlO}_2$  pellet sample.

The thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal gravimetric (DTG) results of the  $\text{CuAlO}_2$  sample are shown in Fig 3. The information of weight loss is used to determine the oxygen insertion into the structure [15-16]. The  $\text{CuAlO}_2$  delafossite allows oxygen to exist in the center lattice position of the  $\text{Cu}^-$  triangles in the  $\text{Cu}^-$  layers. The excess oxygen influences hole carrier concentration in the compound. Also, this defect plays an important role to display p-type conductor within the  $\text{CuAlO}_2$ . The metal deficient oxide can be displayed by the nonstoichiometric defect relation [17] as following:  $\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{O}_\text{O}^{\times} + \text{V}_{\text{Cu}}^- + \text{V}_{\text{Al}}^{3-} + 4\text{h}^+$ , where  $\text{O}_\text{O}$ ,  $\text{V}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{V}_{\text{Al}}$  and  $\text{h}$  represent the original lattice sites of oxygen, Cu vacancy, Al vacancy and hole, respectively. The superscripts  $\times$ ,  $-$  and  $+$  are the effective neutral, negative and positive charge states, respectively. The results as in Fig 3 show that the starting weight loss peak and the abrupt ending weight loss peak for oxygen de-intercalation process occur at about 700 °C and 800 °C, respectively. This is the total weight loss as 0.5%. The excess oxygen contributes to the non-stoichiometry formula of the  $\text{CuAlO}_2$  delafossite as  $\text{CuAlO}_{2-\delta}$  (where  $\delta > 0$ ). The  $\delta$  for  $\text{CuAlO}_2$  structure exhibits  $\delta = 0.005$  atom per formula as  $\text{CuAlO}_{2-0.005}$  per formula. The abrupt weight loss at temperature 1300 °C is the melting point of the  $\text{CuAlO}_2$  compound.

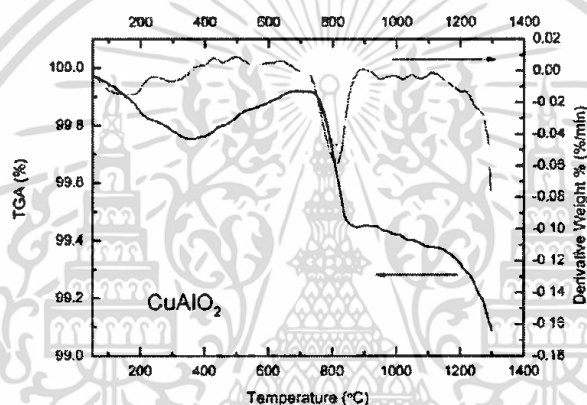


Fig. 3. The TGA and DTG weight loss curves of the  $\text{CuAlO}_2$  sample.

### 3.2 Seebeck coefficient and Electrical conductivity

The Seebeck coefficient ( $S$ ) of the  $\text{CuAlO}_2$  samples as a function of invert temperature is shown in Fig. 4. The  $S$  values were measured on the bulk sample density of  $4.68 \text{ g/cm}^3$  that is 91.76% of the theoretical density. The results show that the Seebeck coefficients are positive sign over the measured temperature range indicating p-type conductor behavior due to behavior of hole majority carriers. The results of Seebeck coefficients exhibit values ranging from 900 to  $300 \mu\text{V/K}$  in the temperature range of 300 to 960 K. The Seebeck coefficient tends to rapidly decrease as a result of the increasing temperature.

The comparison of our  $S$  results to other previous works with displaying in invert temperature is shown in Fig. 4. The  $S$  results are compared to the previous reports by Park et. al. [18] for the sample density of  $3.741 \text{ g/cm}^3$  (73%) by sintering at 1433 K and density of  $3.818 \text{ g/cm}^3$  (74%) by sintering at 1473 K, by Dura et. al. [19] for the sample density of  $4.96 \text{ g/cm}^3$  (97%) of the Micro crystal size sample and  $4.43 \text{ g/cm}^3$  (87%) of the Nano crystal size sample, and by Liu et. al. [17] for the sample density of 95.9%. The results display that our finding of the  $S$  at high temperature is close to the results of Dura's sample of the Nano sample (87%), of Park's sample for both sintering at 1433 K (73%) and at 1473 K (74%). At temperature of 300 K, the  $S$  of our sample are close to the Sof Dura of the Micro sample (97%). The  $S$  of our data are similar to the  $S$  of Liu (95.9%) for invert temperature range 1.5 to 2.5. The results indicate that our result is higher than that results of Dura of the Nano sample (87%), and of Park for both sintering at 1433 K (73%) and 1473 K (74%). In addition, our result is lower than those results of Dura of the Micro

sample (97%) and of Liu et al.'s (95.9%). Obviously, the  $S$ all results imply that  $S$  is strongly dependent of the density of sample. Therefore, the  $S$  value of  $\text{CuAlO}_2$  can be improved by selecting in high density sample.

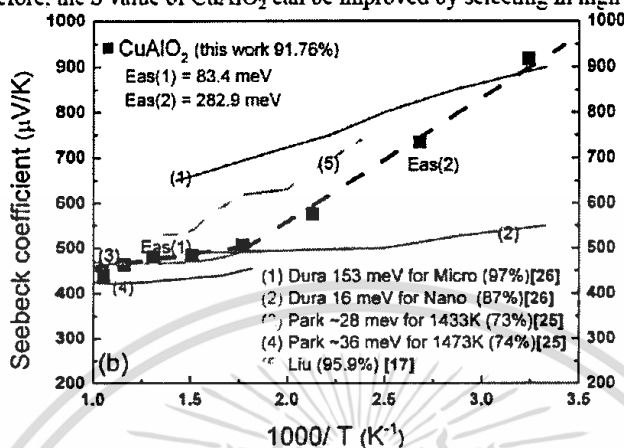


Fig. 4. The temperature dependence of Seebeck coefficient with previous reports.

The temperature dependence of the electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the  $\text{CuAlO}_2$  samples is also displayed in Fig. 5. The values of electrical conductivity are measured in the high temperature of 300 to 960 K. The  $\sigma$  exhibit values ranging from 0.01 to 2 S/cm as the temperature ranging from 300 to 960 K. At 900 K, the electrical conductivity displays a high value close to 1 S/cm. Trend of  $\sigma$  is rapidly reduced as a result of the increasing temperature.

The comparison of  $\sigma$  value to the previous works with displaying in invert temperature is shown in Fig. 5. The results display that the  $\sigma$  of our sample (91.76%) is close to the results of Dura[19] of the Micro sample (97%), and Liu[17] (95.9%). The  $\sigma$  value from this study is far from the results of Park[18] of the both samples sintering at 1433 K (73%) and at 1473 K (74%), and of Dura of the Nano sample (87%). For result of all results, the high  $\sigma$  is observed on the sample densities 73% and 74% of Park samples. This implies that high  $\sigma$  values of the  $\text{CuAlO}_2$  compound exist on the sample high density from park's method.

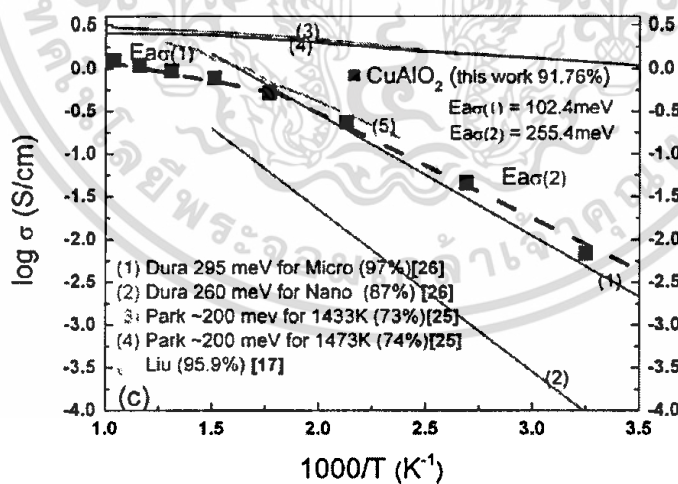


Fig. 5. The curve of  $\log \sigma$  vs.  $1000/T$  of  $\text{CuAlO}_2$  sample with previous reports.

3.3 Thermal conductivity and Dimensionless Figure of Merit (ZT)

The temperature dependence of the thermal conductivity ( $\kappa$ ) is shown in Fig. 6. The thermal conductivity of the CuAlO<sub>2</sub> samples were measured using a laser flash method with the relation of  $\kappa = dC_p\alpha$ [13] where  $d$ ,  $C_p$  and  $\alpha$  are the bulk density of sample, heat capacity and thermal diffusivity, respectively. The density of the bulk CuAlO<sub>2</sub> sample is 4.68 g/cm<sup>3</sup>. The results show that the values of  $\kappa$  are decreased in the range of 3.5 W/mK to 1.5 W/mK with increased temperature. The maximum  $\kappa$  value is 3.5 W/mK at room temperature and the minimum  $\kappa$  value is 1.5 W/mK in the temperature range of 700 K to 960 K. These results exhibit that the thermal conductivity of the CuAlO<sub>2</sub> sample is decreased with increasing temperature.

The comparison of our finding for  $\kappa$  value to previous work is shown in Fig. 6. The results show that the  $\kappa$  value of our sample is close to the  $\kappa$  of Dura [19] for the Nano samples with density of 87%. The high values of  $\kappa$  occur in the sample of Liu [17] with high sample density of 95.9%. The lowest of  $\kappa$  values appears on the sample of Dura[19] for Nano sample with low sample density of 87%. This implies that the low value of thermal conductivity of CuAlO<sub>2</sub> sample can occur in the sample of Nano crystal size with low density.

The temperature dependence of the dimensionless Figure of Merit (ZT) for thermoelectric property of our CuAlO<sub>2</sub> sample is also shown in Fig. 6. The  $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$ [10] value is computed from the Figure of Merit ( $Z=S^2\sigma/\kappa$ ) and the temperature ( $T$ ). The results of ZT are in the ranging of 0.001 to 0.017 with the temperature ranging of 300 to 960 K. The results reveal that the ZT increases with the increasing temperature. In addition, the maximum of ZT value of the CuAlO<sub>2</sub> samples is 0.017 at a high temperature of 960 K.

In comparison of the ZT values to other work, our ZT values are comparable to the results of Liu et. al. [17]. The ZT result of the Liu sample is 0.004 at temperature 750 K for the sample density of 95.9% on sintering by hot press method. At temperature 750 K, our ZT result is 0.009 for the sample density of 91.76 %. The finding reveals that our sample shows higher ZT value than that of the Liu sample. This implies that the high performance for thermoelectric property of CuAlO<sub>2</sub> can be improved by optimization the density for parameters of  $S$ ,  $\sigma$  and  $\kappa$ .

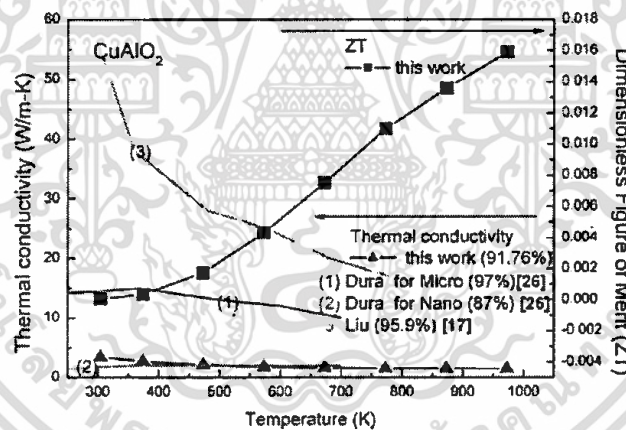


Fig. 6. The temperature dependence of the thermal conductivity and ZT of the CuAlO<sub>2</sub> sample with previous reports.

#### 4. Conclusion

The objective of this study is to reinvestigate thermoelectric properties of bulk  $\text{CuAlO}_2$  delafossite compound at high temperature in preparing by solid state reaction method. The bulk sample is obtained density in 91.76%. The electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermoelectric properties were measured at high temperatures ranging from 300 to 960 K. The Seebeck coefficient shows positive sign confirming p-type conductor behavior. The Seebeck coefficient displays from 900 to 300  $\mu\text{V/K}$ , the electrical conductivity exhibits from 0.01 to 2 S/cm, and thermal conductivity illustrates in the range of 3.5 W/mK to 1.5 W/mK with the temperature range of 300 to 960 K. The maximum ZT value is 0.017 at a 960 K. Indeed, the bulk  $\text{CuAlO}_2$  delafossite oxide compounds sintering by solid state reaction display p-type oxide thermoelectric material.

#### Acknowledgments

This work is financially supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Fund, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand.

#### References

- [1] A.F. Ioffe. Infosearch limited. London. 1957.
- [2] D.M. Rowe (ed), "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC, Boca Raton, 1995.
- [3] C.Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, J. Alloys Compd. 509 (2011) 4588-4594.
- [4] S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari, J. Photochem Photobiol. Chem. 201 (2009) 62 – 68.
- [5] K. Park, K. Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, J. Alloys Compd. 437 (2007) 1 – 6.
- [6] M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang, J. Alloys Compd. 489 (2010) 336- 338.
- [7] V. Eyert, R. Fresard, A. Maignan, J. Chem. Mater. 20 (2008) 2370 – 2373.
- [8] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, J. Nature. 389 (1997) 939-942.
- [9] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, J. Alloy. Comp., 437 (2007) 1-6.
- [10] C. Liu, D. T. Morelli, J. Elect. Mater. 40 (2011) 678.
- [11] P. Dordor, J. P. Chaminde, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, A. Amnar, J. Solid State Chem. 75 (1988) 105-112.
- [12] M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann, Thin Solid Films 496 (2006) 146- 156.
- [13] C.Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, J. Alloys Compd. 509 (2011) 4588-4594.
- [14] P. Poopanya, A. Yangthaisong, C. Ruttanapun, A. Wichainchai, J. ELEC MATER., 40 (2011) 987-991.
- [15] B. Bellal, S. Seadi, N. Koriche, A. Bouguelia, M. Trari, J. Phys. Chem. Solid. 70 (2009) 1132-1135.
- [16] H. Muguerra, C. Colin, M. Anne, M. Julien, P. Strobel, J. Solid. Chem. 181 (2008) 2883-2888.
- [17] R. Yu, S. Liang, C. Lu, D. Tasi, F. Shieu, J. Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 191117
- [18] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, J. European Ceramic Society 25 (2005) 2219-2222.
- [19] O. J. Dura, R. Boada, A. Rivera-Calzada, C. Le'on, E. Bauer, M. A. L'opez de la Torre, J. Chaboy, J. Phy Rev: B 83, (2011) 045202

[6] W. Kosalwat, **C. Ruttanapun**, The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite  $\text{CuCrO}_2$  on thermal conductivity, *Journal of Material Science and Applied Energy* 3(3) (2014) 16-19.

W. Kosalwat et al./Journal of Material Science and Applied Energy 3(3) (2014) 16-19

## THE EFFECT OF Mn SUBSTITUTED ON Cr SITE OF DELAFOSSITE $\text{CuCrO}_2$ ON THERMAL CONDUCTIVITY

W. Kosalwat\*, C. Ruttanapun

Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520

Received 22 December 2014; Revised 8 April 2015; Accepted 8 April 2015

### ABSTRACT

The purpose of this research is to investigate thermal conductivity of delafossite ( $\text{CuCrO}_2$ ) which Manganese (Mn) is substituted for Cr. Many types of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) are characterized about thermal conductivity. These materials were synthesized by using the conventional solid state reaction method which was operated under a temperature of 1373 K at atmospheric pressure, and were verified that all materials were delafossite structures by using x-ray diffraction method. The thermal conductivity was evaluated by using laser flash method, and recorded between 300 to 523 K. All thermal conductivity values of samples compared with the thermal conductivity value of  $\text{CuCrO}_2$  which is equal to 8.223 W/mK at room temperature. From the result, the thermal conductivity of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  delafossite with manganese (Mn) substitute is reduced, if  $x$  is increased, and the lowest thermal conductivity is 1.979 W/mK when  $x$  is equal to 0.4 at room temperature. The reduction of thermal conductivity can be explained by using Mn substitution for Cr increasing phonon scattering in the phonon transport model

**KEYWORDS:** Delafossite,  $\text{CuCrO}_2$ , Thermal conductivity, Lattice strain, Phonon transport

\* Corresponding authors; e-mail: kosalwat.w@gmail.com

### INTRODUCTION

Thermoelectric is direct conversion that can converse heat into electricity or it use electricity to make temperature difference. The conversion efficiency is defined by the dimensionless figure of merit  $ZT = S^2\sigma/\kappa$  while  $S^2\sigma$  is called power factor. Where  $S, \sigma, \kappa, T$  are seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and temperature, respectively. The ways to improve the conversion efficiency, the power factor should to be high and low thermal conductivity

The  $\text{CuCrO}_2$  based materials are one of various candidates for application to high temperature thermoelectric material, due to its stable and does not decompose in high temperature [1]. It available for use in thermoelectric generator, which can be operated in the high temperature differences. However, the main disadvantage is its due to respectively low thermoelectric efficiency [2].

The power factor can be improved by using substituted divalence elements such as  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  [5]. E. Guilheneau et al. are reported that  $\text{CuCrO}_2$  can be increased power factor from  $0.24 \times 10^{-4}$  W/mK to  $2.36 \times 10^{-4}$  W/mK by substituting  $\text{Mg}^{2+}$  but the problem is thermal conductivity is still high causing

relatively low ZT as 0.04 at 1000 K[6]. These problems motivate this work to study and investigate mechanism of thermal conductivity reduction.

The expectation of this work is the Mn substitute for Cr in  $\text{CuCrO}_2$  can be reduced thermal conductivity [7][12].

### MATERIALS AND METHODS

Samples of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) were synthesized by using solid state reaction method. The starting powders are CuO (99%, Sigma-Aldrich),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (98%, Sigma-Aldrich) and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (99%, Sigma-Aldrich) which were weighed in stoichiometric amounts, were mixed together by using the conventional grinding method, were pressed into pellet, and were sintered at a temperature of 1373 K for 12 hours. The powder X-ray diffraction method (Philip X'Pert using Cu K $\alpha$  radiation mode) was brought for studying crystallography and microstrain of samples. The diffraction pattern intensities were measured in the range of  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  with 0.02 per step. The thermal conductivity values of sample were measured by using laser flash method (Netzsch LFA 447 Nanoflash model) in the

temperature range of 300 – 523 K. Finally the morphology of sample were observed by scanning electron microscopy (SEM, JSM-5410LV).

## RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows that XRD patterns of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  with  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ . The standard JCPDS file #PDF 39-0247 is used for comparing with experimental data. the results shows that all samples are delafossite structure, and impurity phase of the samples are found when  $x$  values are  $0.3$  and  $0.4$  respectively.

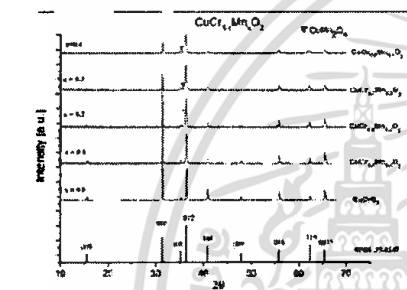


Fig. 1. Power XRD pattern of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  for  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$

Fig. 2 shows that the sample lattice parameters of  $a$  and  $c$  are increased when  $x$  values are also increased, which are calculated by using Scherrer's equation [11]. Consider lattice parameters, which shows that the possibility of valence states of Mn ions may be  $3+$  or  $4+$  because ionic radii of both  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  are close to the ionic radius of  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\text{Mn}^{2+}$ :  $0.80 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ :  $0.66 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ :  $0.60 \text{ \AA}$  and  $\text{Cr}^{3+}$ :  $0.63 \text{ \AA}$ ) [8]. The ionic radius of  $\text{Mn}^{4+}$  is smaller than the ionic radii of  $\text{Cr}^{3+}$ , and affects decreasing lattice parameters. However, the experimental result shows that lattice parameters are increased when the  $x$  value is increased, therefore the ionic number of manganese from experimental samples should be  $3+$ .

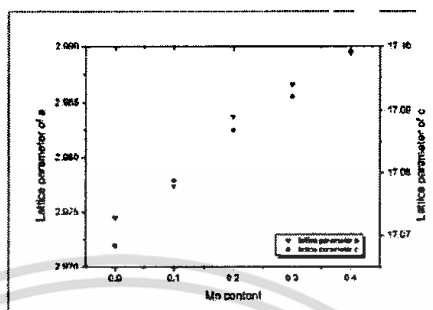


Fig. 2. Lattice parameter  $a$  and  $c$  of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  for  $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$

Table 1 shows the packing density values of all samples between 74% and 79 % of theoretical density values. Fig. 3 (SEM images) shows that smaller grain size occurrences are caused by greater Mn concentration.

Table 1. Shows the density of prepared samples

Sample	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	% of Theoretical Density
$\text{CuCrO}_2$	4.110	74.72%
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	4.122	74.94%
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	4.152	75.49%
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	4.116	74.83%
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	4.345	79.00%

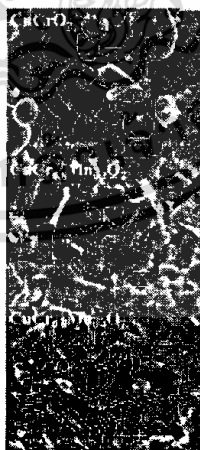


Fig. 3. SEM images of the cross-section surface of (a)  $\text{CuCrO}_2$  (b)  $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (c)  $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

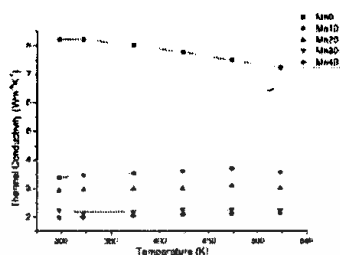


Fig. 4. Temperature dependence of experimental thermal conductivity

Fig 4 shows the thermal conductivity ( $\kappa$ ) of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, .03$  and  $0.4$ ) at temperature between  $300$  and  $523$  K. The result shows that  $\kappa$  is decreased by increasing ratio of Mn concentration. The minimum value of the thermal conductivity is  $1.979$  W/mK when the Mn concentration value  $x = 0.4$  at room temperature. The reduction of the thermal conductivity is explained by using Callaway's phonon transport model [9][10] expressed as

$$\kappa = \frac{k_B \omega_D^3}{2\pi^2 v} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\pi/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} \tau(\omega) dx \quad (1)$$

where  $k_B$  is Boltzmann constant,  $\omega_D$  and  $\theta_D$  are the debye frequency and temperature,  $T$  is the absolute temperature,  $v$  is velocity of sound,  $x = \hbar\omega/k_B T$  and  $\tau(\omega)$  is overall phonon relaxation time. The reduction of thermal conductivity mechanism consists of three phonon scattering processes as phonon-phonon scattering, grain boundary scattering and point-defect scattering, which all processes can be expressed in the term of scattering frequency of  $1/\tau$  as

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{1}{\tau_p(\omega)} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_D(\omega)} \quad (2)$$

The phonon-phonon scattering frequency is intrinsic reduction of thermal conductivity mechanism that it is a natural property of each material, and it can be written as

$$\frac{1}{\tau_D(\omega)} = B\omega^2 T^{-1} \quad (3)$$

The grain boundary scattering frequency depends on phonon group velocity  $v$  and grain size  $L$ , expressed as.

$$\frac{1}{\tau_B} = v/L \quad (4)$$

In this research, the experimental result indicates that Mn substitutes for Cr sites of  $\text{CuCrO}_2$  are able to reduce grain boundaries shown in Fig. 3. Thus, the reduction of grain boundaries probably causes the rate of phonon scattering to be increased according to Eq. 4.

The point-defect scattering frequency can be written as

$$\frac{1}{\tau_D} = A\omega^4 \quad (5)$$

The constant  $A$  can be considered as defect constant, written as [7]

$$A = \frac{\pi^2 v \theta}{3\hbar v^2} \Gamma \quad (6)$$

where  $\Gamma$  is point defect scattering, which consists of mass difference term of  $\Gamma_M$  and lattice strain term of  $\Gamma_s$ . They are stated as  $\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_s$ , as well as  $\Gamma_M$  and  $\Gamma_s$  can be expressed as

$$\Gamma_M = x(1-x) \left( \frac{M_I - M_{II}}{xM_I + (1-x)M_{II}} \right)^2 \quad (7.1)$$

$$\Gamma_s = x(1-x) \cdot \epsilon \left( \frac{r_I - r_{II}}{xr_I + (1-x)r_{II}} \right)^2 \quad (7.2)$$

where  $M_I(M_{II})$  is mass,  $r_I(r_{II})$  is atomic radius,  $\epsilon$  is lattice strain which  $\epsilon$  can be calculated from XRD data [11].  $\Gamma_M$  and  $\Gamma_s$  calculated are listed in the Table 2, Moreover, the  $\Gamma$  value is plotted with values of Mn concentration of  $x$  as shown in Fig 5.

Table 2. Shows the point defect scattering of  $\Gamma_M$  and  $\Gamma_s$  in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

Sample	$\Gamma_M$	$\Gamma_s$	$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_s$
$\text{CuCrO}_2$	-	-	-
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	0.000285	0.080905	0.081189
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.000501	0.14447	0.144971
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0.00065	0.223664	0.224314
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	0.000735	0.290302	0.291036

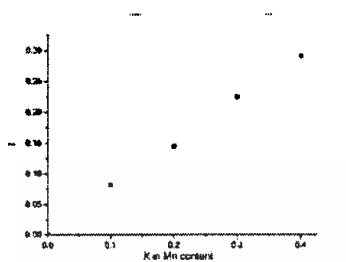


Fig. 5. Cross section scattering of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  with Mn Concentration

From the Table 2, the value of  $\Gamma_z$  is much higher than the value of  $\Gamma_M$ , which can indicate that the value of  $\Gamma$  mainly depends on  $\Gamma_z$ . Furthermore, from the equation 7.2 shows that the value of  $\Gamma$ , mainly depends on lattice strain because the difference of ionic radii between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  are quite low. Therefore, lattice strain modified by using Mn substitute for Cr can increase point defect scattering frequency of phonon which causes the thermal conductivity reduction.

## CONCLUSION

The polycrystalline of  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$  and  $0.4$ ) prepared by using the conventional solid-state reaction can be used to investigate the effect of Mn substitute for Cr of delafossite  $\text{CuCrO}_2$ , which directly affect the thermal conductivity value. The XRD result shows that main phase is delafossite structure, and shows a few impurity of  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  also when Mn is substituted for Cr at  $x = 0.3$  and  $0.4$ .

The result indicates that the thermal conductivity is decreased according to Mn concentration in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . The reduction of the thermal conductivity is explained by using the mechanism of point defect phonon scattering which is caused by Mn concentration in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . Therefore, to substitute Mn for Cr in delafossite structures is to increase rate of point defect scattering of phonon for reduction of thermal conductivity values.

## ACKNOWLEDGEMENTS

Authors would like to thank Mr Sompop Poomjan and Mr Prajya Tangjitsomboon for valuable consultation. Financial and facility were supported by Department of physics, faculty of science, King Mongkut's Institute of Technology

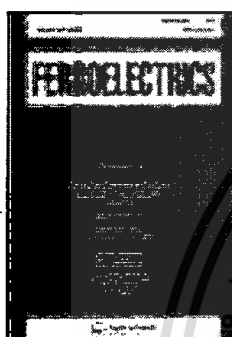
Ladkrabang. This work was also partly supported by Science Achievement Scholarship of Thailand. This work has been financial support by Science Achievement Scholarship of Thailand, funded by the office of the higher education commission.

## REFERENCES

- [1] A. P. Anrute, G.O. Laurazabal, C.Mondelli, J.P.Ramírez : *Chem. Int. Ed.* 52, 2013 9772-9775.
- [2] D.W. Bruce. Functional oxides John Wiley & UK, 2010.
- [3] C. Ruttanapun : *J. Solid State Chem.* 215, 2014 43-49.
- [4] C.Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai : *J. Appl. Phys.* 113, 2013.
- [5] K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, T. Kajitani : *J. Appl. Phys.* 47, 2008.
- [6] E. Guilmeau, A. Maignan, C. Martin : *J. Elec. Mat.* 38, 2009 1104-1108.
- [7] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani : *J. Elec. Mat.* 39, 2010 1798-1802.
- [8] Da Li, X. Fang, W. Dong, Z. Deng, R. Tao, S. Zhou, J. Wang, T. Wang, Y. Zhao, X. Zhu : *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 2009.
- [9] Z. Xingli, S. Zhaowei : *J. Semi.*, 32, 2011.
- [10] H. Muta, T. Kanemitsu, K. Kurosaki, S. Yamanaka : *Mat. Trans.* 47, 2006 1453-1457.
- [11] E. Purushotham, N.G. Krishna: *Bulletin of Materials Science.* 36, 2013 973-976.
- [12] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, A. Wichainchai, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, *Journal of Material Science and Applied Energy.* 2(2), 2013 1-5.

[7] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwungmoung and A. Charoenphakdee, "Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  Delafossite-Oxide", *Ferroelectrics*, 453:1, 75-83, 2013. [ISI IF: 0.391].

This article was downloaded by: [King Mongkut's Inst of Technology Ladkrabang], [Chesta Ruttanapun]  
 On: 10 December 2013, At: 22:44  
 Publisher: Taylor & Francis  
 Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:  
<http://www.tandfonline.com/loi/gfer20>

### Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ Delafossite-Oxide

Chesta Ruttanapun <sup>a, \*</sup>, Banjong Boonchom <sup>b, \*</sup>, Naratip Vittayakorn <sup>b, c</sup>, Adul Harnwungmoung <sup>d</sup> & Anek Charoenphakdee <sup>d</sup>

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

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

<sup>c</sup> Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>d</sup> Thermoelectrics and Nano Technology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi 60 Moo 3, Asian Highway, Huntra Phranakhon Si, Ayutthaya, 13000, Thailand

<sup>\*</sup> Advance Phosphate Materials and Alternative Fuel Energies Unit (APM-AFE), Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand  
 Published online: 09 Dec 2013.

To cite this article: Chesta Ruttanapun, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn, Adul Harnwungmoung & Anek Charoenphakdee (2013) Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  Delafossite-Oxide, *Ferroelectrics*, 453:1, 75-83. DOI: [10.1080/00150193.2013.842115](https://doi.org/10.1080/00150193.2013.842115)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.842115>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Taylor & Francis makes every effort to ensure the accuracy of all the information (the "Content") contained in the publications on our platform. However, Taylor & Francis, our agents, and our licensors make no representations or warranties whatsoever as to the accuracy, completeness, or suitability for any purpose of the Content. Any opinions and views expressed in this publication are the opinions and views of the authors,

## Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ Delafossite-Oxide

CHESTA RUTTANAPUN,<sup>1,5,\*</sup> BANJONG BOONCHOM,<sup>2,5</sup>  
 NARATIP VITTAYAKORN,<sup>2,3</sup> ADUL HARNWUNGGMOUNG,<sup>4</sup>  
 AND ANEK CHAROENPHAKDEE<sup>4</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>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>4</sup>Thermoelectrics and Nano Technology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi 60 Moo 3, Asian Highway, Huntra Phranakhon Si, Ayutthaya 13000, Thailand

<sup>5</sup>Advance Phosphate Materials and Alternative Fuel Energies Unit (APM-AFE), Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*The  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  delafossite sample, which is the simultaneous substitution of the Pt for Cu sites and the Sn for Fe sites of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite, has been investigated the simultaneous effect on electrical conductivity and Seebeck Coefficient for thermoelectric materials due to the previous reports of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  compound displaying high enhancement effect of electric conductivity and the  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  exhibiting large increasing of Seebeck coefficient. The sample of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  was synthesized by solid state reaction method. The crystal structure was characterized by XRD, and the valency oxidation state of the sample was evaluated by XPS. The electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermoelectric conductivity were measured in the high temperature range of 320 to 860 K. The measurement results show that, the sign of Seebeck value and result of XPS reveal the sample displaying p-type thermoelectric materials as confirming the simultaneous Pt and Sn-substituted contributing hole carrier. For the effect of simultaneous substitution, the Seebeck coefficient is enhanced in temperature lower than 650 K, while electrical conductivity displays small value in all temperature range. In surprising value, the thermal conductivity of the sample is smallest value in all temperature range. Totally, the ZT value of sample is obtained 0.07 at 860K as higher than that of the reference-based. This experiment confirms that the simultaneous Pt-doped and Sn-doped of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound show high ZT value in temperature higher than 700 K.*

**Keywords** Thermoelectric materials;  $\text{CuFeO}_2$  delafossite; Pt and Sn-doped; mixed oxidation state; dimensionless finger of merit ZT

Received December 11, 2012; in final form March 15, 2013.

\*Corresponding author. E-mail: krchesta@kmitl.ac.th, chesta.ruttanapun@gmail.com

[449]175

## 1. Introduction

The thermoelectric (TE) effect [1–2] is a phenomenon in materials where electricity can be generated from a temperature gradient. The thermoelectric coolers (TEC) can be applied for refrigerators and cooling systems. The reverse effect as thermoelectric generator (TEG) can be applied for electric generator source. The efficiency of thermoelectric device is controlled by materials properties of the  $ZT$  value that is a dimensionless Figure of Merit.  $ZT$  ( $= S^2\sigma T/\kappa$ ), where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity,  $\kappa$  thermal conductivity, and  $T$  is the absolute temperature, respectively. Recently, metal oxide materials show high performance for thermoelectric materials such as  $\text{CuFeO}_2$  compound. The  $\text{CuFeO}_2$  structure [3] is formed by 2-D layers of the  $\text{Cu}^+$  layer and the  $\text{FeO}_6$  octahedral-shaped layers which are alternative stacking along with the  $c$ -axis. The  $\text{Cu}^+$  cation is linearly bonded with two  $\text{O}^{2-}$  anions like dumbbell-shaped  $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]$  in  $c$ -axis. The  $\text{FeO}_6$  octahedral are formed by sharing of the  $[\text{FeO}_2]^-$  edge. The trivalent  $\text{Fe}^{3+}$  cation occupies the middle of the distortion octahedral block with surroundings of the six  $\text{O}^-$  ions.

Moreover, Benko et al. [4] have reported the  $\text{CuFeO}_2$  displaying p-type thermoelectric materials with the TE properties of  $S$  in  $544 \mu\text{V/K}$ , at room temperature. In addition, the  $\text{CuFeO}_2$  can be improved the TE properties by  $\text{Pt}^{1+}$  doped into  $\text{Cu}^{1+}$  sites such as  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ [5], or by Sn- (or Mg-) doped as into the  $\text{B}^{3+}$  sites as  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ [4],  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  [4]. Our previous works were improved TE properties by substitution the  $\text{Pt}^{1+}$  into the  $\text{Cu}^{1+}$  sites as  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  ( $x = 0.01, 0.03, \text{ and } 0.05$ ) [5] and by substitution the  $\text{Sn}^{2+}$  into the  $\text{Fe}^{3+}$  sites as the compound of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.03, \text{ and } 0.05$ ) [6]. The results reveal that the compound of  $\text{Pt}^{1+}$ -substituted into the  $\text{Cu}^{1+}$  sites for content of  $x = 0.05$  ( $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$ ) displays the maximum of electrical conductivity with no changing the Seebeck value, and the compound of  $\text{Sn}^{2+}$ -substituted into the  $\text{Fe}^{3+}$  sites for content of  $x = 0.03$  ( $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ ) shows the maximum Seebeck value with small reducing electrical conductivity. There have been report that the other compounds of delafossite group can be improve TE properties by simultaneous doped into A sites and B sites such as  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$  [7]. To the best of our knowledge; however, there has been no report concerning the improvement of the TE properties by simultaneous substitution of the Pt into Cu site and the Sn into Fe site of  $\text{CuFeO}_2$  compound.

This paper, therefore, aims to improve the thermoelectric properties of the  $\text{CuFeO}_2$  delafossite by simultaneous of the Pt-substituted into the Cu sites and the Sn-substituted into the  $\text{Fe}^{3+}$  sites in chemical formula of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_2$  in  $x = 0.05$  and  $y = 0.03$  with simultaneous effect on electrical conductivity and Seebeck coefficient. The result of partial substitution of the Pt and Sn on thermoelectric properties has been investigated. The x-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and thermoelectric properties have been characterized. The results of the effect Pt and Sn substitution into the  $\text{CuFeO}_2$  are reported with comparison to  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  and  $\text{CuFeO}_2$  results of our previous works [5–6].

## 2. Materials and Methods

Polycrystalline specimen of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  was synthesized by a conventional direct solid-state reaction. Stoichiometric amounts of high-purity powders  $\text{CuO}$ (99.98%),  $\text{PtCl}_2$ (98%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (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  $950^\circ\text{C}$  for 6 h. 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  $1050^\circ\text{C}$  under air atmosphere for 24 hours.

The phase of the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  specimen 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 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was performed on AXIS Untra DLD with 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 thermal conductivity was determined from thermal diffusivity and specific heat on pellets of 12 mm diameter with thickness of 1.6 mm by using the ULVAC SINKU RIKO Inc. model: TC-7000 laser-flash method.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Material Characterization

The XRD patterns of the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  sample are showed in Figure 1 The standard phase of ICSD:01-075-2146 for the  $CuFeO_2$  delafossite are inserted for referencing phase. The XRD peaks of the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  sample display phase of the delafossite structure relating to the ICSD: 01-075-2146 file and an impurity phase of the  $CuO$  (ICSD Card File:01-089-5897). The results of XRD patterns of the sample show all peaks corresponding to the peaks of the referencing phase and appear the phase of the  $CuO$ . This result confirms that the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  forms phase of the delafossite structure.

The lattice spacing parameter of the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  samples contain 3.0459 Å and 17.1556 Å for the a-axis and c-axis length, respectively. The lattice distance of the  $CuFeO_2$ -based [5] for the a-axis and the c-axis is in 3.0334 Å and 17.1598 Å, respectively. The results show that the lattice parameter of the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  samples is larger than that of  $CuFeO_2$  sample-based [5]. This effect is occurred from the partial substitution

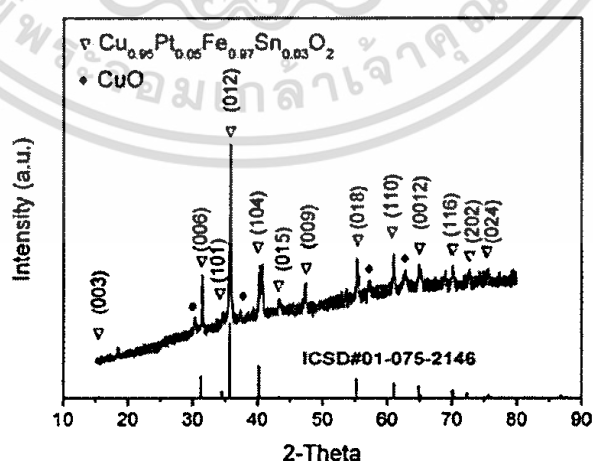


Figure 1. The XRD patterns of the  $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$  sample. (Color figure available online.)

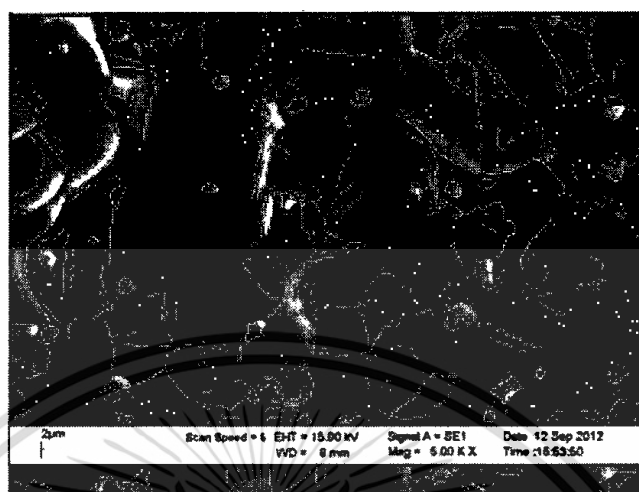


Figure 2. The microstructure and morphology of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample. (Color figure available online.)

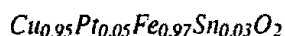
of the large atomic radii of the  $\text{Pt}^{1+}$  (0.60 Å) into the  $\text{Cu}^{1+}$  (0.46 Å) sites and the  $\text{Sn}^{2+}$  (1.36 Å) into the  $\text{Fe}^{3+}$  (0.69 Å) sites of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite structure.

The morphology for microstructure of the sample as observed by SEM is shown in the Figure 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 around in 1 to 6  $\mu\text{m}$ .

The 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 as shown in Figure 3 The spectrum of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample and  $\text{CuFeO}_2$ -based [5] are shown in Figure 3(a), 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  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  is shown in Fig. 3(b). The results show that the binding energies of the  $\text{Sn}3d_{5/2}$  and  $\text{Sn}3d_{3/2}$  signals exhibit 485.8 eV and 494.2 eV, respectively as shown in Fig. 3(b). Li [8] and Cantão [9] have reported that the binding energy for the  $\text{Sn}3d_{5/2}$  of  $\text{Sn}^{2+}$  peak is assigned at 485.8 eV and for  $\text{Sn}3d_{3/2}$  of  $\text{Sn}^{2+}$  peak is centered at 494.8 eV. Thus, the XPS peaks of the sample indicate that the oxidation state of 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  $\text{Sn}^{2+}$  oxidation state.

### 3.2. Thermoelectric Properties

**3.2.1 Seebeck coefficient and electrical conductivity.** The Seebeck coefficient ( $S$ ) and electrical conductivity ( $\sigma$ ) of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample as a function temperature are compared with the results of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5],  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  [6] and the  $\text{CuFeO}_2$  [5–6] based are shown in Figure 4 The results show that Seebeck coefficients of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample are positive sign over the measured temperature range. This result confirmed that the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound is p-type thermoelectric materials as dominating by the hole major carriers. The  $S$  results, at room temperature, of the sample are approximately 325  $\mu\text{V/K}$ . In addition, the  $S$  values are increased from 337 to 350  $\mu\text{V/K}$  in the temperature range of 320 to 460 K, while the  $S$  values are decreases from 350 to 317  $\mu\text{V/K}$  in the temperature range of 460 to 860 K. In comparison, the  $S$  results of the sample at temperature range of 320 to 650 K are higher than that results of the



[453]/79

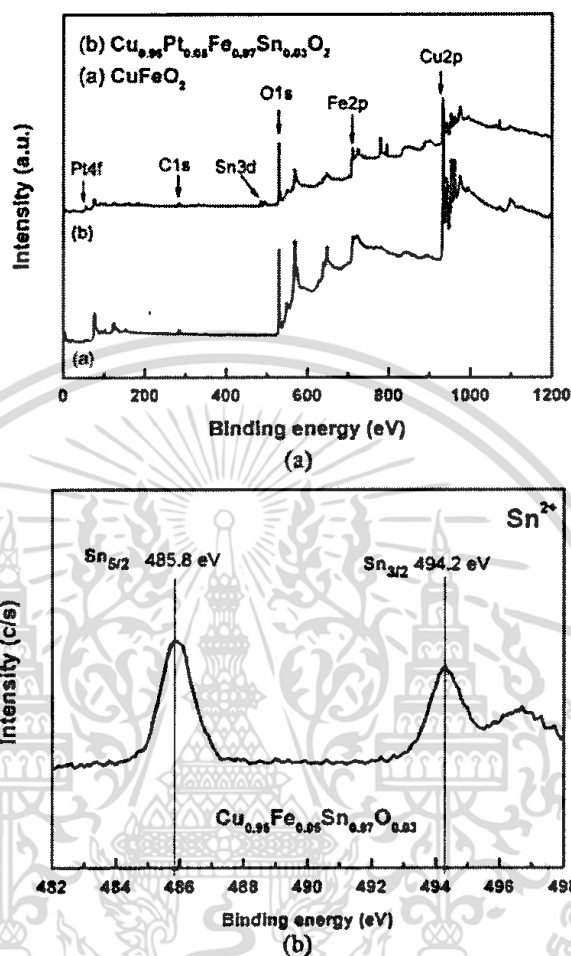


Figure 3. (a) The XPS spectrum of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample and  $\text{CuFeO}_2$ -based [5]. (b) The XPS spectrum of the  $\text{Sn}3d_{5/2}$  and  $\text{Sn}3d_{3/2}$  signals of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample. (Color figure available online.)

$\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5],  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  [6] and the  $\text{CuFeO}_2$  [5–6] based, whereas the  $S$  results of the sample in temperature  $> 650$  are higher than that results of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5] and  $\text{CuFeO}_2$  [5–6] based and lower than that results of  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  [6].

For p-type of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ , the nature is due to the  $\text{Sn}^{2+}$  substituted for the  $\text{Fe}^{3+}$  site and the  $\text{Pt}^{1+}$  substituted for the  $\text{Cu}^{1+}$  site of  $\text{CuFeO}_2$  donating holes to structure[4]. Consequently, the chemical formula of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  can be written by  $\text{Cu}^{1-x}\text{Pt}^+_x[\text{Fe}^{3+}]_{1-2y}[\text{Fe}^{4+}]_y[\text{Sn}^{2+}]_y\text{O}_2$ , ( $x = 0.05$ ,  $y = 0.03$ ). The chemical formula exhibits a strong correlation of orbital and spin degeneracy for carries with mixing the valency oxidation states between the  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) state and  $\text{Fe}^{4+}$  ( $3d^5$ ) state which are affect in enhancing of Seebeck value.

The electrical conductivities ( $\sigma$ ) of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples as a function of the temperature range are shown in Figure 4 The results show that the electrical conductivity of the sample increases with increasing the temperature. The  $\sigma$  values are approximately 0.02 S/cm at room temperature. The values increased from 0.02 to 4.5 S/cm in

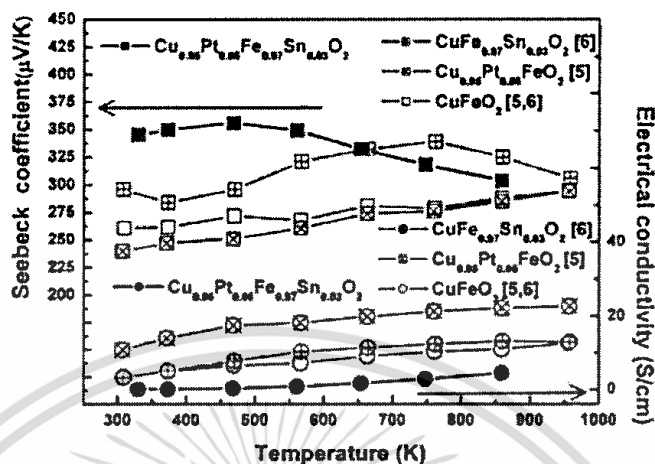


Figure 4. The Seebeck coefficient and electrical conductivity as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample and the reference  $\text{CuFeO}_2$ -based [5]. (Color figure available online.)

the temperature range of 320 to 860 K. All values of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples are lower than that value of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5],  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  [6] and  $\text{CuFeO}_2$  based [5–6].

For p-type of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound, the electrical conduction is affected from substitution of the  $\text{Pt}^{1+}$  for  $\text{Cu}^{1+}$  sites [4] and the  $\text{Sn}^{2+}$  for  $\text{Fe}^{3+}$  sites [4] to produce the mixed valency  $\text{Cu}^{1+}/\text{Pt}^{1+}$  in Cu sites and mixed valency  $\text{Fe}^{3+}/\text{Sn}^{2+}$  in Fe sites. Also, the carriers can hop between  $\text{Cu}^{1+}$  and  $\text{Pt}^{1+}$  sites on Cu-Cu plan and between  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Sn}^{2+}$  sites in octahedral layer for contributing electronic conduction. The small value of the electrical conductivity may be effect from the grain size of the sample smaller than that of the  $\text{CuFeO}_2$  sample-based [5].

**3.2.2 Power factor and thermal conductivity.** The power factor and thermal conductivity ( $\kappa$ ) of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample as a function temperature are compared with the results of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5],  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  [6] and the  $\text{CuFeO}_2$  based [5–6] are shown in Figure 5 The power factor ( $PF = \sigma S^2$ ) can be calculated from the measured electrical conductivity ( $\sigma$ ) and Seebeck coefficient ( $S$ ). The  $PF$  results of the sample are increased with increasing temperature. The results are in range of  $0.2 \times 10^{-4}$  to  $0.3 \times 10^{-4}$   $\text{W/m}^2\text{K}^2$  with temperature ranging from 320 to 360 K. All values of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  samples are lower than that value of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5],  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  [6] and  $\text{CuFeO}_2$  based [5–6]. The small value is effect from the small value of electrical conductivity.

The thermal conductivity ( $\kappa$ ) of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample is measured using a laser flash method in the relation  $\kappa = aDC_p$  [10] equation, where  $D$ ,  $C_p$  and  $a$  are the density of sample, heat capacity and thermal diffusivity, respectively. The experimental bulk density ( $a$ ) of the sample is  $4.4504 \text{ g/cm}^3$  which is 77.04% for the percentage ratio of bulk density to theoretically density. This value indicates that the density of the sample is reasonable for using to compute in the thermal relation equation for representing its thermal conductivity.

The  $\kappa$  values of the sample are in ranging of 0.59 to 1.0  $\text{W/m}\cdot\text{K}$  as shown in Fig. 5. The values of the sample are smaller than that values of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5], and  $\text{CuFeO}_2$ -based [5] in 4 to 6 times. For total thermal conductivity, the  $\kappa$  value is expressed



[455]/81

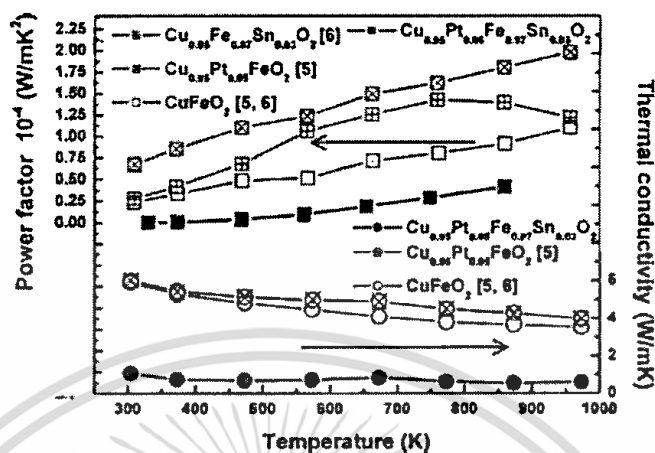


Figure 5. The power factor and thermal conductivity as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample and the reference  $\text{CuFeO}_2$ -based [3]. (Color figure available online.)

by the reaction of  $\kappa = \kappa_l + \kappa_e$  [10], where the  $\kappa_l$  and  $\kappa_e$  are the thermal conductivity of the phonon and the electronic contribution, respectively. By the Wiedemann-Franz law [10], the  $\kappa_e$  is expressed by  $\kappa_e = L_0 T \sigma$ , where  $L_0$  is the Lorenz factor ( $= 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ ),  $T$  is the absolute temperature,  $\sigma$  is the electrical conductivity. From calculation, the results of  $\kappa_e$  value are lower than  $0.1 \text{ W/mK}$ . Therefore, the major effect for controlling of the thermal conductivity effect of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound is supported by the phonon mechanism. At high temperatures, the  $\kappa_l$  mechanism part is dominated by the phonon-phonon scattering expressed by Keyes's equation [11] as follows:

$$\kappa_l = \left( \frac{B}{T} \right) \left[ \frac{(\rho^{2/3} T_m^{3/2})}{M^{7/6}} \right],$$

where  $B$  is the proportionality constant,  $T_m$  is the melting temperature,  $M$  is the average atomic mass,  $\rho$  is the material density, and  $T$  is the operation temperature. By the Keyes's equation, the equation implies that the  $\kappa_l$  value is inversely depended on the average atomic mass. Obviously, the low lattice thermal conductivity value is affected on the large atomic mass in material. The Sn and Pt atom which contains the atomic mass in 118.71 and 195.08 g/mole, respectively is larger than that the atomic mass of the Fe (55.84 g/mole) and Cu (63.54 g/mole) atom. This is effect to small thermal conductivity for of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound.

**3.2.3 Dimensionless figure of merit (ZT).** The temperature dependence of the ZT value of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample as a function of the temperature range of 320 to 860 K is shown in Figure 6 The ZT values of the sample are increased with the increasing temperature. The ZT in the temperature range 320 to 560 K is closely to the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5] and  $\text{CuFeO}_2$  based [5], while the ZT in the temperature  $> 700$  is higher than that of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5] and  $\text{CuFeO}_2$  based [5]. At the temperature 860 K, the ZT of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample is higher than that of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$  [5] and  $\text{CuFeO}_2$ -based [5] as approximated 2 and 3 times, respectively. Indeed, the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound can be improved the ZT value at high temperature.

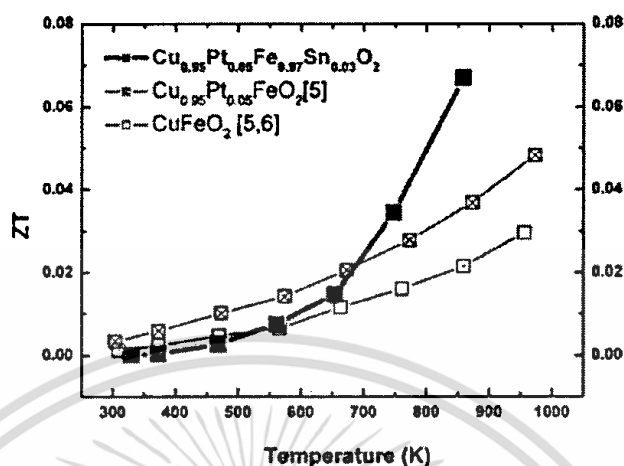


Figure 6. The  $ZT$  value as a function of temperature for the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample and the reference  $\text{CuFeO}_2$ -based [5]. (Color figure available online.)

#### 4. Conclusions

The research aims to investigate the simultaneous substitution of the Pt for Cu sites and the Sn for Fe sites for thermoelectric properties of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite in content of the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound. The  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  sample was synthesized by the solid state reaction for comparison with the  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{FeO}_2$ ,  $\text{CuFe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  and  $\text{CuFeO}_2$  reference sample-based. The measurement result show the sample is p-type thermoelectric materials. The results of Seebeck are in the range of 300 to 350  $\mu\text{V/K}$  and of electrical conductivity are in range of 0.02 to 4.5 S/cm. The effect of the simultaneous substitution show that the Seebeck coefficient is larger than that of the reference sample-based in temperature  $>960$  K, whereas the electrical conductivity is lower than that of the reference sample-based in all temperature range. This results exhibits that the simultaneous substitution is large effect to enhance Seebeck value in high temperature, while effect to reduce electric transport. The effect contributes to low the power factor value of the sample. In un-expected value, the thermal conductivity is lower than that of the reference sample-based as approximately in 3 times. Totally, the  $ZT$  value of the sample, at  $>700$  K, is higher than that of the reference sample-based in 3 times. The  $ZT$  value displays 0.07 at 860 K. Above results can be conclude that the simultaneous substitution of  $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  compound can improve the  $ZT$  value for thermoelectric properties at temperature  $>700$  K.

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

#### References

1. A. F. Ioffe, Infosearch limited, London, 1957.
2. D. M. Rowe (ed). "CRC Handbook of Thermoelectrics", Boca Raton: CRC, 1995.

3. P. Dordor, J. P. Chaminade, A. Wichainchai, E. Marquestaut, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagenmuller, and A. Ammar, Crystal growth and electrical properties of  $CuFeO_2$  single crystals. *J. Solid State Chem.* **75**, 105–112 (1988).
4. F. A. Benko and F. P. Koffyberg, Optoelectronic properties of p- and n-type Delafossite. *J. Phys. Chem. Solid.* **48**, 431–434 (1987).
5. C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, and T. Seetawan, Thermoelectric properties of  $Cu_{1-x}Pt_xFeO_2$  ( $0.0 \leq x \leq 0.05$ ) delafossite-type transition oxide. *J. Alloys Compd.* **509**, 4588–4594 (2011).
6. C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, and A. Wichainchai, Electrical and optical properties of p-type  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$  ( $x = 0.03, 0.05$ ) delafossite-oxide. *J. Appl. Phys.* **113**, 023103 (2013).
7. S. Shibusaki, W. Kobayashi, and I. Terasaki, Transport properties of the delafossite Rhoxide  $Cu_{1-x}Ag_xRh_{1-y}Mg_yO_2$ : Effect of Mg substitution on the resistivity and Hall coefficient. *J. Phys. Rev. B* **74**, 235110–6 (2006).
8. Q. Li, T. Kako, and J. Ye, Facile ion-exchanged synthesis of Sn2D incorporated potassium titanate nanoribbons and their visible-light-responded photocatalytic activity. *Inter. Jour. Hydro. Energy* **36**, 4716–4723 (2011).
9. F. Cantão, W. Melo, L. Oliveira, and A. Silva, Utilization of  $Sn/Nb_2O_5$  composite for the removal of methylene blue. *Quim. Nova* **33**, 528–531 (2010).
10. G. S. Nolas, J. Sharp, and H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, New York: Springer-Verlag, 2001.
11. R. W. Keyes, High-temperature thermal conductivity of insulating crystal: relation to the melting point. *J. Phys Rev* **115**, 564–67 (1959).

[8] เชษฐา รัตนพันธุ์, การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดง ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน, วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดง  
ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน

Thermoelectric Properties Improvement of Cu-based Delafossite by  
Partial Substitution Doping

เชษฐา รัตนพันธุ์

Chesta Ruttanapun

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ถนนจตุรบูรพา เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520 ประเทศไทย

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้กล่าวถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในสารประกอบเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดง ( $\text{Cu}^{2+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$ ) ด้วยวิธีการแทนที่บางส่วนของไอออน  $M^{2+}$  ลงในตำแหน่งอะตอม B โดยในกรณีของธาตุที่มีรัศมีไอออน  $M^{2+}$  เล็กกว่ารัศมีไอออน  $B^{3+}$  เพื่อให้สามารถแทนที่ได้ แล้วมีผลทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในกรณีของอะตอม B ควรเป็นธาตุในกลุ่มของธาตุทรานซิชันเพราะจะเกิดการสั่นพ้องอย่างเข้มข้นระหว่าง Spin และ Orbital ของประจุไฟฟ้า มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงขึ้นอีก และเพื่อให้เกิดการลดต่ำลงของค่าสภาพนำความร้อนต่ำ ควรเลือกธาตุ  $M$  ที่มีมวลอะตอมขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้น้ำหนักของสารประกอบเพิ่มขึ้น มีผลต่อการลดลงของค่าสภาพนำความร้อน เมื่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกทั้ง 3 ค่าถูกปรับปรุงขึ้นแล้ว จะให้ค่า  $ZT$  ของสารประกอบเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดงสูงขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้สามารถเพิ่มค่า  $ZT$  ของสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  เดลาฟอสไซต์ ด้วยการแทนที่บางส่วนของไอออน  $\text{Sm}^{2+}$  ลงในตำแหน่งอะตอม Fe ตามสูตร  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_2$  โดยเพิ่มค่า  $ZT$  เป็น 0.06 ใน  $x=0.03$  และ 0.12 ใน  $x=0.05$  ที่อุณหภูมิ 950 K จากที่  $\text{CuFeO}_2$  มีค่า  $ZT$  0.025 ที่ 950 K

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก, เดลาฟอสไซต์, การแทนที่บางส่วน

E-mail address: chesta.ruttanapun@gmail.com, krchesta@kmit.ac.th โทรศัพท์: +66(2)326-4339-539 ต่อ 285-6

### Abstract

This article concerns with the thermoelectric properties improvement of Cu-based delafossite ( $\text{Cu}^{1+}\text{B}^{2+}\text{O}_2$ ) by  $M^{2+}$  cations partial substitution for B sites. By substitution, ionic radii of  $M^{2+}$  ions should smaller than ionic radii of  $\text{B}^{2+}$  cations for a resulting of increasing the electrical conductivity. In case of B sites, it should be selected in the transition element for enhancing the Seebeck coefficient as a resulting from the strong correlation between spin and orbital of charge carriers. For reducing the thermal conductivity, the  $M$  should be selected in large atomic mass element for raising molecule weight. Totally, when the 3 values of thermoelectric properties are improved, the  $ZT$  value of the Cu-based delafossite is enhanced. By the reason, the  $ZT$  values, which are 0.06 and 0.12 for  $x=0.03$  and 0.05 respectively at 950 K, of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite can be improved by partial substitution of  $\text{Sn}^{2+}$  cation for Fe sites ( $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ) as referencing with  $ZT = 0.025$  of at 950 K for  $\text{CuFeO}_2$ .

Keywords: Thermoelectric, Delafossite Oxide, Partial Substitution

### 1. บทนำ

จากกิจกรรมในการดำรงชีวิตมนุษย์มักจะมีการใช้พลังงานความร้อนในรูปแบบต่างๆ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วมักมีความร้อนสูญเสียและเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก เช่น ความร้อนจากท่อไอเสียของรถยนต์ ความร้อนเหลือทิ้งจากเครื่องใช้ในบ้านเรือน ความร้อนสูญเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ หรือแม้แต่ความร้อนจากแสงแดดที่มีเกือบตลอดทั้งปีของประเทศไทยเอง จากที่ได้กล่าวมาจะเห็นได้ว่ามีแหล่งพลังงานความร้อนสูญเสียอยู่มากมาย จึงควรให้ความสนใจ คิด วิจัย และพัฒนาอุปกรณ์ประยุกต์ เพื่อที่จะนำความร้อนดังกล่าวกลับมาใช้ประโยชน์ได้ เช่นการนำมาใช้เพื่อผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า

วัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นไฟฟ้าได้โดยตรงนั้นที่ในตัวเอง เรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [1] โดยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเกิดขึ้นเป็นในวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความแตกต่างของอุณหภูมิบนวัสดุเป็นให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ทันทีในตัวเองและยังสร้างปรากฏการณ์ผกผันกลับได้ ซึ่งสามารถประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนได้ และยังประยุกต์เป็นตัวสร้างความเย็นจากพลังงานไฟฟ้าได้ ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็น วัสดุที่น่าสนใจสำหรับการนำมาผันความร้อนสูญเสียให้เป็นพลังงานไฟฟ้า

## 2. เทอร์โมอิเล็กทริก

### 2.1 หลักการเทอร์โมอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [1] ประกอบด้วย 2 ปรากฏการณ์หลัก คือ ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และ ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect) ทั้ง 2 ปรากฏการณ์นี้สามารถผันกลับหากันได้

สำหรับปรากฏการณ์ที่ 1) ปรากฏการณ์ซีเบค เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุที่สามารถสร้างความต่างศักย์ไฟฟ้าให้เกิดขึ้นจากความแตกต่างของอุณหภูมิในวัสดุได้ ถูกค้นพบโดย Thomas Seebeck มีสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ (1)

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

เมื่อ  $S$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค  $T$  คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า  $T$  คือ ค่าอุณหภูมิ  $\Delta V$  คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า  $\Delta T$  คือ ค่าความต่างอุณหภูมิ สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $S$ ) มีค่าเป็น ได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น ในสารกึ่งตัวนำจะมีค่าเป็นบวกเมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type และมีค่าเป็นลบ เมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type

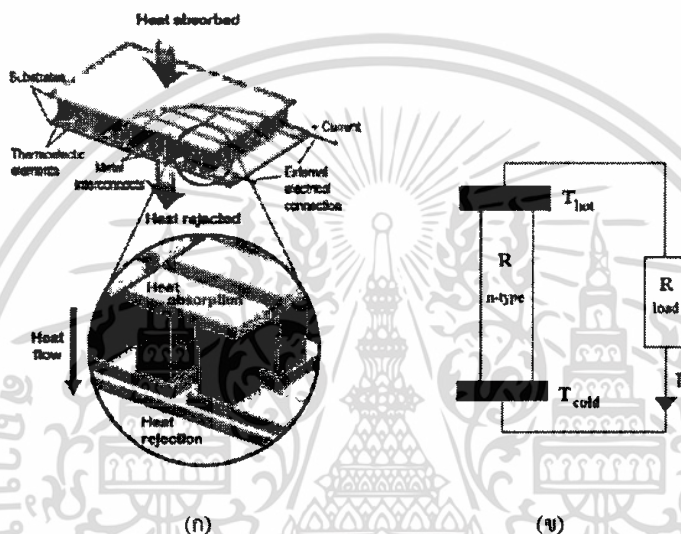
ปรากฏการณ์ที่ 2) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ เป็นปรากฏการณ์ที่มีค่าคงที่เป็นสัดส่วนระหว่างความร้อนที่เกิดขึ้นในวัสดุกับกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไปให้แก่วัสดุ ถูกค้นพบโดย Jean Peltier มีสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ (2)

$$Q = \Pi I \quad (2)$$

เมื่อ  $Q$  คือ ค่าความร้อน  $\Pi$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์  $I$  คือ ค่ากระแสไฟฟ้า

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [3] สามารถประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าได้เรียกว่า Thermoelectric Generator โดยประยุกต์ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค ส่วนปรากฏการณ์เพลเทียร์นั้นสามารถประยุกต์เป็นตัวทำความเย็น เรียกว่า Thermoelectric Cooler รายงานของ Snyder [2] ได้อธิบายการสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถประกอบขึ้นจากเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกหลายเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยโมดูลจะถูกประกอบขึ้นจากเซลล์ชนิด n-type และ p-type อย่างละ 1 เซลล์ เชื่อมต่อกันระหว่างทั้ง 2 เซลล์ ด้วยแผ่นตัวนำบาง และประกบด้านบนและล่างด้วยแผ่นเซรามิกเพื่อเป็นตัวดูดซับหรือคายความร้อนให้ไหลผ่านอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ในการประยุกต์ใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น สามารถใช้งานได้

หลากหลาย เช่น ประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ ประยุกต์สร้างตู้เย็นขนาดเล็กพกพาเคลื่อนที่ได้ ประยุกต์สร้างไฟฟ้าจากความร้อนของแสงแดดโดยการรวมความร้อนจากแสงแดดไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังของมนุษย์



รูปที่ 1. (ก) ส่วนประกอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก [2] (ข) ตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก 1 เซลล์ [3]

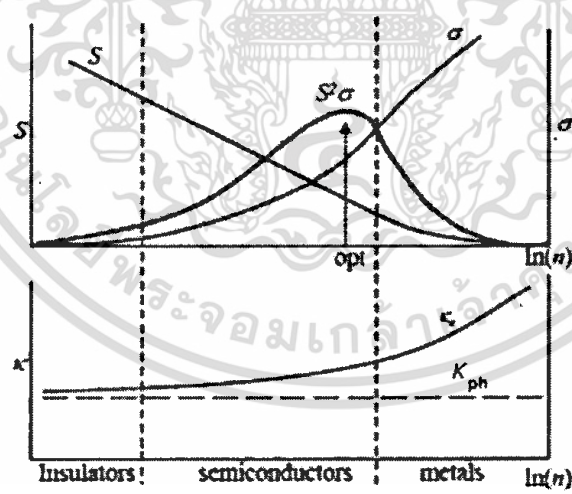
ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของตัวกำเนิดไฟฟ้าของเทอร์โมอิเล็กทริก 1 เซลล์นั้น Cox [3] ได้อธิบายไว้ว่าจะเกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการผันพลังงานเมื่อความต้านทานภายนอก ( $R_{load}$ ) เท่ากับความต้านทานภายใน ( $R_{int}$ ) ของตัวกำเนิดไฟฟ้า สามารถเขียนเป็นสมการของประสิทธิภาพ ( $\eta$ ) การผันพลังงานของตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกดังสมการ (3)

$$\eta = \frac{P_o}{Q_i} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \times \frac{\left[ 1 + Z \left( \frac{T_c + T_h}{2} \right) \right]^{1/2} - 1}{\left[ 1 + Z \left( \frac{T_c + T_h}{2} \right) \right]^{1/2} + \frac{T_h}{T_c}} \quad (3)$$

เมื่อ  $\eta$  คือ ค่าประสิทธิภาพของตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก  $P_o$  คือ พลังงานไฟฟ้าที่ออกมา  $Q_c$  คือ พลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับเทอร์โมอิเล็กทริก  $T_c$  และ  $T_h$  คืออุณหภูมิด้านร้อนและเย็นของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ตามลำดับ และ  $Z$  คือ Figure of merit

2.2 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ

จากสมการที่ (3) จะเห็นได้ว่ามี 2 ปัจจัยที่จะทำให้  $\eta$  มีค่าสูงขึ้น (1) ได้แก่ 1)  $\frac{T_h - T_c}{T_c}$  มีค่าสูงซึ่งขึ้นอยู่กับรูปร่างและรูปแบบของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถสร้างความแตกต่างของอุณหภูมิได้สูงสุด และ 2)  $ZT = Z \left( \frac{T_c + T_h}{2} \right)$  มีค่าสูง โดยที่  $Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$  เมื่อ  $S$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค  $\sigma$  คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า และ  $\kappa$  คือ ค่าสภาพนำความร้อน  $T$  คือ ค่าอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่างร้อนกับเย็น จะเห็นได้ว่า ค่า  $Z$  นั้นเป็นค่าของสมบัติวัสดุเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงให้  $ZT$  เป็นค่าสมบัตินี้ของเทอร์โมอิเล็กทริก เรียกว่า ค่า Dimensionless Figure of Merit เป็นค่าที่ไม่มีหน่วย ถ้า  $ZT$  ในวัสดุใดมีค่ามาก ก็จะสามารถนำพลังงานได้มาก ซึ่ง  $ZT$  มีค่าสูงก็ต่อเมื่อ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีค่า  $S$  และ  $\sigma$  สูง แต่มีค่า  $\kappa$  ที่น้อยๆ จึงจะเป็นวัสดุที่ดีสำหรับเทอร์โมอิเล็กทริก โดยความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ นั้นได้แสดงในรูปที่ 2



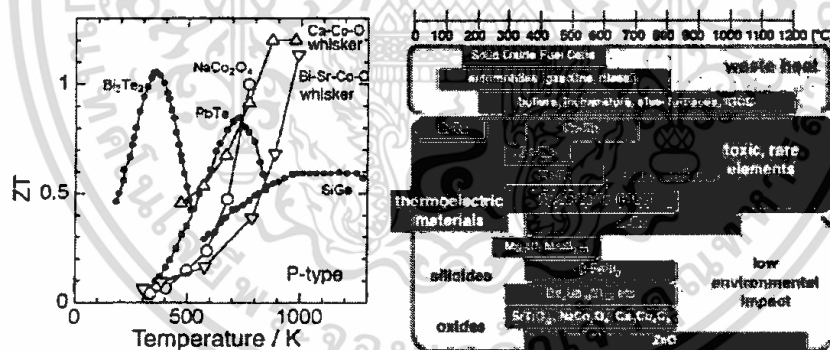
รูปที่ 2. ค่าความสัมพันธ์และค่าสูงสุดที่จะเป็นได้ของ  $ZT$  เมื่อ  $\kappa_c$  คือค่าสภาพนำความร้อนจากท่อนำไฟฟ้า  $\kappa_m$  คือค่าสภาพนำความร้อนจากโฟนอน  $n$  คือจำนวนความหนาแน่นของประจุพาหะ [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า  $ZT$  สูง ที่รู้จักคือสารประกอบ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [1, 5] มีค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกดังนี้คือ  $S$  ประมาณ  $200 \mu\text{V/K}$   $\sigma$  ประมาณ  $50 \times 10^3 \text{ S/m}$  ถึง  $100 \times 10^3 \text{ S/m}$  และ  $K$  ประมาณ  $1.5 \text{ W/mK}$  ที่อุณหภูมิห้อง คือเป็นค่า  $ZT$  ได้ประมาณ 1 ดังแสดงในรูปที่ 3 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น  $ZT$  ของ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  กลับมีค่าตกลงเรื่อยๆ ซึ่งสะท้อนเห็นว่าไม่เหมาะสมกับการใช้ประโยชน์ในขั้นเป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง โดยในความเป็นจริงแล้วความร้อนที่เหลือทิ้งมักมีค่าสูงมากกว่าอุณหภูมิห้อง อาจเกินกว่า 1,000 K ดังนั้นสารประกอบ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาสร้างอุปกรณ์กำเนิดเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับผันไฟฟ้าจากความร้อนเหลือทิ้ง

งานวิจัยของ Oumali [5] รายงานว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารประกอบออกไซด์มีค่า  $ZT$  สูงเกือบถึง 1 ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 K เช่นสารประกอบ  $\text{NaCo}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaCoO}$  [5] ดังแสดงในรูปที่ 3 รายงานดังกล่าวนี้เองที่เป็นแรงดึงดูดให้กลุ่มวิจัยต่างมีความสนใจในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากสารประกอบออกไซด์ เพราะสารประกอบออกไซด์ นั้นสามารถทนอุณหภูมิสูงมาก (ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิของความร้อนเหลือทิ้ง) มีราคาถูก ไม่มีพิษ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังแสดงแผนภาพไว้ในรูปที่ 3



รูปที่ 3. ค่า  $ZT$  ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทต่างๆ[5]

นอกเหนือจากที่กล่าวข้างต้นแล้ว Kajitani และคณะ [6] ได้รายงานอีกว่าในสารประกอบออกไซด์ตระกูลเดลลาฟอสไซต์ (Delafossite) แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สารประกอบตระกูลนี้ได้แก่  $\text{CuFeO}_2$  มีค่า  $S$  อยู่ในช่วง 300 ถึง 550  $\mu\text{V/K}$  [6] และค่า  $ZT$  เป็น 0.04 ที่ 960 K และยังมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่า 1,200  $^{\circ}\text{C}$  อีกด้วย สามารถที่จะนำไปผันไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิของความร้อน

วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

เหลือทิ้งได้ ข้อดีสารประกอบดังกล่าวคือสามารถเตรียมได้ง่าย จากวัตถุดิบมีราคาถูก และสารประกอบในตระกูลดังกล่าวยังมีอีกหลายตัว เช่น  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuPdO}_2$  ที่แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นสารประกอบเคลาฟอสไฟท์จึงน่าสนใจที่จะนำมาเป็นส่วอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกชนิดใหม่ได้จากความรู้

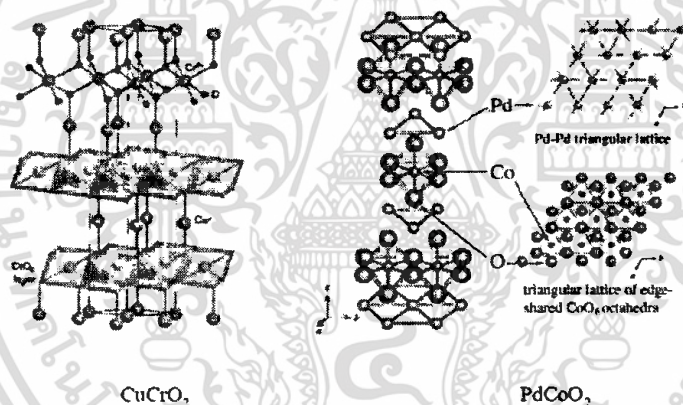
### 3. สารประกอบเคลาฟอสไฟท์

Prewitt กับคณะ [7] และ Marquardt กับคณะ [8] ได้อธิบายโครงสร้างของประกอบเคลาฟอสไฟท์ไว้ว่าเป็นสารประกอบประเภทออกไซด์แบบ 3 องค์ประกอบ มีสูตรทั่วไปคือ  $\text{ABO}_3$  และ สูตรทางเคมีคือ  $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}(\text{O}^{2-})_2$  เมื่อไอออน A ประกอบด้วยธาตุ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^2+$  และ  $\text{Pd}^{2+}$  ส่วน ไอออน  $\text{B}^{3+}$  จำนวนได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้ กลุ่ม 1 เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ธาตุ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh เป็นคั้นกลุ่ม 2 เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ธาตุ Sc, Y, La กลุ่ม 3 เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ธาตุ B, Ga, Al, In, Tl และ กลุ่ม 4 เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ธาตุ Pr, Nd, Sm, Eu เป็นต้น ตัวอย่างสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ เช่น  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuRhO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuCoO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$ , and  $\text{PtCoO}_2$  เป็นต้น

Maignan กับคณะ [9] และ Takatsu กับคณะ [10] ได้อธิบายโครงสร้างผลึกของสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ว่ามี Unit Cell เป็นแบบ Hexagonal ใน Space Group  $R\bar{3}m$  มี Primitive Cell เป็นแบบ Rhombohedral โดยโครงสร้างจะเรียงสลับกันแบบซ้ำๆ ในแนวแกน Z โดยมี ชั้น ของ O-A-O กลายคัมเบต สลับกับชั้นบลิ๊กทรงเหลี่ยมหกหน้าของ  $\text{BO}_6$  โดยชั้นของคัมเบตมีไอออน A ปิดเกาะกับไอออน  $\text{O}^{2-}$  จำนวน 2 ไอออน ในลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear Coordination) เรียงในแนวแกน Z ส่วนชั้นบลิ๊กทรงเหลี่ยมหกหน้า  $\text{BO}_6$  เกิดจากการแชร์กันหกหน้าของ  $[\text{BO}_6]^{4-}$  ที่มี ไอออน  $\text{B}^{3+}$  อยู่ตรงกลางของบลิ๊ก โดยที่ไอออน B จะปิดเกาะกับ ไอออน  $\text{O}^{2-}$  จำนวน 6 ไอออน มุมที่แบ่งของโครงสร้างทรงเหลี่ยมถูกปิดเกาะติดกับไอออน A ในแนวขนานกับ แกน Z สำหรับระนาบของไอออน A นั้นทำหน้าที่เชื่อมชั้นบลิ๊กทรงเหลี่ยมหกหน้าเข้าด้วยกันระนาบของชั้น ไอออน  $\text{O}^{2-}$  ขณะที่ไอออน O นั้นทำหน้าที่กับไอออน A จำนวน 1 ไอออน และ ทำหน้าที่กับ ไอออน B จำนวน 3 ไอออน ไอออน O จึงมีลักษณะเชื่อม 4 แขน (Tetrahedral Coordination) ในรูปที่ 4 แสดงตัวอย่างโครงสร้างสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ของ  $\text{CuCrO}_2$  และ  $\text{PdCoO}_2$

Rogers และ คณะ [11] ได้อธิบายการนำไฟฟ้าในโครงสร้างเคลาฟอสไฟท์ สามารถแบ่งสมบัติการนำไฟฟ้าได้เป็น 2 พวก คือพวกโลหะ กับ พวกสารกึ่งตัวนำ โดยสารประกอบจะเป็นโลหะเมื่อ A = Pt หรือ Pd เช่น  $\text{PdCoO}_2$  หรือ  $\text{PtCoO}_2$  เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนใน d Orbital ของไอออน  $\text{A}^+$  ( $\text{Pt}^2+$  หรือ

$\text{Pd}^d$ ) มีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เต็มชั้นเป็น  $4d^9$  หรือ  $5d^9$  แต่จะเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อ  $A = \text{Ag}$  และ  $\text{Cu}$  เช่น  $\text{CuFeO}_2$  หรือ  $\text{AgCoO}_2$  เนื่องจากในชั้น  $d$  Orbital ของไอออน  $A^+$  ( $\text{Ag}^+$  หรือ  $\text{Cu}^+$ ) มีจำนวนอิเล็กตรอนอยู่เต็มชั้นเป็น  $3d^{10}$  หรือ  $4d^{10}$  ดังนั้นสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  จึงมีสภาพนำไฟฟ้าเป็นแบบสารกึ่งตัวนำ มีค่า  $\sigma$  ประมาณ  $3 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิห้อง และ ประมาณ  $5 \text{ S/cm}$  ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  มีค่า  $S$  ประมาณ  $300$  ถึง  $500 \mu\text{V/K}$  ที่อุณหภูมิห้องถึง  $600^\circ\text{C}$  ซึ่งจะได้ค่า  $ZT$  น้อยกว่า 1 (ประมาณ 0.01 ที่อุณหภูมิห้อง และ 0.03 ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$ ) แต่สำหรับสารประกอบ  $\text{PdCoO}_2$  และ  $\text{PrCoO}_2$  นั้นมีค่า  $\sigma$  ที่สูงมาก แต่มีค่า  $S$  น้อยมาก ประมาณ 1 ถึง  $5 \mu\text{V/K}$  มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  ในความเห็นของผู้เขียนคิดว่า สารประกอบ  $\text{PdCoO}_2$  และ  $\text{PrCoO}_2$  ไม่เหมาะสมที่จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นสำหรับการปรับปรุงสารประกอบเคลลาฟอสไซท์ให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีนั้นจึงควรให้ความสนใจไปที่พวกสารกึ่งตัวนำที่เป็นฐาน  $\text{Cu}$  ( $\text{Cu}$ -Based) หรือ  $\text{Ag}$  เป็นฐาน ( $\text{Ag}$ -Based) เพราะมีค่า  $S$  ที่สูงมาก



รูปที่ 4. โครงสร้างของเคลลาฟอสไซท์ของ  $\text{CuCrO}_2$  [9] และ  $\text{PdCoO}_2$  [10]

#### 4. การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการปรับปรุงให้สารประกอบเคลลาฟอสไซท์มีสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี (ค่า  $ZT$  สูง) นั้นผู้เขียนจะพิจารณาเฉพาะสารประกอบเคลลาฟอสไซท์ฐานทองแดงเท่านั้น ( $\text{Cu}$ -based Delafossite) เพื่อให้เหมาะสมกับขนาดความ โดยได้แยกการพิจารณาออกเป็น 3 หัวข้อ คือ 1) การเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า 2) การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ 3) การลดค่าสภาพการนำความร้อน

#### 4.1 การเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า

Laloue และคณะ [12] ได้อธิบายว่าในธรรมชาติของสารประกอบเคลตาฟอสไฟต์ฐานทองแดง นั้น ถ้าโครงสร้างในชั้นของระนาบ Cu อะตอม มีไอออน  $Cu^{2+}$  ทั้งหมดจะแสดงสมบัติเป็นกลาง แต่โดยทั่วไปนั้นสารประกอบเคลตาฟอสไฟต์ฐานทองแดงแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าชนิดบวก เนื่องจากเกิดความบกพร่องของโครงสร้างคือมีไอออน  $Cu^{2+}$  ในตำแหน่งอะตอมทองแดง โดยจำนวนประจุบวก ( $p$ ) จะขึ้นอยู่กับจำนวนของไอออน  $Cu^{2+}$  สมบัติการนำไฟฟ้าจึงถูกควบคุมโดยสัดส่วนของประจุสมกันของ  $Cu^{2+}/Cu^{+}$  ที่อยู่ในชั้นของระนาบ Cu ดังนั้นวิธีเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับสารประกอบเคลตาฟอสไฟต์ฐานทองแดง สามารถทำได้โดยการเพิ่มสัดส่วนของประจุวาเลนซ์สมกันของ  $Cu^{2+}/Cu^{+}$  ให้มีมากขึ้น หมายถึงการเพิ่มจำนวนของไอออน  $Cu^{2+}$  และยังสามารถทำได้ โดยการแทนที่บางส่วนของไอออน 2 บวกลงในตำแหน่งของอะตอม B ที่อยู่ตรงกลางบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า ในชั้น  $[BO_6]$  ตรงกลางอะตอมออกซิเจน 6 ตัวอีกด้วย จากเหตุผลดังกล่าว Shibasaki และคณะ [13] ได้แสดงสมการสภาพการนำไฟฟ้ารวมในสารประกอบของโครงสร้างแบบเคลตาฟอสไฟต์ ฐานทองแดงได้ดังสมการ (4)

$$\sigma = \sigma_{Cu} + \sigma_{BO_6} \quad (4)$$

เมื่อ  $\sigma_{Cu}$  ค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นของ Cu และ  $\sigma_{BO_6}$  ค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นของ  $BO_6$

ในการอธิบายถึงวิธีการเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบเคลตาฟอสไฟต์นั้น ผู้เขียนจึงขอแยกการพิจารณาออกเป็น 2 วิธี คือ 1) โดยการแทรกออกซิเจนส่วนเกินเข้าไปตรงกลางสามเหลี่ยมของอะตอม Cu เพื่อเพิ่มจำนวนของไอออน  $Cu^{2+}$  แทนที่ตำแหน่งของ  $Cu^{+}$  และ 2) โดยการแทนที่ประจุ 2 บวกลงในตำแหน่งอะตอม B เพื่อเพิ่มจำนวนของไอออนบวก

##### 4.1.1 การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน

สูตรเคมีของโครงสร้างของสารประกอบเคลตาฟอสไฟต์คือ  $A^+B^{2+}O^{2-}$  นั้นจะแสดงความเป็นกลางทางประจุไฟฟ้า แต่จากรายงานการทดลอง Mugnier และคณะ [14] พบสารประกอบดังกล่าวนี้แสดงประจุไฟฟ้าเป็นบวก เป็นผลมาจากการมีออกซิเจนส่วนเกินแทรกตัวอยู่ตรงกลางสามเหลี่ยมอะตอม Cu ในชั้นของระนาบ Cu ทำให้มีไอออน  $Cu^{2+}$  แทนที่ตำแหน่งไอออน  $Cu^{+}$  มีผลทำให้สารประกอบแสดงการนำไฟฟ้าเป็นบวก โดยค่าการนำไฟฟ้าจะเป็นสัดส่วนกับจำนวนของ ไอออน  $Cu^{2+}$  นั้นหมายความว่า ถ้าสามารถทำให้ออกซิเจนสามารถแทรกตัวได้จำนวนมากก็จะทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น โดยที่ความสามารถของการแทรกตัวของออกซิเจนลงตรงกลางสามเหลี่ยมที่เกิดขึ้นจาก 3 Cu จะขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ภายในสามเหลี่ยมต้องเพียงพอที่จะให้ไอออน  $O^{2-}$  เข้าไปอยู่ได้ เมื่อ

วารสารวิทยาศาสตร์ภาคกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

$r(\text{Cu}^-)$  คือ รัศมีไอออน (ionic radii) ของ  $\text{Cu}^-$  มีค่า 0.46 Å เมื่อขนาด Unit Cell Parameter (a) มีค่าสัมพันธ์กับขนาดของไอออน B เพราะ ขนาดของ a เท่ากับขอบของทรงเหลี่ยมหกหน้าพอดิ Mugnier และคณะ [14] ได้ทำการคำนวณค่ารัศมีไอออน (Ionic Radii) ของ  $\text{B}^{3+}$   $r(\text{B}^{3+})$  จากขนาดขั้วผล  $D_m$  (Effective Size) ของรัศมีออกซิเจนในการแทรกตัวได้ ต้องมีค่ารัศมีไอออนของ  $\text{O}^{2-}$   $r(\text{O}^{2-})$  ซึ่งมีค่า 1.36 Å ทำให้ได้ค่า  $r(\text{B}^{3+})$  มีประมาณ 0.7 Å ซึ่งเป็นค่าน้อยที่สุดหรือค่าวิกฤตที่จะยอมให้ออกซิเจนแทรกตัวได้ ความหมายคือ ถ้าสารประกอบใดที่มีค่า  $r(\text{B}^{3+})$  น้อยกว่า 0.7 Å เช่น  $\text{B}=\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0.645$  Å),  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r=0.615$  Å),  $\text{Al}^{3+}$  ( $r=0.535$  Å),  $\text{Ga}^{3+}$  ( $r=0.62$  Å) (ในสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$ ,  $\text{CuCrO}_2$ ,  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{CuGaO}_2$  ตามลำดับ) ความสามารถในการแทรกตัวของออกซิเจนจะได้น้อยมาก จึงเกิดไอออน  $\text{Cu}^{2+}$  น้อย เป็นผลให้มีความต้านทานการนำไฟฟ้าที่น้อยดังแสดงในตารางที่ 1 แต่ในสารประกอบใดที่มีค่า  $r(\text{B}^{3+})$  มากกว่า 0.7 Å เช่น  $\text{Sc}^{3+}$  ( $r=0.745$  Å),  $\text{Y}^{3+}$  ( $r=0.9$  Å) หรือ  $\text{La}^{3+}$  ( $r=1.032$  Å) (ในสารประกอบ  $\text{CuScO}_2$ ,  $\text{CuYO}_2$ ,  $\text{CuLaO}_2$  ตามลำดับ) จะทำให้การแทรกตัวของออกซิเจนเกิดขึ้นได้ง่ายคายมาก จึงมีผลทำให้มีความต้านทานการนำไฟฟ้าที่สูงมาก ดังจะเห็นได้จากค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ได้รวบรวมโดย Maignan และคณะ [9] ดังแสดงในตารางที่ 1

สารประกอบ	โครงสร้าง	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า(S/cm)
$\text{CuAlO}_2$	Crystal	$6.3 \times 10^{-4}$
$\text{CuAlO}_2$	Bulk	0.36
$\text{CuAlO}_2$	Film	0.015 – 2.0
$\text{CuCoO}_2$	Crystal	$5.0 \times 10^{-6}$
$\text{CuCrO}_2$	Bulk	$3.5 \times 10^{-5}$
$\text{CuCrO}_2$	Film	1.0
$\text{CuEuO}_2$	Bulk	0.06
$\text{CuFeO}_2$	Crystal	2.0
$\text{CuFeO}_2$	Bulk	0.65
$\text{CuFeO}_2$	Bulk	$1.9 \times 10^{-5}$
$\text{CuGaO}_2$	Bulk	$5.6 \times 10^{-3}$
$\text{CuGaO}_2$	Film	$5.6 \times 10^{-3} - 6.3 \times 10^{-3}$
$\text{CuLaO}_2$	Bulk	$6.0 \times 10^{-3}$
$\text{CuNdO}_2$	Bulk	1.8
$\text{CuPrO}_2$	Bulk	0.1
$\text{CuScO}_2$	Film	$1.2 \times 10^{-4}$
$\text{CuSmO}_2$	Bulk	0.18
$\text{CuYO}_2$	Bulk	0.025

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

สำหรับค่าเปอร์เซ็นต์การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน( $\delta$ ) นั้น Isawa และคณะ[15] ได้อธิบายว่าสามารถวิเคราะห์ได้จากกราฟวัดค่าน้ำหนักที่สูญหายจากวิธีการสลายความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric (TG) โดยส่วนใหญ่ของออกซิเจนส่วนเกินจะแยกองค์ประกอบเมื่อได้อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ซึ่งต่างจากออกซิเจนที่อยู่ตำแหน่งอะตอมโครงสร้างของสารประกอบ จะสลายตัวเมื่อถึงจุดหลอมละลายของสารนั้น (Melting Point) ค่า $\delta$  ในสารประกอบบ่งบอกถึงความสามารถการแทรกตัวของออกซิเจน ค่า  $\delta$  ที่ได้จากวิธี TG ก็จะสามารถเขียนสูตรของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ฐานทองแดงที่องค์ประกอบของออกซิเจนรวมทั้งหมดได้ตามสูตร  $\text{CuBO}_{2+\delta}$  Isawa และคณะ [15] ได้รายงานผลของค่า  $\delta$  ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ฐานทองแดงดังแสดงในตารางที่ 2 และในรูปที่ 5 ได้แสดงผลของการแทรกตัวของออกซิเจนนั้นมีผลต่อการลดลงของค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า

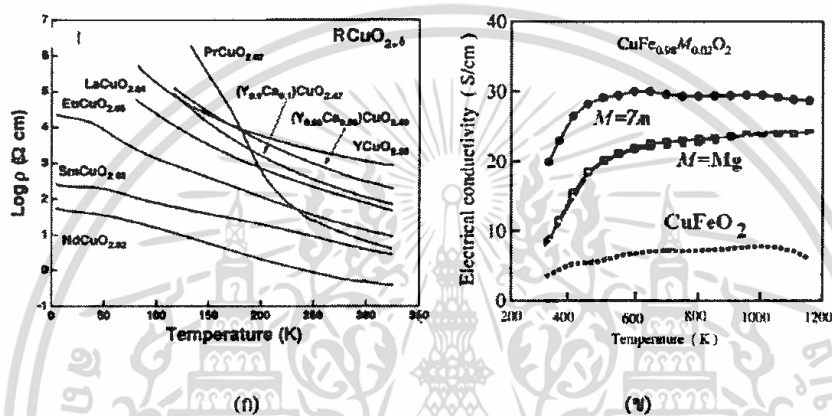
ตารางที่ 2. ค่าออกซิเจน 2- $\delta$  ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ฐานทองแดง  $\text{CuBO}_{2+\delta}$  [15]

สารประกอบ	2+ $\delta$
$\text{CuLaO}_{2+\delta}$	2.02 ( $\pm 0.03$ )
$\text{CuPrO}_{2+\delta}$	2.00 ( $\pm 0.03$ )
$\text{CuNdO}_{2+\delta}$	2.02 ( $\pm 0.03$ )
$\text{CuSmO}_{2+\delta}$	2.09 ( $\pm 0.03$ )
$\text{CuEuO}_{2+\delta}$	2.04 ( $\pm 0.03$ )
$\text{CuYO}_{2+\delta}$	2.08 ( $\pm 0.03$ )
$\text{CuY}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2+\delta}$	2.02 ( $\pm 0.02$ )
$\text{CuY}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2+\delta}$	1.99 ( $\pm 0.02$ )

#### 4.1.2 การแทนที่ไอออน 2 บวกลงในตำแหน่งอะตอม B

ในการเพิ่มประจุบวกให้กับสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ด้วยวิธีการแทนที่บางส่วนนั้น Marquardt และ คณะ[8] รายงานว่าสามารถทำได้โดยการเจืออะตอมที่มีไอออน 2<sup>+</sup> ( $M^{2+}$ ) ในตำแหน่งของอะตอม B โดยไอออน  $M^{2+}$  ที่สามารถเจือลงในตำแหน่ง  $B^{3+}$  ได้แก่  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  ในการเจือไอออน  $M^{2+}$  ให้สามารถแทนที่บางส่วนของ  $B^{3+}$  ได้ นั่น ค่ารัศมีไอออน  $M^{2+}$  จะต้องใกล้เคียงกับค่ารัศมีไอออน  $B^{3+}$  จึงจะสามารถแทนที่ได้สำเร็จ เช่นการแทนที่  $\text{Sn}^{2+}$  ( $r=0.56 \text{ \AA}$ ) ใน  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0.645 \text{ \AA}$ ) ของสารประกอบ  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  หรือการแทนที่  $\text{Mg}^{2+}$  ( $r=0.72 \text{ \AA}$ ) ใน  $\text{Cr}^{3+}$  ( $r=0.615 \text{ \AA}$ ) ของสารประกอบ  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [8] หรือแทนที่  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r=1.14 \text{ \AA}$ ) ใน  $\text{Y}^{3+}$  ( $r=0.9 \text{ \AA}$ ) ของสารประกอบ  $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  [8] มีผลทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าในสารประกอบเพิ่มขึ้น แต่สำหรับการแทนที่ในไอออน  $M^{2+}$  ที่รัศมีน้อยกว่ารัศมีไอออน  $B^{3+}$  จะไม่

ประสบความสำเร็จนัก คือเจือเข้าไปได้น้อย เช่นเอาไอออน  $Mg^{2+}$  ( $r=0.72 \text{ \AA}$ ) หรือ  $Ca^{2+}$  ( $r=1.14 \text{ \AA}$ ) แทนที่บางส่วนใน  $Al^{3+}$  ( $r=0.535 \text{ \AA}$ ) หรือ  $Ga^{3+}$  ( $r=0.62 \text{ \AA}$ ) ของสารประกอบ  $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$ [8], หรือ  $CuGa_{1-x}Ca_xO_2$  [8] ตามลำดับ ในรูปที่ 5 ได้แสดงตัวอย่างการแทนที่บางส่วนของสารประกอบเตลาฟอสเฟอไรต์ฐานทองแดง ซึ่งจะมีผลต่อค่าสภาพการนำไฟฟ้า[16]



รูปที่ 5. (ก) ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าจากการแทรกตัวของออกซิเจน [15] (ข) ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของ  $CuFe_{0.98}M_{0.02}O_2$  ( $M=Mg, Zn$ ) ผลของการแทนที่บางส่วน [16]

4.2 การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบก

ในสารกึ่งตัวนำที่มีประจุพาไฟฟ้าแบบเฉพาะที่ (Localized Carriers) เช่นประจุบวก  $Cu^{2+}$  ในระนาบของชั้นอะตอม Cu ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบก (S) สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ Heikes [3] ดังสมการ (5)

$$S = -\frac{k_B}{q} \ln\left(\frac{1-n}{n}\right) \tag{5}$$

เมื่อ  $k_B/q$  คือสัดส่วนของ Boltzmann's Constant กับค่าประจุพาไฟฟ้า โดยมีค่าประมาณ  $86.17 \mu V/K$

$n$  คือ ความหนาแน่นของประจุพาไฟฟ้า

วารสารวิทยาศาสตร์สาครระบั้ง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

จากสมการของ Heikes จะเห็นได้ว่าค่า  $S$  นั้นจะลดลงตามการเพิ่มของค่า  $n$  ดังนั้นในสารประกอบเคลตาฟอสไฟท์นั้น ไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มประจุบวก  $Cu^{2+}$  ในชั้นของทองแดง หรือโดยการแทนที่บางส่วนของไอออน  $M^{2+}$  ลงในตำแหน่งอะตอม  $B$  ก็จะมีผลทำให้ค่า  $S$  ภายในวัสดุเคลตาฟอสไฟท์ลดลงเช่นเดียวกัน

สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในชั้นของ  $BO_6$  ซึ่งเป็นชั้นที่เป็นบล็อกทรานสเฟอร์อิเล็กตรอนของ  $BO_6$  มีหกหน้าของ  $[BO_6]^{4-}$  คิดกัน มีไอออน  $B^{3+}$  อยู่ตรงกลางของบล็อกที่ยึดเกาะกับไอออน  $O^{2-}$  จำนวน 6 ตัว ในกรณีที่เป็นธาตุทรานซิชันเช่น B, Ga, Al, In ในสารประกอบ  $CuBO_3$ ,  $CuGaO_3$ ,  $CuAlO_3$ ,  $CuInO_3$  เมื่อมีการแทนที่ไอออน  $M^{2+}$  ลงในตำแหน่ง B ซึ่งเป็นไปตามสูตร  $[Cu[B^{3+}]_{1-x}[M^{2+}]_x]_2O_7$  ในขณะที่  $M^{2+}$  นั้นไม่ได้เป็นธาตุทรานซิชันแล้ว ในกรณีนี้ จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในชั้นของ  $BO_6$  ยังคงเป็นไปตามสมการของ Heikes แต่ในกรณีที่เป็นธาตุทรานซิชันแล้ว เช่น ในสารประกอบ  $CuFeO_2$ ,  $CuCoO_2$ ,  $CuRhO_2$  ในรายงานของ Shibasaki และคณะ [17] ได้อธิบายไว้ว่า ในชั้นบล็อกทรานสเฟอร์อิเล็กตรอนของ  $BO_6$  เมื่อ B เป็นธาตุทรานซิชัน และมีการผสมกันระหว่างประจุบวก  $B^{3+}$  กับประจุบวก  $B^{4+}$  จะทำให้เกิดการสับสนกันแบบแข็งแรงระหว่าง spin และ orbital เพราะโครงสร้างแบบทรานซิชัน B บล็อกทรานสเฟอร์อิเล็กตรอนจะมีการแยกชั้นพลังงานของ d orbital เป็น 2 ระดับพลังงานของ  $3e_g$  และ  $e_g$  โดยปัจจัยที่ทำให้เกิดการผสมประจุบวกได้เนื่องจากการแทนที่บางส่วนของไอออนบวก  $M^{2+}$  ลงในตำแหน่งอะตอม B ที่เป็นไปตามสูตรเคมี  $[Cu[B^{3+}]_{1-x}[B^{4+}]_x[M^{2+}]_x]_2O_7$  [20] เช่นการเจือ  $Mg^{2+}$  ลงในอะตอม Fe ในสารประกอบ  $CuFe_{1-x}Mg_xO_2$  โดยมีสูตรสำหรับการผสมของประจุบวกคือ  $[Cu[Fe^{3+}]_{1-x}[Fe^{4+}]_x[Mg^{2+}]_x]_2O_7$  สำหรับพฤติกรรมดังกล่าวนี้ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะเป็นไปตามสมการ Extended Heikes Formula [17-18] ดังสมการ (6)

$$S = - \left[ \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{g^{3+}}{g^{4+}} \right) + \frac{k_B}{|e|} \ln \left( \frac{x}{1-x} \right) \right] \quad (6)$$

เมื่อ  $k_B$  คือค่าคงที่ Boltzmann  $e$  คือ ค่าประจุไฟฟ้า  $g^{3+}$  และ  $g^{4+}$  คือ ดีเจนอร์เรซีระหว่าง Spin และ Orbital ของประจุบวก  $B^{3+}$  และ  $B^{4+}$  ตามลำดับ และ  $x$  คือค่าความหนาแน่นของประจุ  $B^{4+}$

จากสมการที่ 6 จะเห็นได้ว่าค่าของ  $S$  นั้นจะประกอบด้วย 2 เทอม โดยเทอมแรกนั้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์กันแบบแข็งแรงระหว่าง spin และ orbital ส่วนเทอมที่สองนั้นเกี่ยวข้องกับค่าความหนาแน่นประจุ โดยเทอมแรกทำให้ค่า  $S$  มีค่าสูงกว่าสารประกอบเคลตาฟอสไฟท์ทั่วไปที่ B ไม่เป็นธาตุทรานซิชัน เช่น  $CuCoO_2$  เมื่อมีการผสมประจุบวกตามสูตร  $[Cu[Co^{3+}]_{1-x}[Co^{4+}]_x[M^{2+}]_x]_2O_7$  โดยจะมีค่า  $g^{3+}$  และ  $g^{4+} = 1$  และ 6 ตามลำดับ จากค่าดังกล่าวทำให้  $S$  มีค่าสูงกว่ากรณีปกติที่ไม่มีการผสมประจุอีก

154  $\mu\text{V/K}$  หรือ ถ้าเป็นสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  เมื่อมีประจุบวกผสมตามสูตร  $\text{Cu}[\text{Fe}^{2+}]_{1-x}[\text{Fe}^{3+}]_x[\text{Sn}^{2+}]_x\text{O}_2$  ซึ่งเกิดจากการแทนที่บางส่วนด้วย  $\text{Sn}^{2+}$  ก็จะทำให้ค่า  $S$  สูงกว่าค่าปกติจากกรณีที่ไม่มีประจุบวกผสมขึ้นอีก 44.017  $\mu\text{V/K}$  ดังนั้นในการเลือกสูตรสารประกอบเคลาฟอสไฟท์เพื่อให้มี  $S$  สูงขึ้นอีก จึงควรเลือกสูตรที่ B เป็นธาตุทรานซิชันและต้องมีการเจืออะตอม  $\text{M}^{2+}$  ด้วยเพื่อให้เกิดการผสมกันของประจุบวก เพราะจะส่งผลให้ค่า  $S$  สูงกว่าค่าปกติ

#### 4.3 การลดค่าสภาพการนำความร้อน

ค่าสภาพนำความร้อน ( $K$ ) นั้น Row [19] ได้อธิบายว่าเป็นผลรวมของค่าสภาพนำความร้อนของพาหะนำไฟฟ้า ( $K_e$ ) และค่าสภาพนำความร้อนของโฟนอน (การสั่นของโครงผลึก:  $K_{ph}$ ) ตามสมการ (7)

$$K = K_e + K_{ph} \quad (7)$$

เมื่อ  $K_e$  คือค่าสภาพนำความร้อนส่วนที่เกิดจากพาหะนำไฟฟ้า  $K_{ph}$  คือค่าสภาพนำความร้อนส่วนที่เกิดจากโฟนอน หรือ การสั่นของโครงผลึก

จากสมการที่ 7 จึงเขียนค่า  $ZT$  ได้เป็น  $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_e + K_{ph}}$  จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเห็นว่า

ค่า  $ZT$  จะสูงก็ต่อเมื่อ  $K_e$  และ  $K_{ph}$  มีค่าต่ำมากๆ เมื่อพิจารณาว่า  $K_e$  สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้นมีความเชื่อมโยงไปยังค่าของ  $\sigma$  ดังความสัมพันธ์  $K_e = L_0 \sigma T$  เมื่อ  $L_0$  คือ Lorentz Factor ( $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ) และ  $T$  คือค่าอุณหภูมิ หมายถึงค่าของ  $K_e$  นั้นผูกพันติดกับค่า  $\sigma$  ดังนั้นถ้าต้องการให้ค่า  $K_e$  ลดลงก็จะส่งผลให้ค่า  $\sigma$  ลดลงด้วย ซึ่งเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการ และจากการที่  $K_e$  มีความสัมพันธ์กับ Lorentz factor จึงเขียนสมการ  $ZT$  ได้ใหม่ดังสมการ (8)

$$ZT = \frac{K_e}{K_e + K_{ph}} \left( \frac{S^2}{L_0} \right) \quad (8)$$

สมการที่ (8) จะเห็นได้ว่า ค่า  $ZT$  จะมีค่าสูงขึ้น ถ้าสามารถทำให้ค่า  $K_{ph}$  ต่ำลง เพราะโดยส่วนใหญ่  $K_{ph}$  จะมีค่ามากกว่า  $K_e$  หลายเท่ามาก โดยค่า  $K_{ph}$  นั้นจะเกี่ยวข้องกับการสั่นของโครงผลึก โดยปัจจัยที่ควบคุมค่า  $K_{ph}$  คือ กระบวนการกระเจิงโฟนอน Phonon Scattering Processes สำหรับ  $K_{ph}$  นั้นสามารถพิจารณาได้จากความสัมพันธ์ของสมการ Keyes [20] ดังสมการ (9)

$$K_{ph} = B \left( \frac{T_m^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \right) \frac{1}{T} \quad (9)$$

เมื่อ  $B$  คือ ค่าคงที่,  $T_m$  คือ อุณหภูมิหลอมละลาย,  $\rho$  คือความหนาแน่น,  $A$  คือ ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอม และ  $T$  คือ ค่าอุณหภูมิ

วารสารวิทยาศาสตร์สาครดง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

Soosman และคณะ [20] ได้สรุปประเด็นการควบคุมให้  $K_{Tn}$  มีค่าต่ำลงออกเป็น 4 ข้อ คือ (1) ค่า  $K_{Tn}$  จะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิสูงเพราะเป็นไปตามกฎ  $1/T$  (2) ค่า  $K_{Tn}$  จะมีค่าต่ำลงถ้าวัสดุมีค่าอุณหภูมิหลอมละลายต่ำ (3) ค่า  $K_{Tn}$  จะมีค่าต่ำลงถ้าน้ำหนักอะตอมของวัสดุมีค่าสูงขึ้น (4) ค่า  $K_{Tn}$  จะมีค่าต่ำลงถ้าผลึกที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมที่มากขึ้น เมื่อพิจารณาข้อที่ (3) จะเห็นได้ว่า  $K_{Tn}$  นั้นแปรผกผันกับค่า  $A$  ดังนั้นในสารประกอบโคที่มีค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอมสูง ก็จะมีผลให้ค่า  $K_{Tn}$  มีค่าต่ำ เพื่อให้ค่า  $K_{Tn}$  ในสารประกอบเคลตาฟอสไซท์มีค่าลดลง ก็สามารถทำได้โดยการเพิ่มค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอมให้มากขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการแทนที่บางส่วนลงไปในตำแหน่งอะตอม B และควรเลือกอะตอมที่มีมวลอะตอมสูงๆ ด้วย เช่น Sn หรือ Pb แทนที่ในอะตอม B=Y, La เช่นในสารประกอบ  $CuY_{1-x}Sn_xO_2$  หรือ  $CuY_{1-x}Pb_xO_2$  หรือ  $CuY_{1-x}Sn_xO_2$  หรือ  $CuY_{1-x}Pb_xO_2$

#### 4.4 การเพิ่มค่า ZT

จากหลักการทั้งหมดที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น จึงสรุปได้ว่าการเพิ่ม ค่า ZT ในสารประกอบออกไซด์เคลตาฟอสไซท์ฐานทองแดง สามารถทำได้โดยเลือกไอออน ( $M^{2+}$ ) ที่เหมาะสมโดยเป็นไปตามหลักการที่กล่าวข้างต้น เข้าไปแทนที่บางส่วนในตำแหน่งอะตอม B จากประสบการณ์ของผู้เขียนขอแนะนำให้เลือกไอออน  $Sn^{2+}$  หรือ  $Pb^{2+}$  เข้าไปแทนที่บางส่วนในสูตรเคลตาฟอสไซท์  $CuFe_{1-x}O_2$ ,  $CuCr_{1-x}O_2$  เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบ  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ ,  $CuFe_{1-x}Pb_xO_2$ ,  $CuCr_{1-x}Sn_xO_2$  หรือ  $CuCr_{1-x}Pb_xO_2$  ตามลำดับ และผู้เขียนเอง [21-22] ได้ใช้หลักการดังกล่าวสังเคราะห์สารประกอบ  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$  ที่  $x=0.03$  และ  $0.05$  เพิ่มค่า ZT ให้กับสารประกอบ  $CuFeO_2$  เพื่อปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปที่ 6 แสดงค่าสมบัติการนำไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำความร้อน และ ค่า ZT ของสารประกอบ  $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$  จากรูปจะเห็นได้ว่าการเจือที่  $x = 0.03$  และ  $0.05$  จะทำให้ค่า ZT สูงขึ้นเป็น 0.06 และ 0.12 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 K จากสารประกอบ  $CuFeO_2$  ที่ไม่ได้เจือ ( $ZT = 0.03$  ที่ 950 K)

### 5. สรุป

บทความนี้ได้รวบรวมงานบทความที่เกี่ยวกับหลักการของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก การประยุกต์ใช้งาน และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ ในบทความกล่าวถึงการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเคลตาฟอสไซท์ โดยเน้นเฉพาะฐานทองแดงเท่านั้น และได้อธิบายถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดีขึ้น วิธี ดังนี้ 1) วิธีการเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้านั้นสามารถทำได้โดยการเลือกสูตรของสารประกอบที่ไอออน  $B^{2+}$  มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่เพื่อทำให้ออกซิเจนสามารถแทรกเข้าไปได้ และยังสามารถทำได้โดยเลือกการแทนที่ไอออน  $M^{2+}$  บางส่วนเข้าที่ตำแหน่งอะตอม B โดยที่รัศมีไอออน  $M^{2+}$  ต้องเล็กกว่ารัศมีไอออน  $B^{2+}$  2) การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ กองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (KMITL Research Fund) และกองทุนอุดหนุนการวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang) ลาดกระบัง กรุงเทพฯ ประเทศไทย 10520 สำหรับการสนับสนุนในการเขียนบทความครั้งนี้ และขอขอบ Reviewers ทุกท่านที่ได้แนะนำงานทำให้บทความนี้มีความสมบูรณ์และมีคุณค่า

### เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Tritt, T. M., and Subramanian, M.A., 2006, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bulletin*, 31, 189-229.
- [2] Snyder, G. J., 2008, Small Thermoelectric Generators, *Toberer Nature Materials* 7, 105.
- [3] Cox, P.A., 1995, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford.
- [4] Zheng, J., 2008, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China*, 3, 269-279.
- [5] Ohtaki, M., 2011, Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119, 770-775.
- [6] Kajitani, T., Nozaki, T., and Hayashi, K., 2010, *Advances in Science and Technology*, 74, 66-71.
- [7] Prewitt, C. T., Shannon, R. D., and Rogers, D. B., 1971, Chemistry of Noble Metal Oxides. Crystal Structures of  $\text{PtCoO}_2$ ,  $\text{PdCoO}_2$ ,  $\text{CuFeO}_2$ , and  $\text{AgFeO}_2$ , *Inorganic Chemistry*, 10, 719.
- [8] Marquardt, M. A., Ashmore, N.A., and Cann, D.P., 2006, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496, 146-156.
- [9] Maignan, A., Frésard, C. R., Eyert, V., Guilmeau, E., Hébert, S., Poienar, M., and Pelloquin, D., 2009, On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet  $\text{CuCrO}_2$ , *Solid State Communications*, 149, 962-967.
- [10] Takatsu, H., Yonezawa, S., Mouri, S., Nakatsuji, S., Tanaka, K. and Maeno, Y., 2007, Roles of High-Frequency Optical Phonons in the Physical Properties of the Conductive Delafossite  $\text{PdCoO}_2$ , *Journal of the Physical Society of Japan*, 76, 104701.
- [11] Rogers, D. B., Shankou, R. D., Prewitt, C. T., and Gillson, J. L., 1971, Chemistry of Noble Metal Oxides Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO<sub>2</sub> Compounds with the Delafossite Structure, *Inorganic Chemistry*, 10, 723.

วารสารวิทยาศาสตร์ภาคกระบัง ปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

- [12] Lalame, M., Demont, P., and Barnab, A., 2011, Ac conductivity and dielectric properties of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ :Mg delafossite, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 185401.
- [13] Shibusaki, S., Kobayashi, W., and Terasaki, I., 2006, Transport properties of the delafossite Rh oxide  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$ : Effect of Mg substitution on the resistivity and Hall coefficient, *Physical Review B*, **74**, 235110.
- [14] Mugnier, E., Barnabe, A., and Taihades, P., 2006, *Solid State Ionics*, **177**, 607-612.
- [15] Isawa, K., Yaegashi, Y., Komatsu, M., Nagano, M., and Sudo, S., 1997, Synthesis of delafossite-derived phases,  $\text{RCuO}_{2-d}$  with R=Y, La, Pr, Nd, Sm, and Eu, and observation of spin-gap-like behavior, *Physical Review B*, **6**.
- [16] Nozaki, T., Hayashi, K., and Kajitani, T., 2008, High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides  $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$  (M=Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti), 2007 International Conference on Thermoelectrics.
- [17] Shibusaki, S., Takahashi, Y. and Terasaki, I. (2009), Thermoelectric properties of  $\text{LaRh}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 115501-1-115501-4.
- [18] Nozaki, T., Hayashi, K., and Kajitani, T., 2007, *J. Chem. Engineer. Jpn.*, **40**, 1205-1209.
- [19] Rowe, D. M. (ed), 1995. CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC, Boca Raton.
- [20] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., and Kanatzidis, 2009, M. G., New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616–8639.
- [21] Ruttanapun, C., Boonchom, B., Thongkam, M., Kongtaweelert, S., Thanachayanont, C., Wichainchai, A., 2013, Electrical and optical properties of p-type  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.03, 0.05$ ) delafossite-oxide, *Journal of Applied Physics*, **113**, 023103.
- [22] Ruttanapun, C., Jindajitawat, P., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., 2013, Thermoelectric Properties of  $\text{Sn}^{2+}$ -Substituted  $\text{CuFeO}_2$ , Delafossite-Oxide, *Advanced Materials Research*, **802**, 17-21.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์  
Assits.Prof.Dr.Chesta Ruttanapun

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520  
มือถือ 0815104965  
E-mail: krchesta@kmitl.ac.th, chesta.ruttanapun@gmail.com

ชื่อขอปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2541
วท.ม.	ฟิสิกส์	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	2546
ปร.ด.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง	2554

1. ประสบการณ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง และ/หรือที่ผ่านมา ทั้งภายในและภายนอกประเทศ โดยระบุสถานภาพ ในการทำวิจัย  
ว่าเป็นผู้อำนวยการแผนงานวิจัย หัวหน้าโครงการวิจัย หรือผู้ร่วมวิจัยในแต่ละข้อเสนอการวิจัย

### รางวัลที่ได้รับ

ได้รับรางวัลเป็นประกาศนียบัตรและเข็มเกียรติยศเพื่อแสดงว่าเป็นผู้สอบได้คะแนนยอดเยี่ยม อันดับ 3 ใน  
ปี 2555 (26 สิงหาคม 2555) ในหลักสูตรวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต จาก มุถุนิธิ ศ.ดร.แถบ นีละนิธิ โดยเป็นรางวัล  
การศึกษายอดเยี่ยมชั้นวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต พิจารณาจากผลงานได้รับการตีพิมพ์แล้วในวารสารที่มี Impact factor  
รวมกันแล้วได้สูงสุด 3 อันดับแรก ของประเทศ (สาขาฟิสิกส์) จากผู้จบการศึกษา ปี 2554

### ประสบการณ์งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พ.ศ. 2542 – 2546

เป็นผู้ช่วยวิจัย: โครงการคอมพิวเตอร์จำลองแบบเซลล์แสงแดดกลับแกนควิซใน 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 ห้องปฏิบัติการเทคโนโลยีพลาสมาเพื่อการประยุกต์ทางกลกรรม ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์ สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยวลัยลักษณ์ โดยมี ผ.ศ. ดร. หนุุดคอยเลียบ หนิสอ เป็นหัวหน้าโครงการ(พ.ศ.2553-ปัจจุบัน)

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่(ระดับชาติและนานาชาติ)

### วารสารนานาชาติ

1. C. Ruttanapun, "Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$  ( $x = 0.01, 0.03$  and  $0.05$ )", Journal of Solid State Chemistry, volume 215, 2014, Pages 43–49. ISI Impact factor 2.0.

2. C. Ruttanapun, "Optical and electronic properties of delafossite  $\text{CuBO}_2$  p-type transparent conducting oxide", Journal of Applied Physics 114, pp. 113108 (2013). ISI Impact Factor: 2.13

3. C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai, "Electrical and optical properties of p-type  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.03, 0.05$ ) delafossite-oxide", journal of Applied Physics, 113 (2013), pp. 023103.

ISI Impact Factor: 2.13

4. C. Ruttanapun, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee, "Synthesis and Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{0.98}\text{Pt}_{0.02}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$  Delafossite-Oxide", Ferroelectrics, 453:1, 75-83, 2013. ISI Impact factor: 0.391.

5. Wicharn, S., Buranasiri, P., Ruttanapun, C., Jindajitawat, P., "Optical parametric amplification in one-dimensional photonic bandgap structures", Applied Optics, Volume 52, Issue 25, 1 September 2013, Pages 6090-6099.
6. Ruttanapun, C., Jindajitawat, P., Thowladda, W., Neevakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., "Thermoelectric properties of Sn<sup>2+</sup>-substituted CuFeO<sub>2</sub> delafossite-oxide", Advanced Materials Research, Volume 802, 2013, Pages 17-21.
7. Kahatta, S., Chaiyo, N., Ruttanapun, C., Techtidheera, W., Pecharapa, W., Vittayakorn, N., "Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric Ca<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub> powders", Advanced Materials Research, Volume 802, 2013, Pages 84-88.
8. Charoenphakdee, A., Harnwungmoung, A., Seetawan, T., Ruttanapun, C., Amornkitbamrung, V., Kurosaki, K., Yamanaka, S., "Reinvestigation the thermal and electrical transport properties of Tl<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>", Advanced Materials Research, Volume 802, 2013, Pages 284-288.
9. 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", Advanced Materilas Research 717 (2013) pp. 15-10.
10. B. Boonchom, C. Ruttanapun, M. Thongkam, P. Chaiyasith, S. Woramongkonchai, S. Kongteweelert and N. Vittayakorn, "A new synthesis of BaHPO<sub>4</sub> precipitated by BaCO<sub>3</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-NaOH system at room temperature", Advanced Materilas Research 717 (2013) pp 37-43.
11. P. Chaiyasith, C. Ruttanapun, M. Thongkam, S. Kongteweelert, S. Woramongkonchai and B. Boonchom, "A Simple Route to Synthesize Ferromagnetic Binary Calcium Iron Pyrophosphate CaFeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Using Aqueous-Acetone Media", Advanced Materilas Research 717 (2013) pp 44-48.
12. S. Kongteweelert, C. Ruttanapun, M. Thongkam, P. Chaiyasith, and S. Woramongkonchai, "Facile, alternative synthesis of spherical-like Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>•H<sub>2</sub>O nanoparticle by aqueous-methanol media", Advanced Materilas Research 717 (2013) pp 49-53.
13. S. Wicharn; P. Buranasiri; C. Ruttanapun and P. Jindajitawat, "Efficient third-harmonic generation in one-dimensional photonic crystals. "Proc. SPIE 8883, ICPS 2013: International Conference on Photonics Solutions, 88830A (June 7, 2013); doi:10.1117/12.2022094.

14. C. Ruttanapun; Y. Hongaromkid; W. Thowladda and A. Wichainchai, "Alcohol sensing of p-type CuFeO<sub>2</sub> delafossite oxide ", Proc. SPIE 8883, ICPS 2013: International Conference on Photonics Solutions, 88831L (June 7, 2013); doi:10.1117/12.2021102.
15. C. Ruttanapun; M. Sa-nguan-cheep; S. Kahatta; P. Buranasiri and P. 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); doi:10.1117/12.2021992.
16. S. Plaipichit; P. Atta; P. Buranasiri; C. Ruttanapun and P. Jindajitawat, "Fingerprint verification by using low coherence digital holography ", Proc. SPIE8883, ICPS 2013: International Conference on Photonics Solutions, 888315 (June 7, 2013); doi:10.1117/12.2021987.
17. K. Sidakum; P. Buranasiri; S. Plaipichit; C. Ruttanapun and P. Jindajitawat, "The generation of optical phase conjugation from cerium doped barium titanate at wavelength of 632.8 nm ", Proc. SPIE 8883, ICPS 2013: International Conference on Photonics Solutions, 88831P (June 7, 2013); doi:10.1117/12.2022123.
18. C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, A. Wichainchaia, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, " THERMOELECTRIC PROPERTIES OF n-TYPE CuFe<sub>0.95</sub>Pb<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> DELAFOSSITE TYPE-OXIDE", Journal of Material Science and Applied Energy 2(2) (2013) 1-5
19. **C.Ruttanapun\***, W. Prachamon, A. Wichainchai, "Optoelectronic properties of Cu<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 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).
20. **C.Ruttanapun\***, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, "Thermoelectric properties of Cu<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.05) delafossite-type transition oxide", Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), pp. 4588-4594. **Impact factor: 2.134**, (Corresponding author:C. Ruttanapun).
21. P. Poopanya, A. Yangthaisong, **C. Ruttanapun**, and A. Wichainchai "Theoretical Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Doped CuAlO<sub>2</sub>", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 40, (2011), pp. 987-991. **Impact factor: 1.428**.(Corresponding author:A. Yangthaisong).

**ผู้ร่วมวิจัย 1****ดร.เอนก เจริญภักดิ์****Dr.Anek Charoenphakdee**

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาวิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ

7/1 ถนนพหลโยธิน ต.สวนใหญ่ อ.เมือง จ.นนทบุรี 11000

**7.ประวัติการศึกษา**

ระดับประถมศึกษา โรงเรียนบ้านสองชั้น (ปัจจุบัน โรงเรียนเบญจคามวิทยา) ต. หินกอง

อ. สวรรณภูมิ จ. ร้อยเอ็ด

ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนจันทบูรเบกษาอนุสรณ์ อ. เกษตรวิสัย จ. ร้อยเอ็ด

ระดับปริญญาตรี (วทบ.) ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น

ระดับปริญญาโท (วทม.) ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น

ระดับปริญญาเอก (D. Phil.) in Engineering (Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan)

**ลงพิมพ์บทความในวารสารระดับนานาชาติ**

2007

1. Tosawat Sektawan, Thaweeat Khuangthip, Vittaya Amornkitbammung, Ken Kurosaki, Jun Adachi, Masahito Katayama, Anek Charoenphakdee, Shinsuke Yamanaka, Thermophysical Properties of  $\text{PuO}_2$  and  $\text{AmO}_2$  Solid Solutions Simulated by Molecular Dynamics, in Materials Innovations for Next-Generation Nuclear Energy. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1043E (2007) 1043-T09-09 มี impact factor-

2008

2. Anek Charoenphakdee, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, Reinvestigation of the thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$ . *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2 (2008) 65-67 มี impact factor -
3. Joseph P. Heremans, Vladimir Jovicic, Eric S. Toberer, Ali Saramat, Ken Kurosaki, Anek Charoenphakdee, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder, Enhancement of Thermoelectric Efficiency in  $\text{PbTe}$  by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, 25 (2008) 554-557 มี impact factor 31.052
4. Ken Kurosaki, Hideaki Matsumoto, Anek Charoenphakdee, Shinsuke Yamanaka, Manabu Ishimaru, and Yoshihiko Hirotsu, Unexpectedly Low Thermal Conductivity in Natural Nanostructured Bulk  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ . *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 012101-1 - 012101-3 มี impact factor 3.554

5. Ken Kurosaki, Atsuko Kosuga, **Anek Charoenphakdee**, Hideaki Matsumoto, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of  $Tl_2GeTe_2$ , with low thermal conductivity. *Materials Transactions*, 49 (2008) 1728-1730 **มี impact factor 0.795**

6. Shinsuke Yamanaka, Ken Kurosaki, **Anek Charoenphakdee**, Hideaki Matsumoto, Hiroaki Muta, Thallium-Free Thermoelectric Materials with Extremely Low Thermal Conductivity. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1044 (2008) 1044-U08-02 **มี impact factor -**

7. Weerasak Somkhunthot, Thanusit Burinprakhon, Nuwat Pimpabute, Tosawat Sectawan, **Anek Charoenphakdee**, Vittaya Amornkitbamrung, Characterization and Thermoelectric Properties of  $Na_2Co_2O_4$ , by the Polymerized Complex Method Physical Chemistry. *An Indian Journal*, 3 (2008) 2-3 **มี impact factor-**

2009

8. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka,  $Ag_8SiTe_6$ : A new thermoelectric material with low thermal conductivity. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48 (2009) 011603-1 - 011603-3 **มี impact factor 1.138**

9. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, Thermal conductivity of the Ternary Compounds:  $AgMTe_2$ , and  $AgM_2Te_4$  (M = Ga or In). *Materials Transactions*, 51 (2009) 1603-1606 **มี impact factor 0.795**

10. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Kuriko Yubuta, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka, and Ryoji Funahashi, Thermal Conductivity Characterization in Bulk  $Zn(Mn,Ga)O_4$  with Self Assembled Nanocheckerboard Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48 (2009) 010201-1 - 010201-3 **มี impact factor 1.138**

11. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Kunio Yubuta, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka and Ryoji Funahashi, Solid-State Self-Assembly of Nanostructured Oxide as a Candidate High-Performance Thermoelectric Material. *J. Electron. Mater.*, 38 (2009) 1303-1308 **มี impact factor 1.428**

12. Shinsuke Yamanaka, Manabu Ishimaru, **Anek Charoenphakdee**, Hideaki Matsumoto, and Ken Kurosaki, Thermoelectric Characterization of  $(Ga,In)_2Te_3$  with Self-Assembled Two-Dimensional Vacancy Planes. *J. Electron. Mater.*, 38 (2009) 1392-1396 **มี impact factor 1.428**

13. The Student Experiment Program Group 9, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Yu Endo, **Anek Charoenphakdee**, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, Effect of Nb substitution for V on the thermoelectric properties of  $Fe_2VAl$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) 507-510 **มี impact factor 2.135**

2010

14. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Adul Hamwungmoung, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of gold telluride  $AuTe_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (2010) 53-55 **มี impact factor 2.135**

15. Adul Hamwungmoung, Ken Kurosaki, **Anek Charoenphakdee**, Aikebaier Yusufu, Hiroaki Muta and Shinsuke Yamanaka, Effect of Rh Substitution for Co on the Thermoelectric Properties of  $CoSb$ . *J. Electron. Mater.*, Vol.51, No.5 (2010) pp.882 - 886 **มี impact factor 1.428**

2011

16. Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchai, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthaisong, **Anek Charoenphakdee**, Tosawat Sectawan, Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  ( $0.0 < x < 0.05$ ) Delafossite-type Transition Oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 4588-4594 มี Impact factor 2.135
17. Heng Wang, **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder, Reduction of thermal conductivity in  $\text{PbTe}$ :  $\text{Ti}$  by alloying with  $\text{TlSbTe}_2$ . *Physical Review B* 83, 024303 (2011) มี Impact factor

### การนำเสนองานวิจัยระดับนานาชาติ

1. Thermal and electrical transport properties of  $\text{Ti}_2\text{Sb}$ , The 26<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Jeju Island, South Korea, June 3-7, (2007), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Tosawat Sectawan, Thaweewat Khuangthip, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka
2. Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  and  $\text{Ag}_2\text{SiTe}_4$  with Low Thermal Conductivity  
The 27<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Corvallis, Oregon, USA, August 3-7, (2008), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka
3. Thermal conductivity analysis of the  $\text{Ag-Ga-Te}$  and  $\text{Ag-In-Te}$  ternary compounds 2008 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, USA, December 1-5, (2008), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka
4. Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_2\text{GeTe}_4$  with Extremely Low Thermal Conductivity TSI 2007, Osaka University, Osaka, Japan, August 29-30, (2007), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka
5. Thermal conductivity analysis of the  $\text{Ag-(Ga,In)-Te}$  ternary compounds TSI 2008, Waseda University, Tokyo, Japan, August 21-22, (2008), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka

## ผู้ร่วมวิจัย 2

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายภูมินทร์ จินดาจิราวัฒน์  
(ภาษาอังกฤษ) Phumin Jindajitawat
  2. รหัสบัตรประจำตัวประชาชน 3 1021 01436 51 9
  3. วัน เดือน ปีเกิด 12 ตุลาคม 2518
  4. ตำแหน่งปัจจุบัน  
ตำแหน่งวิชาการ อาจารย์
  5. ที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
- โทรศัพท์ 087-9375877 โทรสาร 0-2326-4413
6. Email address [kjphumin@kmitl.ac.th](mailto:kjphumin@kmitl.ac.th), [phumin@yahoo.com](mailto:phumin@yahoo.com)
  7. ประวัติการศึกษา
    - 7.1 ปริญญาตรีสาขา ฟิสิกส์ประยุกต์ (โซลิตสเดทออิเล็กทรอนิกส์) ปีที่จบ ค.ศ. 1997  
สถาบัน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเทศไทย
    - 7.2 ปริญญาโทสาขา วิศวกรรมไฟฟ้า ปีที่จบ ค.ศ. 2001  
สถาบัน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเทศไทย
  8. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ  
Electronics and Semiconductor Devices
  9. ผลงานวิจัย
    1. Parnklang, J.; Jindajitawat, P.; Titiroongruang, W.; "Subthreshold Operation of MOIS Devices: Boundary of Operation," IEEE 2000 Tencon Proceedings, vol. III, 2000, pp. III-25 – III-28.

ป

### 3. ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาไทย) รศ.ดร. วราวุฒิ เถาลัดดา  
(ภาษาอังกฤษ) Assoc. Dr. Warawoot Thowladda
2. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3 1022 00181 95 1
3. ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์  
ตำแหน่งวิชาการ รองศาสตราจารย์ ระดับ 9
5. ที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร  
ลาดกระบังเขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
- โทรศัพท์ 02-326-4111 ต่อ 6197  
โทรศัพท์มือถือ 081-927-9570  
โทรสาร 02-326-4413
6. E-mail [ktwarawo@kmitl.ac.th](mailto:ktwarawo@kmitl.ac.th)
7. ประวัติการศึกษา

ปี	ระดับ	วุฒิ	สถาบัน	ประเทศ
2522	ปริญญาตรี	วท.บ (ฟิสิกส์) เกียรตินิยม	รามคำแหง	ไทย
2525	ปริญญาโท	วท.ม (ฟิสิกส์การแพทย์)	มหิดล	ไทย
2535	ปริญญาเอก	Dr.rer.nat (Surface Analysis)	Free University of Berlin	เยอรมัน

### 8. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

- การพัฒนาเทคนิคโพกัสต้าไอออนเพื่อประยุกต์ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์
- การพัฒนาอุปกรณ์ชุด Secondary Ion Mass Spectroscopy และการใช้งาน
- การพัฒนาแหล่งกำเนิด ไอออนแบบรวมลำ ไอออนและระบบ โพกัสเพื่อประยุกต์ใช้ในการผลิตเซลล์แสงอาทิตย์

### 9. ผลงานวิจัย

- Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchai, Yuttana Hongaromkid, Warawoot Thowladda, High temperature thermoelectric and optical properties of mixed half B-trivalent  $\text{CuFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$  delafosite-oxides, J. Solid State Chem., 2012
- Piti Sinnuntasen, S.Tipawan Khlayboonme, and Warawoot Thowladda, Effect of low-pressure DC plasma cleaning on leadframe surface: contact angle, wire pull and stitch pull strength studies,

Proceeding of The 7th Annual Conference of The Thai Physics Society, SIAM PHYSICS CONGRESS 2012.

3.A. Thedsakhulwong and W. Thowladda, Structural and Optical Characteristics of Aluminum Nitride Thin Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering, Proceeding of The 6th Annual Conference of The Thai Physics Society, SIAM PHYSICS CONGRESS 2011.

4.Pattareeya Kittidachachan, Warawoot Thowladda, Use of Organic Dyes to Modify Solar Spectrum, 6th International Symposium on Advance Material in Asia-Pacific Rim, 139-143, 2009

5.S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Effect of Abrasion Methods on Nucleation Density for Growing of Diamond Thin Films by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, SIAM PHYSICS CONGRESS 2009.

6.S. Saejia, A. Thedsakhulwong and W. Thowladda, Finite Element Modeling of Magnetic Field Profile for Magnetron Sputtering Cathode, SIAM PHYSICS CONGRESS 2009.

7.A.Thedsakhulwong and W. Thowladda, Removal of Carbon Contamination on Silicon Wafer Surfaces by Microwave Oxygen Plasma, J. Met. Mater. Miner. Vol.18(2) (Special issue MSAT 5) 2008

8.S.T. Khlayboonme and W. Thowladda, Determination of Silicon Isotope Abundance on Boron Dope P-Type Silicon Wafer Surface Using Static SIMS, THAI JOURNAL OF PHYSICS, SERIES 4, 134-137 (2009).

9.S. Tochoer and W. Thowladda, Optical Flat Calibration Using Laser Interferometer Method, 30th conference of Electrical Engineering, KMITT, 1225-1228, 2007.

10.M. Pakkratok and W. Thowladda, Laser Doppler Interferometer for Small Angle Measurement, 26th conference of Electrical Engineering, KMITN, 859-864, 2003.

11.P. Kuanpraekaew and W. Thowladda, Interferogram Evaluation using Zernike Polynomial, 24th conference of Electrical Engineering, KMITL, 637-642, 2001.

12.S. Pulthep and W. Thowladda, Light Spectrum Measurement Using Photodiode Array, 24th conference of Electrical Engineering, KMITL, 671-675, 2001.

13.H.B. Nielsen and W. Thowladda, Position and line width of the K-induced 4s resonance on Ag (100) : a two-photon photoemission study, Surf.Sci.Lett.,284, L426-L429, 1993.

#### 4. ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย)      ดร. วรการ นียากร  
(ภาษาอังกฤษ)      Dr. Worakam Neeyakorn
2. รหัสบัตรประจำตัวประชาชน      4 44 990 000 4395

3. วัน เดือน ปีเกิด 3 สิงหาคม 2518
4. ตำแหน่งปัจจุบัน พนักงานมหาวิทยาลัย (อาจารย์)  
ตำแหน่งวิชาการ อาจารย์
5. ที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

โทรศัพท์ 089-1199883 โทรสาร 02 326-4413

6. Email address [knwora@kmitl.ac.th](mailto:knwora@kmitl.ac.th)

#### 7. ประวัติการศึกษา

- 7.1 ปริญญาตรีสาขา ฟิสิกส์ ปีที่จบ ค.ศ. 1999  
สถาบัน Lehigh University ประเทศ สหรัฐอเมริกา
- 7.2 ปริญญาเอกสาขา ฟิสิกส์ ปีที่จบ ค.ศ. 2006  
สถาบัน North Carolina State University ประเทศ สหรัฐอเมริกา

#### 8. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

- Surface science and Nanotribology
- Photonics
- Computational Physics: High Energy Physics Detector Simulation Program (GEANT&ISAJET)

#### 9. ผลงานวิจัย

1. W. Neeyakorn, M. Varma, C. Jaye, J. E. Burnette, S. M. Lee, R. J. Nemanich, C. S. Grant, and J. Krim Dynamics of Vapor-phase Organophosphates on Silicon and OTS TRIBOL LETT, vol. 27, no. 3, pp. 269-276

2. C. Ruttanapun, A. Wichainsai, Y. Hongaromjit, W. Thowladda, **W. Neeyakorn**, and P. Buranasiri Sn-substitution effect on low thermal conductivity of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite-oxide Materials Research Bulletin (In Press)

#### การนำเสนองานวิจัยระดับนานาชาติ

1. S. Suttirak, P. Buranasiri, P. P. Banerjee, N. Witthayakorn, **W. Neeyakorn** Photorefractive effect in Pb-based relaxor ferroelectric materials Proc. SPIE 6793, International Workshop and Conference on Photonics and Nanotechnology 2007
2. **W. Neeyakorn** and J. Krim Nanoscale Measurements of Interfacial Slippage



- 2001 1. Surface and Interface Analysis  
2. Practical FTIR for Microelectronic Applications  
Institute of Microelectronics, Singapore
- 2004 Analytical Electron Microscopy  
Lehigh University, USA

#### Research Grants:

- 1999-2000 A TEM Study of Si/SiGe Quantum Dot Transistors and Si Solar Cells (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 1999-2003 Vapour Phase Epitaxial Growth of Si Solar Cells (co-investigator, project granted by Thailand Research Fund)
- 2001-2003 A TEM Study of III-Nitride Epitaxial Layers grown by MOCVD (principle investigator, project granted by National Research Council of Thailand)
- 2003-2004 A TEM Study of DLC Protection Layers for Hard Disk Drive Reader and Writer (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2003-2005 Synthesis and Fabrication of Polymer Solar Cells (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2003-2005 ZnS Nanophosphors for Field Effect Devices and DNA Labeling Reader and Writer (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2005-2007 Photoemission Study of the Effects of the Changes in Electronic Structure of GaN-metal Interfaces caused by Surface Treatments and Interface Reactions (principle investigator, project granted by National Synchrotron Research Center)
- 2005-2008 A Study of Metal Oxide Semiconductor Thin Films (TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>:In, SnO<sub>2</sub>:F and ZnO) for Photocatalysis and Transparent Electrodes in Optoelectronic Devices (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2006-2008 Research and Development of Photon Energy Harvesting using Polymer and Metal Oxide Thin Films (principle investigator,

- project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2006-2008 Technological Cooperative Framework on Nanoscale Analytical and Measurement Methods among APEC member economies (participant from Thailand, project granted to Industrial Technology Research Institute (ITRI) by Industrial Science and Technology Working Group (ISTWG) Asia-Pacific Economic Cooperation (APEC)
- 2007-2010 Research and Development of Thin Film Thermoelectric Materials to Convert Thermal energy to Electrical energy (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2006-2010 Research and Development of Organic Solar Cells (project director, project granted by National Science and Technology Development Agency)
- 2009-2011 Research and Development of Convergent Beam Electron Diffraction Technique for Materials Science (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2009-2011 An Investigation of Interfaces between organic and inorganic materials and their effects on Electronic Properties of polymer solar cells and organic transistors (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2009-2011 Franco-Thai project "Applications of Piezo- and Pyroelectric Materials for Use as Microsources of Energy Harvesting" (coinvestigator, project granted by Office of the Higher Education Commission))
- 2011-2012 Development of sample preparation and TEM-EDS Techniques for composition & homogeneity investigation of Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) films (principle investigator, project granted by National Metal and Materials Technology Center)
- 2011-2013 Development of Enzyme Biosensor for Detection of Pesticides Residue in Food and Water (co-investigator, project granted by

Chulalongkorn University and Office of the Higher Education Commission)

- 2011-2013 Improvement of Material Properties to Improve Efficiency of Thermoelectric Generator (co-investigator, project granted by Electricity Generating Authority of Thailand)
- 2012 Microstructural and Mechanical Property Characterization of AlTiC wafers (project granted by Western Digital)

## Publications

### Books:

1. ชัญชนา ธนชยานนท์ ธีรสิทธิ์สุนทร สุโพธิณะ จุริรัตน์ ธีรประสาร John T.H. Pearce และ วิลาสินี วุฒิธิรสกุล, หนังสือ “การประยุกต์ TEM ในงานด้านวัสดุศาสตร์และวิศวกรรม” ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ(บิฐชา ธนบุญสมบัติ บรรณาธิการ) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 15 สิงหาคม 2546
2. ชัญชนา ธนชยานนท์ ธีรสิทธิ์สุนทร และ ยศ บุญทองคง, หนังสือ “เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกับชีวิตประจำวัน” ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ 10 สิงหาคม 2549

### International Journals:

1. M. K. Hossian, S. C. Ghosh, Y. Boontongkong, C. Thanachayanont and J. Dutta, “Growth of Zinc Oxide Nanowires and Nanobelts for Gas Sensing Applications”, *J. Metastable and Nanocrystalline Materials*, 23 (2005) 31-34.
2. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta and J. G. Hilborn, “Heavy-metal ion sensors using chitosan-capped gold nanoparticles”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 335-340.
3. H. C. Warad, S. C. Ghosh, B. Hemtanon, C. Thanachayanont, J. Dutta, “Luminescent nanoparticles in Mn doped ZnS passivated with sodium hexametaphosphate”, *Science and Technology of Advanced Materials*, 6 (2005) 296-301.
4. H. C. Warad, A. Sugunan, C. Thanachayanont and J. Dutta, “ZnS:Mn<sup>2+</sup> Phosphors Capped with Chitosan”, *Microscopy and Microanalysis*, 11 (2005) 1912-1913.
5. S. Aukkaravittayapun, C. Thanachayanont, T. Teapsiri, W. Veerasai, Y. Sawada, T. Kondo, S. Tokiwa and T. Nishide, “Temperature Programmed Desorption of F-doped SnO<sub>2</sub> Films Deposited by Inverted Pyrolysis Technique”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 85 (2006) 811-815.

6. A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Thanachayanont, V. Patthanasettakul, P. Singjai, "Electron beam evaporated carbon nanotube dispersed SnO<sub>2</sub> thin film gas sensor", *Journal of Electroceramics*, 17 (2006) 1385-3449.
7. D. Jadsadapattarakul, C. Euvananont, C. Thanachayanont, J. Nukeaw and T. Sooknoi, "Tin oxide thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis" *Ceramics International*, *Ceramics International* 34 (2008) 1051–1054.
8. C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul and C. Thanachayanont, "TiO<sub>2</sub> optical coating layers for self cleaning applications" *Ceramics International*, 34 (2008) 1067-1071.
9. C. Junin, C. Thanachayanont, C. Euvananont, K. Inpor and P. Limthongkul, "Effects of Precipitation, Sol-Gel Synthesis Conditions, and Drying Methods on the Properties of Nano-TiO<sub>2</sub> for Photocatalysis Applications", *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008, 974-979.
10. C. Thanachayanont, K. Inpor, S. Sahasithiwat and V. Meeyoo, "MEH-PPV/CdS Nanorod Polymer Solar Cell", *Journal of the Korean Physical Society*, 52( 2008) 1540-1544.
11. K. Kasemsuwan, T. Suve Wong, V. Pavarajarn and C. Thanachayanont, " Influence of ZnO Content on Film Morphology and Device Performance of MEH-PPV/ZnO Hybrid Solar Cells", *Advanced Materials Research*, 55-57 (2008) pp 325-328
12. S. Baruah, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Growth of ZnO nanowires on nonwoven polyethylene fibers", *Science and Technology of Advanced Materials*, 9 (2008) 1-8.
13. S. Dangtip, N. Sripongphan, N. Boonyopakorn and C. Thanachayanont, "Effects of rf-power and working pressure on formation of rutile phase in rf-sputtered TiO<sub>2</sub> thin film", *Ceramics International*, *Ceramics International* 35 (2009) 1281–1284.
14. W. Chouyyok, J. Panpranot, C. Thanachayanont and S. Prichanont, "Effects of pH and pore characters of mesoporous silicas on horseradish peroxidase immobilization", *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 56 (2009) 246–252.
15. S. Sanorpim, P. Jantawongrit, S. Kuntharin, C. Thanachayanont, T. Nakamura, R. Katayama, and K. Onabe, "Metastable cubic InN layers on GaAs (001) substrates grown by MBE: Growth condition and crystal structure", *Phys. Status Solidi C* 6, (2009) S376–S380.
16. T. Siritanon, T. Sarakonsri and C. Thanachayanont, "The preparation of CIGS (Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>) by a solution route method", *J. Cer. Proc. Res.* 10 (2009) 437-442.
17. J. Wootthikanokkhan, C. Thanachayanont and N. Seeponkai, "Synthesis of Graft Copolymers Based on Polyphenylene, Xylylene and Fullerene Grafted Polystyrene", *Journal of Applied Polymer Science*, 116 (2009) 433-440.
18. A. Ruanthon, T. Sarakonsri and C. Thanachayanont, "Preparation of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> n-type semiconductor used as Thermoelectric Material by Sol-Gel Method", *Functional Materials Letters*, 2 (2009) 1–5.
19. N. Binhayeeniyi, P. Sukvisut, C. Thanachayanont, S. Muensit, "Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature", *Materials Letters*, 64 (2010) 305-308.

20. D. Jadsadapattarakul, C. Thanachayanont, J. Nukeaw and T. Sooknoi, "Improved selectivity, response time and recovery time by [0 1 0] highly preferred-orientation silicalite-1 layer coated on SnO<sub>2</sub> thin film sensor for selective ethylene gas detection", *Sensors and Actuators B* 144 (2010) 73-80.
21. C. Junin, P. Limthongkul and C. Thanachayanont, "Photoactivity of TiO<sub>2</sub> Films on Glass Substrate for Cyanide Degradation", *Advanced Materials Research* 93-94 (2010) pp 87-90.
22. P. Prachopchok, C. Thanachayanont, K. Sriprapha, A. Heawchin, S. Kaewket, P. Vijiitjanya, C. Saekung, T. Osotchan, "Effect of annealing on material properties of both electrodes in dye sensitized solar cell structure", *Advanced Materials Research Vols. 93-94* (2010) pp 587-590
23. T. Seetawan, G. Wong-ud-dee, C. Thanachayanont and V. Amornkitbumrung, "Molecular Dynamics Simulation of Strontium Titanate", *Chin. Phys. Lett.* 2 (2010) 026501.
24. K. Adpakpanga, T. Sarakonsri, S. Isoda, Y. Shinodab and C. Thanachayanont. "Synthesis of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> compound used as thermoelectric materials via the solution method", *Journal of Alloys and Compounds*, 500 (2010) 259–263.
25. P. Rakbamrung, M. Lallart, D. Guyomar, N. Muensit, C. Thanachayanont, C. Lucat, B. Guiffard, L. Petit and P. Sukwisut, "Performance comparison of pzt and pmn-pt piezoceramics for vibration energy harvesting using standard or nonlinear approach", *Sensors and Actuators A* 163 (2010) 493-500.
26. T. Seetawan, A. Vora-Ud, P. Chainaronk, C. Thanachayanont and V. Amornkitbamrung, "Evaluating Seebeck coefficient of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> from molecular orbital calculations", *Computational Materials Science* 49 (2010) S225-230.
27. C. Lertsatitthanakorn, W. Srisuwan, C. Thanachayanont, A. Vorasigha and S. Maneewan, "Comparative investigation of thermoelectric power and cooling modules", *Experimental Techniques* 35 (2011) 33-36.
28. N. Boonyopakorn, N. Sripongpun, C. Thanachayanont and S. Dangtip, "Effects of substrate temperature and vacuum annealing on properties of ITO films prepared by radio-frequency magnetron sputtering", *Chinese Physics Letter* 27 (2010) 108103.
29. A. Vora-ud, C. Thanachayanont, S. Jugsujinda, V. Amornkitbamrung and T. Seetawana, "Study on Electronic Structure of β-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thermoelectric Material for Alternative Energy", *Procedia Engineering* 8 (2011) 2-7.
30. P. Khamma, C. Thanachayanont, T. Seetawan, "Synthesis on the nanoparticle of LaCoO<sub>3</sub> Thermoelectric material", *Procedia Engineering* 8 (2011) 146-148.
31. P. Muthitamongkol, C. Thanachayanont and M. Sukwattanasinitt, "Fabrication and characterization of solar cells containing polydiacetylene", *Current Applied Physics* 11 (2011) S163-S165.
32. K. Inpor, V. Meeyoo and C. Thanachayanont, "Enhancement of photovoltaic performance using hybrid CdS nanorods and MEH-PPV active layer in ITO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV:CdS/Au devices", *Current Applied Physics* 11 (2011) S171-S174.
33. C. Euvananont, N. Jantaping and C. Thanachayanont, "Effects of composition and preferred orientation on microstructure and thermoelectric properties of p-type (BixSb(1-x))<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloys", *Current Applied Physics* 11 (2011) S246-S250.

34. C. Thanachayanont, V. Yordsri and C. Boothroyd, "Microstructural investigation and SnO nanodefects in spray-pyrolyzed SnO<sub>2</sub> thin films", *Materials Letters* 65 (2011) 2610–2613.
35. C. Photopitak, P. Rakkwansuk, P. Muthitamongkol, C. Sea-Kung and C. Thanachayanont, "Effect of Silver Nanoparticle Size on Efficiency Enhancement of Dye-Sensitized Solar Cells", *International Journal of Photoenergy*, volume 2011, DOI: 10.1155/2011/258635.
36. U. Seetawan, S. Jugsujinda, T. Seetawan, C. Euvananont, C. Junin, C. Thanachayanont, P. Chainaronk, V. Amornkitbamrung, "Effect of Annealing Temperature on the Crystallography, Particle Size and Thermopower of bulk ZnO", *Solid State Sciences* 13(2011)1599-1603.
37. J. Parinyataramas, S. Sanorpim, C. Thanachayanont and K. Onabe, "TEM investigation of anisotropic defect structure in cubic GaN/AlGaAs/GaAs(001) grown by MOVPE", *Phys. Status Solidi C* 8 (2011) 2255-2257.
38. L. Kaewvimol, S. Collyer, S. Higson, C. Thanachayanont and S. Prichanont, "Sonochemically Fabricated AuPs/HRP/PANI Microelectrode Arrays", *Sensors and Materials* 24(2012)127-140.
39. C. Thanachayanont, V. Yordsri, S. Kijamnajsuk, N. Binhayeeniyi, N. Muensit, "Microstructural investigation of sol-gel BZT powders", *Materials Letters* 82 (2012) 205-207.
40. R. Kumpangpet, B. Jongsomjit, C. Thanachayanont, and S. Prichanont, "Fabrication of gold nanoparticles/polypyrrole/HRP electrode for phenol biosensor by electropolymerization", *Engineering Journal* 16(2012)45-52.
41. N. Seeponkai, J. Woothhikanokkhan and C. Thanachayanont, "Effect of PPV-g-PSFu graft copolymer on morphology and power conversion efficiency of bulk heterojunction solar cell based on P3HT/C60 blends", *Advanced Materials Research* 410(2012)357-360.
42. K. Inpor, C. Photiphitak and C. Thanachayanont, "Effect of MgO-coated TiO<sub>2</sub> thin film on ITO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Au solar cells", *Current Applied Physics* 2012, Article in press.
43. T. Sumphao, C. Thanachayanont and T. Seetawan, "Design and Implementation of a low cost DAQ system for thermoelectric property measurements", *Procedia Engineering* 32 (2012) 614-620.

#### Thai Journals:

1. C. Meenakarn, A. E. Staton-Bevan, S. P. Najda, G. Duggan and A. H. Kean, "A TEM Investigation of Atomic Ordering in Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P epilayers grown on GaAs (001) by GS-MBE", *Extended abstracts of the XVIIth Annual Conference on Electron Microscopy of Thailand, 7-9 December 1999, Chiang Mai, Thailand*, p. 54.
2. C. Meenakarn, A. E. Staton-Bevan, S. P. Najda, G. Duggan and A. H. Kean, "A TEM Investigation of Atomic Ordering in Ga<sub>0.5</sub>In<sub>0.5</sub>P epilayers grown on GaAs (001) by GS-MBE", *Journal of Electron Microscopy of Thailand, Volume 13 (1999) p. 75-83.*
3. ชัญชนา มีนกาญจน์, "จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION วารสารเทคโนโลยีวัสดุ ฉบับที่ 18, มกราคม-มีนาคม 2543, หน้า 47-50.
4. C. Thanachayanont, A. E. Staton-Bevan, S. P. Najda, G. Duggan and A. H. Kean, "The Effect of Alcontent on Antiphase Domain Size and Orientation in AlGaInP Single Epilayers Grown on GaAs (001) Substrates by GS-MBE", *Journal of Electron Microscopy of Thailand, Volume 15 (2001) p. 21-26.*

5. C. Thanachayanont, S.-J. Park and T.-Y. Seong, "An Improved Quality of GaN Epilayers Grown on Si(111) by UHVCVD", *Journal of Electron Microscopy of Thailand*, Volume 16 (2002) p. 9-14.
6. ชัญชณา ธนชยานนท์, □. "การเตรียมชั้นงานสำหรับเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิSSION" วารสารเทคโนโลยีวัสดุ ฉบับที่ 27, เมษายน-มิถุนายน 2545, หน้า 26-30.
7. ชัญชณา ธนชยานนท์ ี และ สมบุญ สหสิทธิ์วัฒน์, "นวัตกรรมเทคโนโลยีเซลล์แสงอาทิตย์" □ วารสารเทคโนโลยีวัสดุ ฉบับที่ 30, มกราคม-มีนาคม 2546, หน้า 18-22.
8. ชัญชณา ธนชยานนท์ ชื่อบทความ ทำไมต้องนาโนเทคโนโลยี? แหล่งข้อมูล อัพเดท ปีที่ 19,201( ฉบับที่ Update มี.ย. 2547) หน้า 84-87
9. ชัญชณา ธนชยานนท์ ชื่อบทความ นาโนเทคโนโลยีกับเทคโนโลยีการแสดงผล แหล่งข้อมูล อัพเดท ปีที่ 19,202(ฉบับที่ Update ก.ค. 2547) หน้า 71-73
10. ชัญชณา ธนชยานนท์ ชื่อบทความ วัสดุทำความสะอาดตัวเอง (Self-cleaning materials) แหล่งข้อมูล อัพเดท ปีที่ 19,204( ฉบับที่ Update ก.ย. 2547) หน้า 107-108
11. ชัญชณา ธนชยานนท์ ชื่อบทความ นวัตกรรมเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้นาโนเทคโนโลยี หัวเรื่อง เซลล์แสงอาทิตย์ นาโนเทคโนโลยี แหล่งข้อมูล อัพเดท ปีที่ 19,207( ฉบับที่ Update ธ.ค. 2547) หน้า 86-87
12. C. Thanachayanont, S. Aukkaravittayapan, L. Menbangpung, S. Sahasithiwat, T. Sukhumanonda, P. Rakkwamsook, S. Chantrasakul, D. Triampo and T. Amornsakchai, "The Effect of SnO<sub>2</sub> and C<sub>60</sub> Morphologies on Performances of Polymer Solar Cells", *Journal of Microscopy Society of Thailand*, Volume 18 (2004) p. 21-27.
13. A.Homchuenjai, V.Yordsri, C.Euvananont, P. Limthongkul, C. Thanachayanont, K. Siangchaew, L. Supadee, S. Pintasiri, S. Tongawate and C. Supavasuthi, "Preparation of Electron Transparent Specimen of DLC Coating Layers for TEM VS Ellipsometer Correlation", *Journal of Microscopy Society of Thailand*, Volume 18 (2004) p. 28-33.
14. P. Mansup, P. Limthongkul, T-Y Seong and C. Thanachayanont, "Microstructural Investigation of W/Zr Ohmic Contacts on *n*-type GaN", *Journal of Microscopy Society of Thailand*, Volume 18 (2004) p. 34-39.
15. H. C. Warad, A. Sugunan, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Crystal Structure of Manganese Doped ZnS", *Journal of Microscopy Society of Thailand* 19 (2005) 29-34.
16. C. Thanachayanont, A. Sugunan, H. C. Warad, C. Euvananont and J. Dutta, "Morphology of ZnO Colloidal Nanoparticles and Nanowires Prepared for Optoelectronic Applications", *Journal of Microscopy Society of Thailand* 20(2006)26-33.

17. C. Thanachayanont, V. Yodsri, M. Buddhakala, P. Songsiriritthikul, S. Pratontep, D. S. Leem and T-Y Seong, "An Investigation of Pt Island Formation of GaN (0001), Journal of Microscopy Society of Thailand 20(2006)129-134.
18. C. Thanachayanont, K. Inpor, S. Sahasithiwat, L. Menbangpung, P. Muthitamongkol and V. Meeyoo, "CdS Nanorods for Solar Cell Applications", Journal of Microscopy Society of Thailand 20(2006)135- 139.
19. K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, J. Hodak, S. Pratontep and T. Kerdcharoen, "Atomic Force Microscopy Study Thin Films Polymer Solar Cells", Journal of Microscopy Society of Thailand 20(2006)148-153.
20. C. Euvannont, V. Yodsri, Y. Boontongkong, U. Patakham and C. Thanachayanont, "The effects of deposition temperature on the morphology and optical transmittance of ZnO films grown by spray pyrolysis", Journal of Microscopy Society of Thailand 2007, 21 (1): 276-281.
21. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvannont, K. Inpor and C. Thanachayanont, "Microstructures of  $(\text{Sn}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_2$  prepared by sol-gel method, Journal of Microscopy Society of Thailand 2007, 21 (1): 284- 285.
22. K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, R. Traiphol, S. Pratontep and T. Kerdcharoen, "The Morphology of Thin Film Polymer Solar Cell", Journal of Microscopy Society of Thailand 2007, 21 (1): 252-253.
23. T. Ruangsanam, V. Pavarajarn, O. Mekasuwandumrong, R. Sharma, Y. Boontongkong, P. Muthitamongkol, C. Euvannont and C. Thanachayanont, "A TEM Investigation of Ga-Doped ZnO Particles for Photocatalysis Applications" Journal of Microscopy Society of Thailand 2007, 21 (1): 307- 308.
24. C. Euvannont, S. Pakdeesathaporn, P. Pratoomwan, V. Yodsri, Y. Boontongkong, C. Thanachayanont and C. Boothroyd, "A Microstructural Investigation of Al-doped ZnO films Prepared by Spray Pyrolysis", Journal of Microscopy Society of Thailand 2008, 22: 26-29.
25. C. Euvannont, J. Doungratsamee, C. Junin, T. Tippo and C. Thanachayanont, "Microstructures of Dip-coated  $\text{TiO}_2$  Thin Film Capacitor", Journal of Microscopy Society of Thailand 2008, 22: 34-36.
26. C. Euvannont, T. Chansawang, Y. Boontongkong and C. Thanachayanont, "Microstructural and Electrical Investigation of  $\text{SnO}_2$  Twinned Crystalline Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis", Journal of Microscopy Society of Thailand 2009, 23: 79-82.
27. T. Tippo, C. Thanachayanont, K. Rodaree, S. Patontep and A. Thanachayanont, "Two-Step Deposition of Pentacene", Journal of Microscopy Society of Thailand 2009, 23: 130-133.

#### International Proceedings:

1. C. Meenakarn, A. E. Staton-Bevan, M. D. Dawson, G. Duggan, A. H. Kean and S. P. Najda, "The effect of Growth Temperature on Atomic Ordering in GaInP Epilayers grown on GaAs (001) substrates by GS-MBE", MRS Symposium Proceedings; Thin Films-Structure and Morphology, Volume 441 (1996) p. 21-26.
2. C. Meenakarn, A. E. Staton-Bevan, M. D. Dawson, G. Duggan, A. H. Kean and S. P. Najda, "The effect of Substrate Misorientation on Atomic Ordering in GaInP Epilayers grown on GaAs (001) substrates by GS-MBE", Paper presented at Microscopy of Semiconducting Materials 1997, Institute of Physics Conference Series Number 157, p. 265-268.
3. C. Meenakarn, A. E. Staton-Bevan, S. P. Najda, G. Duggan and A. H. Kean, "The effect of Growth Temperature and Substrate Misorientation on Degree of Order and Antiphase Domain Size in GaInP Epilayers grown on GaAs (001) substrates by GS-MBE", MRS Symposium Proceedings; Electron Microscopy of Semiconducting Materials and ULSI devices, Volume 523 (1998) p. 235-240.
4. C. Thanachayanont, S. Jantrasakul, S. J. Park and T-Y Seong, "Reduction of threading dislocations in GaN epilayers using AlGaIn epilayers grown on Si(111) by UHVCVD", Proceedings of the 26<sup>th</sup> International Conference on Physics of Semiconductors, Edinburgh, 29 July – 2 August 2002.
5. C. Thanachayanont, S. Jantrasakul, S. P. Najda, S. J. Park and T-Y Seong, "TEM Investigations of GaInP and GaN: Materials for DVD", Paper presented at the Second Thailand Materials Science and Technology Conference: Materials Science And Technology for a Sustainable Development of Thailand, 6-7 August 2002, Bangkok, Thailand, p. 246-266.
6. C. Thanachayanont, S. J. Park and T-Y Seong, "The effect of Al content on quality of GaN epilayers grown on Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/GaN/Si(111) by UHVCVD", an extended abstract for an oral presentation at the 15th International Congress on Electron Microscopy, Durban, South Africa 1-6 September 2002 (sponsored by ICEM-14/IFSEM/ICEM-15 scholarship programme).
7. C. Thanachayanont and N. Ramungul, "Low-Cost Lead-Free Solder of EE Industries", paper presented at 2002 IEEE International Conference on Industrial Technology 11-14 December 2002, Bangkok, Thailand, p. 1213-1218.
8. Y W Ok, C J Choi, T-Y Seong and C Thanachayanont, "Role of a Mo interlayer on the thermal stability of nickel silicides", Paper presented at Microscopy of Semiconducting Materials 2003, Churchill College, University of Cambridge 31 March - 3 April 2003, in press.
9. S. Aukkaravittayapun, T. Theapsiri, C. Thanachayanont, S. Sahasithiwat, and W. Veerasai, "A Study on Work function of F: SnO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Pyrosol Method, Paper presented at the 14<sup>th</sup> International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok, Thailand, 27 January 2004-1 February 2004.
10. S. Sahasithiwat, L. Menbangpung, S. Aukkaravittayapan and C. Thanachayanont, T.

- Sukhumanonda and P. Rakkwamsook, "Fabrication of Polymer Solar Cells at MTEC", Paper presented at the 14th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Bangkok, Thailand, 27 January 2004-1 February 2004.
11. A. Aukkaravittayapun, T. Theapsiri, C. Thanachayanont and W. Veerasai, "F-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Deposition by a Low Cost Pyrosol system", Proceedings of the 5th International Conference on Coating on Glass, 5-8 July 2004, Saarbruecken, Germany.
12. M. K. Hossain, J. Dutta, D. Jadsadapattarakul and C. Thanachayanont, "Novel Sol-gel Route for the Growth of ZnO Nanoparticles, Nanowires and Nanobelts", The 2nd International Conference on Structure, Processing and Properties of Materials, SPPM 2004, 25-27 February, Dhaka, Bangladesh, pp. 75-82.
13. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, P. Juilland and J. G. Hilborn, "Synthesis of Bio-Compatible Gold Nanoparticles", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 190-192.
14. B. Hemtanon, H. C. Warad, A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, "Novel Thin Film Deposition of Colloidal Nanoparticles", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 193-195.
15. H. C. Warad, S. C. Ghosh, C. Thanachayanont, J. Dutta and J. G. Hilborn, "Highly Luminescent Manganese Doped ZnS Wquantum Dots for Biological Labeling", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 202-205.
16. R. Jaroen, K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, T. Sriksirin, T. Osotchan and T. Kerdcharoen, "Metalloporphyrins as Organic Sensors", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 488-489.
17. C. Thanachayanont, K. Inpor, L. Menbangpung and S. Sahasithiwat, "Nanoelectronic Solar Cell Devices", 2005 International Conference of Electromagnetic Compatibility, 27-29 July 2005, Phuket, Thailand.
18. B. Hemtanon, C. Thanachayanont, D. Das and J. Dutta, "Diode Fabricated by Layer by Layer Deposition of Semiconductor Nanoparticles", Tencon 2005-2005 IEEE Region 10, 21-24 November 2005, Melbourne, Australia.
19. S. H. M. Jafri, A. B. Sharma, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Directed Self-Assembly of Multilayer Thin Films of ZnS and Gold Nanoparticles by Modified Polyelectrolyte Deposition Technique", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 901E, 2006, Materials Research Society.
20. C. Thanachayanont, P. Songsiririththigul, S. Pratontep, D. S. Leem and T-Y Seong, "AFM and TEM Investigations of Pt Island Formation on GaN (0001)", 16th International Microscopy Congress, 3-8 September 2006.

21. C. Thanachayanont, K. Inpor, S. Sahasithiwat and V. Meeyoo, "CdS:MEH-PPV Polymer Solar Cells", proceedings of the 1st IWOFM-3rd IWONN Conference, Halong, Vietnam, 6-9 December 2006.
22. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvananont, K. Inpor and C. Thanachayanont, "Photocatalytic behavior of Titanium Oxide powder prepared by precipitation method under different drying conditions", C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvananont, K. Inpor and C. Thanachayanont, "Photocatalytic behavior of Titanium Oxide powder prepared by precipitation method under different drying conditions", International Conference on Mining, Materials and Petroleum Engineering (ICFT 2007), 10-12 May 2007, Phuket, Thailand.
23. K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, R. Traiphol and T. Kerdcharoen, "Influences of Fabrication Process on Aggregation of Conjugated Polymer in Thin Films and its Roles on the Performance of Plastic Solar Cells", the 2007 ECTI International Conference, 9-12 May 2007, Chiang Rai, Thailand.
24. K. Inpor, S. Reabanko, P. Boonchan, C. Junin, C. Euvananont, S. Sahasithiwat, P. Limthongkul, C. Sae-Kung, P. Sichanugrist and C. Thanachayanont, "Bulk Heterojunction MEH-PPV:TiO<sub>2</sub> Porous Structured Solar Cells", Technical Digest of the International PVSEV-17, 3-7 December 2007 Fukuoka, Japan.
25. K. Inpor, S. Reabanko, P. Boonchan, N. Mahingsupan, S. Sahasithiwat, P. Limthongkul, C. Sae-Kung, P. Sichanugrist and C. Thanachayanont, "An effect of TiO<sub>2</sub> morphology on performance of ITO/TiO<sub>2</sub>/MEH-PPV/Au solar cells", the 2008 Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI) International Conference, May 14-17, 2008, Krabi, Thailand.
26. T. Tippo, C. Thanachayanont, S. Sahasithiwat and A. Thanachayanont, "Fabrication and Modeling of Organic Thin-Film Transistor on Glass Substrate", the 2008 Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI) International Conference, May 14-17, 2008, Krabi, Thailand.
27. K. Inpor and C. Thanachayanont, "The Effect of a Conductive Interlayer on a DSSC Performance", 2nd International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems, 28 June-3 July 2009, Rhodes, Greece.
28. K. Inpor, V. Meeyoo and C. Thanachayanont, "Influence of CdS Content on Performance of MEHPPV/ CdS Hybrid Solar Cells", the 17th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, 26 July – 1 August 2009, Hawaii, USA.
29. K. Kasemsuwan, V. Pavarajarn and C. Thanachayanont, "Influence of Gallium Doping Content on Zinc Oxide Film Morphology and Device Performance of MEH-PPV/ZnO Hybrid Solar Cells", the

17<sup>th</sup> Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, 26 July – 1 August 2009, Hawaii, USA.

30. S. Jongthammanurak, S. Phakkeeree, Y. Boontongkong and C. Thanachayanont, “Effect of Aluminum Nitrate Concentration in Zinc Acetate precursor on ZnO:Al thin films prepared by spray pyrolysis”, *Mater. Res. Soc. Symp.Proc. Vol.1201 paper1201-H5-24* (2010).

31. C. Photiphitak, P. Rakkwamsuk, P. Muthitamongkol, C. Sae-Kung and C. Thanachayanont, “Effect of silver nanoparticles size prepared by photoreduction method on optical absorption spectra of TiO<sub>2</sub>/Ag/N719 dye composite films, *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, 72 (2010) 67-70.

### **Regional Proceedings:**

1. C. Meenakarn, A. E. Staton-Bevan, S. P. Najda, G. Duggan and A. H. Kean, “The Effect of Growth Temperature on Surface Structure and Atomic Ordering in GaInP epilayers grown on GaAs (001) by GS-MBE”, an extended abstract for an oral presentation at the 7<sup>th</sup> Asia-Pacific Electron Microscopy Conference, 27 June 2000, Singapore, p.49-50.

2. C. Thanachayanont, S. Kanjanachuchai, S. Khammanee, S. Jantrasakul and P. Mansup, “A TEM and SEM Study of SiGe-Based Quantum Dot Transistors”, an extended abstract for a poster presentation at the 3<sup>rd</sup> ASEAN Microscopy Conference and 19<sup>th</sup> Annual Conference of EMST, 30 January-1 February 2002, Chiang Mai, Thailand, p.123-124.

3. C. Thanachayanont, S. Jantrasakul, S. J. Park and T-Y Seong, “TEM Investigations of GaInP and GaN”, An extended abstract and oral presentation at the First NRCT-KOSEF Electronic Materials and Device Processing Workshop, 14-15 January 2003, Bangkok, Thailand (CD-ROM).

4. C. Thanachayanont, Y. Boontongkong, D. Jadsadapattarakul and J. Dutta, “A Comparative Study of ZnS Nanoparticles Synthesized from Water-Base and Solvothermal Routes”, Paper presented at the 4<sup>th</sup> ASEAN Microscopy Conference, Vietnam, 5-6 January 2004, p.224-229.

5. S. Aukkaravittayapan, S. Sahasithiwat, T. Sukhumanonda, L. Menbangpung and C. Thanachayanont, “Fabrication of Polymer Solar Cells at MTEC”, An extended abstract and oral presentation at the Second NRCT-KOSEF Electronic Materials and Device Processing Workshop, Daejeon, Korea, 12-15 January 2004.

6. Y. Boontongkong, C. Thanachayanont, D. Jadsadapattarakul and J. Dutta, “Synthesis and Characterization of ZnS nanophosphors”, An extended abstract and oral presentation at the Second NRCT-KOSEF Electronic Materials and Device Processing Workshop, Daejeon, Korea, 12-15 January 2004.

7. H. C. Warad, S. C. Ghosh, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Nanophosphors for Biological Labeling", extended abstract and oral presentation at the Fourth AIT-KIST International Joint Symposium, 20 May 2004, Asian Institute of Technology, Thailand.
8. A. Sugunan, H. C. Warad, M. K. Hossain, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Nanowires of Zinc Oxide", extended abstract and oral presentation at the Fourth AIT-KIST International Joint Symposium, 20 May 2004, Asian Institute of Technology, Thailand.
9. C. Thanachayanont, S. Aukkaravittayapan and S. Sahasithiwat, "The Effect of SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> Morphologies on Efficiencies of Polymer Solar Cells", an extended abstract in proceeding of 8th Asia-Pacific Conference on Electron Microscopy (8APEM), 7-11 June 2004, Kanazawa, Japan.
10. H. Warad, C. Thanachayanont and J. Dutta, "ZnS:Mn<sup>2+</sup> phosphors capped with Chitosan", the 2<sup>nd</sup> Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education on Materials Engineering, 10-11 August 2004, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand.
11. N. Boonyopakorn, N. Sripongpan, N. Boonyopakorn, T. Osotchan, and C. Thanachayanont, "Effects of Nature of Substrate on Microstructure of ITO and TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by RF Sputtering", Proceeding of Asian Symposium on Materials and Processing 2006, November 9-10, 2006, Bangkok, Thailand.
12. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvananont, K. Inpor and C. Thanachayanont, "Titanium Oxide Powder prepared by Precipitation and Sol-Gel Techniques for Photocatalytic Applications", Proceeding of Asian Symposium on Materials and Processing 2006, November 9-10, 2006, Bangkok, Thailand.
13. C. Euvananont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul and C. Thanachayanont, "TiO<sub>2</sub> optical coating layers for self cleaning applications", Proceeding of 5th Asian meeting on Electroceramics, December 10-14, 2006, Bangkok, Thailand.
14. S. Dangtip, N. Sripongpan, N. Boonyopakorn, and C. Thanachayanont, "Effects of RF-power and working pressure on formation of rutile phase in RF-sputtered TiO<sub>2</sub> thin film", Proceeding of 5th Asian meeting on Electroceramics, December 10-14, 2006, Bangkok, Thailand.
15. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvananont, K. Inpor and C. Thanachayanont, "Characterization of Sn doped TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method", NRCT-KOSEF workshop on Energy Harvesting Materials, 5-7 February 2007, Rama Gardens Hotel, Bangkok, Thailand.

#### **Thai Proceedings:**

1. T. Sukhumanonda, S. Sahasithiwat, S. Aukkaravittayapan and C. Thanachayanont, "An investigation of electronic properties of MEH-PPV/C60 blend solar cells", proceedings of the First Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI) Annual Conference, May 13-14 2004, Amari Orchid Resort, Pattaya, Choburi, Thailand.

2. S. C. Ghosh, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Studies on Zinc sulphide nanoparticles for Field Emission Devices", proceedings of the First Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology (ECTI) Annual Conference, May 13-14 2004, Amari Orchid Resort, Pattaya, Cholburi, Thailand.
3. C. Thanachayanont, S. Sahasithiwat, L. Menbangpung and S. Aukkaravittayapan, T. Sukhumanonda, P. Rakkwamsook, S. Chantrasakul, D. Triampo and T. Amornsakchai, "Low-Cost Spin Coated MEHPPV/ C60 blend solar cells", the third Thailand Materials Science and Technology Conference, 10-11 August 2004, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand.
4. P. Munsap, P. Limthongkul, T-Y Seong and C. Thanachayanont, "Phase and Microstructural Investigation of W/Zr metal contact on n-type GaN", the third Thailand Materials Science and Technology Conference, 10-11 August 2004, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand.
5. H. Warad, A. Suhane, Y. Boontongkong, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Colloidal Synthesis of Semiconductor Nanoparticles ", the third Thailand Materials Science and Technology Conference, 10-11 August 2004, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand.
6. C. Thanachayanont, P. Songsiriritthigul, D. S. Leem, T-Y Seong, "A Photoemission Emission Spectroscopy Investigation of GaN/Pt contacts", 31st Congress on Science and Technology of Thailand, 18-20 October 2005, Nakorn Ratchasima, Thailand, 2005, CD-ROM.
7. K. Inpor, V. Meeyoo, P. Yuvapositionon, S. Sahasithiwat, L. Menbangpung and C. Thanachayanont, "Hybrid CdS nanoparticles/MEH-PPV heterojunction solar cells", 31st Congress on Science and Technology of Thailand, 18-20 October 2005, Nakorn Ratchasima, Thailand, 2005, CD-ROM.
8. K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, J. Hodak, S. Pratontep, T. Kerdcharoen, "MEH-PPV Single Layer Polymer Solar Cells" 31st Congress on Science and Technology of Thailand, 18-20 October 2005, Nakorn Ratchasima, Thailand, 2005, CD-ROM.
9. T. Theapsiri, W. Veerasai, S. Aukkaravittayapun, C. Thanachayanont, S. Sahasittiwat, "Polymer Solar Cell on Fluorine Doped Tin Oxide Thin Film Prepared by Ultrasonic Pyrosol Method", 31st Congress on Science and Technology of Thailand, 18-20 October 2005, Nakorn Ratchasima, Thailand, 2005, CDROM.
10. H. Warad, C. Thanachayanont and J. Dutta, "ZnS:Mn<sup>2+</sup> phosphors capped with Chitosan", the 2<sup>nd</sup> Workshop on Regional Network Formation for Enhancing Research and Education on Materials Engineering, 10-11 August 2004, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand.
11. K. Inpor, L. Menbangpung, S. Sahasithiwat, P. Yuvapoositanon and C. Thanachayanont, "An optimum thickness of MEH-PPV in ITO/PEDOT:PSS/MEH-PPV/Al solar cells", 28th Electrical Engineering Conference (EECON-28), 20-21 October 2005, Phuket, Thailand, CD-ROM.

12. A. Phusittrakool, S. Vannarat, C. Thanachayanont, S. Suramitr, S. Hannongbua, "The Effect of Aluminium Atom on Structure and Electronic Properties of MEH-PPV", 10th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering, March 22-24, 2006, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand.
13. D. Jadsadapattarakul, C. Euvananont, C. Thanachayanont and T. Sooknoi, "(200) Preferred Orientation SnO<sub>2</sub> Film Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis", the Fourth Thailand Materials Science and Technology Conference, 31 March – 1 April 2006, Bangkok, Thailand, p.326-328.
14. K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, J. Hodak, S. Pratontep and T. Kerdcharoen, "Linking Morphology to Electrical and Optical Properties of Annealed MEH-PPV Single Layer Polymer Solar Cells", the Fourth Thailand Materials Science and Technology Conference, 31 March – 1 April 2006, Bangkok, Thailand, p.390-392.
15. C. Thanachayanont, S. Chumpolkulwong and P. Songsiriritthigul, "An Investigation of Clean P-Type Gallium Nitride (0001) Surfaces using Synchrotron Radiation from Siam Photon Source", 32nd Congress on Science and Technology of Thailand, 10-12 October 2006, Thailand.
16. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvananont, K. Inpor, C. Thanachayanont, "Titanium Oxide Powder Prepared by Precipitation and Sol-Gel Techniques for Photocatalytic Applications", NSTDA Annual Conference, 28-30 March 2007, Thailand.
17. N. Thaweepornkhasemsukh, G. Lothongkum and C. Thanachayanont, "A TEM Investigations of Secondary Carbides and G-phase in As-Cast and Aged Fe-30.8Ni-16.6Cr Alloy", Proceedings of the 1<sup>st</sup> Thailand Metallurgy Conference, 15-16 October 2007, Bangkok, Thailand.
18. C. Euvananont, J. Doungsatsamee, C. Junin, T. Tipp and C. Thanachayanont, "Microstructures of Dip-coated TiO<sub>2</sub> Thin Film Capacitor", Proceedings of Microscopy of Thailand 2008 Annual Conference, 9-11 January 2008, Thailand.
19. C. Euvananont, S. Pakdeesathaporn, P. Pratoomwan, V. Yodsri, Y. Boontongkong, C. Thanachayanont and C. Boothroyd "A microstructural investigation of Al-doped ZnO films prepared by spray pyrolysis", Proceedings of Microscopy of Thailand 2008 Annual Conference, 9-11 January 2008, Thailand.
20. T. Tippo, C. Euvananont, C. Thanachayanont, S. Sahasithiwat and A. Thanachayanont, "Surface Morphology of Pentacene Active Layer in an Organic Thin Film Transistor", Proceedings of Microscopy of Thailand 2008 Annual Conference, 9-11 January 2008, Thailand.
21. K. Inpor, S. Reabanko, P. Boonchan, N. Mahingsupan, C. Euvananont, C. Junin, S. Sahasithiwat, P. Limthongkul, C. Sae-kung, P. Sichanugrist and C. Thanachayanont, "An effect of TiO<sub>2</sub> Morphology on Performance of ITO/TiO<sub>2</sub>/ MEH-PPV/Au Solar Cells", Proceedings of Microscopy of Thailand 2008 Annual Conference, 9-11 January 2008, Thailand.

22. K. Kasemsuwan, T. Isarapongtrakul, P. Muthitamongkol, S. Sahasithiwat and C. Thanachayanont, "TiO<sub>2</sub> Agglomerates in Hybrid Solar Cells", Proceedings of Microscopy of Thailand 2008 Annual Conference, 9-11 January 2008, Thailand.
23. K. Inpor, S. Reabanko, P. Boonchan, C. Junin, C. Euvananont, S. Sahasithiwat, P. Limthongkul, C. Sae-Kung, P. Sichanugrist and C. Thanachayanont, "Bulk heterojunction MEH-PPV:TiO<sub>2</sub> porous structured solar cells", the 2nd Progress in Advanced Materials: Micro/Nano Materials and Applications, 16-18 January 2008, Khon Kaen, Thailand.
23. อารณ วรฉัตร, ไพ่ ผากา, วิรัตน์ เจริญบุญ, ชัญชนา ธนชยานนท์ และ ทศวรรษ สีตะวัน, "เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกต้นแบบ", ประชุมวิชาการ ม. อป. วิจัย ครั้งที่ 2 ณ วันที่ 28-29 กรกฎาคม 2551
24. C. Thanachayanont, C. Euvananont, Y. Boontongkong, M. Ellis and S. Seraphin, "Microstructural and optical properties of ZnO films by spray pyrolysis", the 2nd Thailand Nanotechnology Conference 2008, 13-15 August 2008, Phuket, Thailand.
25. P. Jantawongrit, S. Sanorpim, C. Thanachayanont, T. Nakamura, R. Katayama and K. Onabe, "Microstructure of MBE Grown Cubic InN Film on GaAs (001) Substrate", 5th Thailand Materials Science and Technology Conference, 16-19 September 2008, Miracle Grand Hotel, Bangkok, p.410-411.
26. C. Euvananont, Y. Boontongkong, S. Lao-ubol, C. Eamchotchawalit and C. Thanachayanont, "Thermoelectric properties and microstructures of fluorine-doped tin oxide thin films grown by spray pyrolysis", 5th Thailand Materials Science and Technology Conference, 16-19 September 2008, Miracle Grand Hotel, Bangkok, p.470-471.
27. C. Euvananont, Y. Boontongkong and C. Thanachayanont, "Effects of aluminum concentration of the structural and thermoelectric properties of zinc oxide thin films grown by spray pyrolysis", 5<sup>th</sup> Thailand Materials Science and Technology Conference, 16-19 September 2008, Miracle Grand Hotel, Bangkok, p. 472-473.
28. T. Seetawan and C. Thanachayanont, "Research and Development of Thermoelectric at Thermoelectric Research Center Sakon Nakhon Rajabhat University", The 2nd National Conference on Science and Technology, 9-10 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University, 10-11.
29. C. Euvananont, S. Jongthammanurak, P. Limthongkul and C. Thanachayanont, "The Effects of Thin Films on Bulk Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Based Materials", The 2nd National Conference on Science and Technology, 9-10 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University, 47.
30. K. Kasemsuwan, T. Seetawan and C. Thanachayanont, "Thermoelectric Properties of Bismuth-Telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) Based Alloy Bulk Thermoelectric Generator", The 2nd National Conference on Science and Technology, 9-10 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University, 86.

31. C. Junin, R. Wongpiya and C. Thanachayanont, "Preparation of Bismuth Sulfide Thin Films via Chemical Bath Deposition", The 2nd National Conference on Science and Technology, 9-10 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University, 87.
32. A. Pakdee, A. Vora-ud, C. Thanachayanont and T. Seetawan, "Development and Fabrication of Thermoelectric Generator", The 2nd National Conference on Science and Technology, 9-10 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University, 125.

### International Abstracts

1. A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, P. Juilland and J. G. Hilborn, "Synthesis of Bio-Compatible Gold Nanoparticles", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 190-192.
2. B. Hemtanon, H. C. Warad, A. Sugunan, C. Thanachayanont, J. Dutta, "Novel Thin Film Deposition of Colloidal Nanoparticles", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 193-195.
3. H. C. Warad, S. C. Ghosh, C. Thanachayanont, J. Dutta and J. G. Hilborn, "Highly Luminescent Manganese Doped ZnS Wuantum Dots for Biological Labeling", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 202-205.
4. R. Jaroen, K. Kasemsuwan, C. Thanachayanont, T. Sriksirin, T. Osotchan and T. Kerdcharoen, "Metalloporphyrins as Organic Sensors", the International Conference of Smart Materials, 1-3 December 2004, Chiang Mai, Thailand, pp. 488-489.
5. C. Thanachayanont, C. Euvannont, L. Menbangpung, S. Sahasithiwat, K. Inpor, Vissanu Meeyoo, P. Yuvapoositanon, "The Effect of Interfaces on Performance of MEH-PPV/CdS Blend Solar Cells", MRS Spring Meeting, 17-21 April 2006, San Francisco, USA.
6. N. Boonyopakorn, N. Sripongpan, N. Boonyopakorn, T. Osotchan, and C. Thanachayanont, "Effects of Nature of Substrate on Microstructure of ITO and TiO<sub>2</sub> Thin Films Grown by RF Sputtering", Proceeding of Asian Symposium on Materials and Processing 2006, November 9-10, 2006, Bangkok, Thailand.
7. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvannont, K. Inpor and C. Thanachayanont, "Titanium Oxide Powder prepared by Precipitation and Sol-Gel Techniques for Photocatalytic Applications", Proceeding of Asian Symposium on Materials and Processing 2006, November 9-10, 2006, Bangkok, Thailand.
8. C. Euvannont, C. Junin, K. Inpor, P. Limthongkul and C. Thanachayanont, "TiO<sub>2</sub> optical coating layers for self cleaning applications", Proceeding of 5th Asian meeting on Electroceramics, December 10-14, 2006, Bangkok, Thailand.

9. S. Dangtip, N. Sripongpan, N. Boonyopakorn, and C. Thanachayanont, "Effects of RF-power and working pressure on formation of rutile phase in RF-sputtered TiO<sub>2</sub> thin film", Proceeding of 5th Asian meeting on Electroceramics, December 10-14, 2006, Bangkok, Thailand.
10. D. Jadsadapattarakul, C. Euvananont, C. Thanachayanont, J. Nukeawa and T. Sooknao, "Tin Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis", Proceedings of 5th Asian meeting on Electroceramics, December 10-14, 2006 Bangkok, Thailand.
11. C. Thanachayanont, K. Inpor, S. Sahasithiwat, C. Euvananont, L. Menbangpung, V. Meeyoo and P. Yuvapositano, "The effect of Interfaces on Performance of MEH-PPV/CdS Blend Solar Cells proceedings of MRS Spring Meeting 2006.
12. C. Junin, P. Limthongkul, C. Euvananont, K. Inpor, N. Tenchuen and C. Thanachayanont, "An Effect of Different pH Solution of TiO<sub>2</sub> on properties and photocatalytic activity", Proceedings of European Materials Research Society (E-MRS) 17-21 September 2007 Fall Meeting, Warsaw, Poland.
13. C. Thanachayanont, S. Chumpolkulwong, P. Songsiriritthigul and T-Y Seong, "An Investigation of Pt Island Formation on p-GaN(0001)", Proceedings of European Materials Research Society (E-MRS) 17-21 September 2007 Fall Meeting, Warsaw, Poland.
14. K. Kasemsuwan, T. Isarapongtrakul, S. Sahasithiwat and C. Thanachayanont, "Effect of TiO<sub>2</sub> Agglomerates on Film Morphology and Device Performance of MEH-PPV/TiO<sub>2</sub> Hybrid Solar Cells", Proceedings of Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON) 2008, 31 January -1 February 2008, Bangkok, Thailand.
15. C. Thanachayanont, K. Inpor, N. Mahingsupan, V. Meeyoo, C. Sae-Kung, P. Sichanugrist, "Hybrid Organic-Inorganic Solar Cells consisting of Thin Film TiO<sub>2</sub> and Blend Layer of MEH-PPV- CdS Nanorods", IEEE Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, California, USA May 11-16, 2008.
16. P. Rattnanil-a-morn, T. Sarakonsri and C. Thanachayanont, "Preparation of Cu<sub>0.5</sub>Ag<sub>1.5</sub>InSe<sub>3</sub> (CAIS) p-type semiconductor for thermoelectric application by Sol-gel method", The 3rd International Symposium on Functional Materials, Jun 15-18, 2009, Jinju, Korea.
17. A. Ruanthon, T. Sarakonsri and C. Thanachayanont, "Preparation of CdIn<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> n-type semiconductor used as thermoelectric materials by sol-gel method", The 3rd International Symposium on Functional Materials, Jun 15-18, 2009, Jinju, Korea.

#### Poster Presentations:

1. M. K. Hossain, S. C. Ghosh, D. Jadsadapattarakul, C. Thanachayanont and J. Dutta, "Investigation on ZnO nanoparticles, wires and belts", Poster presented at APNF 2003 "Oz Nano 03", Cairns, Australia, 19-21 November 2003.

2. S. C. Ghosh , M. K. Hossain, D. Jadsadapattarakul , Y. Boontongkong, C. Thanachayanont and J. Dutta, “ZnS nanophosphors” Poster presented at APNF 2003 “Oz Nano 03”, Cairns, Australia, 19-21 November 2003.
3. S. C. Ghosh, H. Warad, C. Thanachayanont, J. Dutta and J. Hilborn, “Highly Efficient Manganese Doped Zinc Sulphide Nanophosphors for FED applications”, an extended abstract and a poster presentation at NATO Advanced Study Institute on Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology, 6-17 September 2004, Sozopol, Bulgaria.
4. A. K. Suhane, C. Thanachayanont, J. Dutta and Henrich Hofmann, “Zinc Oxide Nanowires on Non-Epitaxial Substrates from Colloidal Processing for Gas Sensing Applications”, an extended abstract and a poster presentation at NATO Advanced Study Institute on Nanostructured and Advanced Materials for Applications in Sensor, Optoelectronic and Photovoltaic Technology, 6-17 September 2004, Sozopol, Bulgaria.
5. C. Thanachayanont, C. Euvannont, L. Menbangpung, S. Sahasithiwat, K. Inpor, Vissanu Meeyoo, P. Yuvapoositanon, “The Effect of Interfaces on Performance of MEH-PPV/CdS Blend Solar Cells”, MRS Spring Meeting, 17-21 April 2006, San Francisco, USA.
6. S. Chumpolkulwong, C. Thanachayanont, H. Nakajim and P. Songsiritthigul, “Cleaning of ptype GaN Surface Investigated by Photoemission”, SIAM PHYSICS CONGRESS 2007, 22-24 March 2007, Thailand.
7. T. Tipso, C. Thanachayanont, S. Schuulze, M. Hietschold and A. Thanachayanont, “A Microstructural Investigation of Components of bottom-gate bottom-contact organic thin-film transistors to improve their performance”, DPG Spring Meeting 2009, 22-27 March 2009, Drenden, Germany.

## 6. ผู้ร่วมวิจัย

- |                           |   |
|---------------------------|---|
| 1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) | ดร.เอนก เจริญภักดี  |
| (ภาษาอังกฤษ)              | Dr.Anek Charoenphakdee  |
| 2. เลขบัตรประจำตัวประชาชน | 3451100343777   |
| 3. วันเดือนปีเกิด         | 5 พฤษภาคม 2517  |
| 4. ตำแหน่ง                | คณบดี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี  |
| 5. ที่ทำงาน               | คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี สาขาวิชาฟิสิกส์<br>คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี<br>มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ |

7/1 ถ.นนทบุรี 1 ต.สวนใหญ่ อ.เมือง จ.นนทบุรี 11000

โทรศัพท์ 02-9691369-74 โทรสาร 02-5252682

โทรศัพท์มือถือ 082-146-7437

6.E-mail: deanscirmutsb@gmail.com

### 7.ประวัติการศึกษา

ระดับประถมศึกษา โรงเรียนบ้านสองชั้น (ปัจจุบัน โรงเรียนเบญจมคามวิทยา) ต. หินกอง

อ. สวรรณภูมิ จ. ร้อยเอ็ด

ระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนจันทบูรเบกษาอนุสรณ์ อ. เกษตรวิสัย จ. ร้อยเอ็ด

ระดับปริญญาตรี (วทบ.) ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น

ระดับปริญญาโท (วทม.) ฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จ.ขอนแก่น

ระดับปริญญาเอก (D. Phil.) in Engineering (Sustainable Energy and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, Japan)

### 8.ความชำนาญพิเศษ

1. ทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม
2. ทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้า
3. การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาแบบของแข็ง
4. สังเคราะห์ผงของวัสดุระดับนาโน
5. การสังเกตอนุภาคระดับจุลภาคด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope
6. วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเครื่อง EDX
7. วิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง XRD
8. การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่อง ZEM-1
9. การวัดสมบัติทางความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่อง UVAC TC-7000
10. คำนวณสมบัติทางความร้อนด้วยโปรแกรม Molecular Dynamic (MD)
11. ออกแบบโครงสร้างผลึกด้วยโปรแกรม Powder Cell 2.3 และ VISC
12. สร้างเตาเผาสารควบคุมอุณหภูมิได้ 1,200 °C
13. วัดและวิเคราะห์ปริมาณของพาหะโดย Hall Effect Method

### ลงพิมพ์บทความในวารสารระดับนานาชาติ

2007

1. Tosawat Seetawan, Thaweewat Khuangthip, Vittaya Amornkitbamrung, Ken Kurosaki, Jun Adachi, Masahito Katayama, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka, Thermophysical Properties of  $\text{PuO}_2$  and  $\text{AmO}_2$  Solid Solutions Simulated by Molecular Dynamics, in Materials Innovations for Next-Generation Nuclear Energy. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1043E (2007) 1043-T09-09 **impact factor-**

**2008**

2. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, Reinvestigation of the thermoelectric properties of  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$ . *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 2 (2008) 65-67 **impact factor -**

3. Joseph P. Heremans, Vladimir Jovovic, Eric S. Toberer, Ali Saramat, Ken Kurosaki, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder, Enhancement of Thermoelectric Efficiency in  $\text{PbTe}$  by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, 25 (2008) 554-557 **impact factor 31.052**

4. Ken Kurosaki, Hideaki Matsumoto, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka, Manabu Ishimaru, and Yoshihiko Hirotsu, Unexpectedly Low Thermal Conductivity in Natural Nanostructured Bulk  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$ . *Applied Physics Letters*, 93 (2008) 012101-1 – 012101-3 **impact factor 3.554**

5. Ken Kurosaki, Atsuko Kosuga, **Anek Charoenphakdee**, Hideaki Matsumoto, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of  $\text{Tl}_3\text{GeTe}_5$  with low thermal conductivity. *Materials Transactions*, 49 (2008) 1728-1730 **impact factor 0.795**

6. Shinsuke Yamanaka, Ken Kurosaki, **Anek Charoenphakdee**, Hideaki Mastumoto, Hiroaki Muta, Thallium-Free Thermoelectric Materials with Extremely Low Thermal Conductivity. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1044 (2008) 1044-U08-02 **impact factor -**

7. Weerasak Somkhunthot, Thanusit Burinprakhon, Nuwat Pimpabute, Tosawat Seetawan, **Anek Charoenphakdee**, Vittaya Amornkitbamrung, Characterization and Thermoelectric Properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  by the Polymerized Complex Method Physical Chemistry. *An Indian Journal*, 3 (2008) 2-3 **impact factor-**

**2009**

8. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka,  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$ : A new thermoelectric material with low thermal conductivity. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48 (2009) 011603-1 - 011603-3 **impact factor 1.138**

9. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka, Thermal conductivity of the Ternary Compounds:  $\text{AgMTe}_2$  and  $\text{AgM}_5\text{Te}_8$  ( $M = \text{Ga}$  or  $\text{In}$ ). *Materials Transactions*, 51 (2009) 1603-1606 **impact factor 0.795**

10. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Kunio Yubuta, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka, and Ryoji Funahashi, Thermal Conductivity Characterization in Bulk  $\text{Zn}(\text{Mn},\text{Ga})\text{O}_4$  with Self Assembled Nanocheckerboard Structures. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 48 (2009) 010201-1 – 010201-3 **impact factor 1.138**

11. Atsuko Kosuga, Ken Kurosaki, Kunio Yubuta, **Anek Charoenphakdee**, Shinsuke Yamanaka and Ryoji Funahashi, Solid-State Self-Assembly of Nanostructured Oxide as a Candidate High-Performance Thermoelectric Material. *J. Electron. Mater.*, 38 (2009) 1303-1308 **impact factor 1.428**

12. Shinsuke Yamanaka, Manabu Ishimaru, **Anek Charoenphakdee**, Hideaki Matsumoto, and Ken Kurosaki, Thermoelectric Characterization of  $(\text{Ga,In})_2\text{Te}_3$  with Self-Assembled Two-Dimensional Vacancy Planes. *J. Electron. Mater.*, 38 (2009) 1392-1396 **๓ impact factor 1.428**

13. The Student Experiment Program Group 9, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Yu Endo, **Anek Charoenphakdee**, Masayoshi Uno, Shinsuke Yamanaka, Effect of Nb substitution for V on the thermoelectric properties of  $\text{Fe}_2\text{VAI}$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 486 (2009) 507-510 **๓ impact factor 2.135**

#### 2010

14. **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Adul Harnwungmoung, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of gold telluride  $\text{AuTe}_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (2010) 53-55 **๓ impact factor 2.135**

15. Adul Harnwungmoung, Ken Kurosaki, **Anek Charoenphakdee**, Aikebaier Yusufu, Hiroaki Muta and Shinsuke Yamanaka, Effect of Rh Substitution for Co on the Thermoelectric Properties of  $\text{CoSb}$ . *J. Electron. Mater.*, Vol.51, No.5 (2010) pp.882 – 886 **๓ impact factor 1.428**

#### 2011

16. Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchai, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthaisong, **Anek Charoenphakdee**, Tosawat Seetawan, Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  ( $0.0 < x < 0.05$ ) Delafossite-type Transition Oxide. *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 4588-4594 **๓ impact factor 2.135**

17. Heng Wang, **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder, Reduction of thermal conductivity in  $\text{PbTe: Tl}$  by alloying with  $\text{TlSbTe}_2$ . *Physical Review B* 83, 024303 (2011) **๓ impact factor**

#### การนำเสนองานวิจัยระดับนานาชาติ

1. Thermal and electrical transport properties of  $\text{Tl}_7\text{Sb}_2$ , The 26<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Jeju Island, South Korea, June 3-7, (2007), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Tosawat Seetawan, Thawewat Khuangthip, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka

2. Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_6$  and  $\text{Ag}_8\text{SiTe}_6$  with Low Thermal Conductivity The 27<sup>th</sup> International Conference on Thermoelectrics, Corvallis, Oregon, USA, August 3-7, (2008), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka

3. Thermal conductivity analysis of the Ag-Ga-Te and Ag-In-Te ternary compounds 2008 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, MA, USA, December 1-5, (2008), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, Masayoshi Uno, and Shinsuke Yamanaka

4. Thermoelectric Properties of  $\text{Ag}_8\text{GeTe}_{6+d}$  with Extremely Low Thermal Conductivity TSJ 2007, Osaka University, Osaka, Japan, August 29-30, (2007), **Anek Charoenphakdee**, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka

5. Thermal conductivity analysis of the Ag-(Ga,In)-Te ternary compounds Tsj 2008, Waseda University, Tokyo, Japan, August 21-22, (2008), Anek Charoenphakdee, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuka Yamanaka

## 7. ที่ปรึกษา

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) รศ.ดร. อารีย์ วิเชียรฉาย  
(ภาษาอังกฤษ) Assoc.Prof. Dr. Aree Wichainchai
2. เลขบัตรประจำตัวประชาชน 3120100625201
3. วันเดือนปีเกิด 28 ธค 2496
4. ตำแหน่ง รองศาสตราจารย์ระดับ 9
5. ที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

โทรศัพท์ 02-329-8000 โทรสาร 02-329-8412

6.E-mail: kkwaree123@gmail.com

## 7. ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
ปริญญาเอก	Solid State Physics	Bordeaux	2531
ปริญญาโท	Solid State Physics	จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	2527
ปริญญาตรี	กศบ. ฟิสิกส์(เกียรตินิยม)	มศว. ปทุมวัน	2524

## 8. สาขาที่ชำนาญ

Solid-state characterization, solid state technology, Semi-conductor, Solar cell Fabrication

## 9. ผลงานวิจัย

- [1] Chesta Ruttanapun, Wutthisak Prachamon, Aree 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,.
- [2] Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchai, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthaisong, Anek Charoenphakdee and Tosawat 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.
- [3] P. Poopanya, A. Yangthaisong, C. Rattanapun, 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: 1.42