



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

โครงสร้างนาโนเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Fabrication and thermoelectric properties of nanostructure $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
prepared by hydrothermal method

นักวิจัยหลังปริญญาเอก ดร.ศักดิ์วิบูลย์ จันทราษี

นักวิจัยที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

สัญญาเลขที่ KREF145906

ทุนวิจัยหลังปริญญาเอกได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากกองทุนวิจัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ส่วนบริหารวิชาการและวิจัย สำนักงานอธิการบดี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การประดิษฐ์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

โครงสร้างนาโนเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Fabrication and thermoelectric properties of nanostructure $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
prepared by hydrothermal method

นักวิจัยหลังปริญญาเอก ดร.ศักดิ์วิบูลย์ จันทราษี

นักวิจัยที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

สัญญาเลขที่ KREF145906

ทุนวิจัยหลังปริญญาเอกได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากกองทุนวิจัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ส่วนบริหารวิชาการและวิจัย สำนักงานอธิการบดี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การประดิษฐ์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

โครงสร้างนาโนเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

แหล่งเงิน ทุนวิจัยหลังปริญญาเอก กองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 956,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 2 ปี ตั้งแต่ 1 พ.ย. 2559 ถึง 31 ต.ค. 2561

นักวิจัยผู้รับทุน ดร.ศักดีวิบูลย์ จันทราษี

นักวิจัยที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Fabrication and thermoelectric properties of nanostructure
 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by hydrothermal method

Researcher: Dr. Sakwiboon Jantrasee

Senior Researcher Assoc. Prof. Dr. Chesta Ruttanapun

Faculty: Science **Department:** Physics

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 สามารถเตรียมได้ด้วย 2 วิธี คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลิ่นไมโครเวฟและกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก ซึ่งมีระบบผลึกแบบ Cubic ด้วยกลุ่มสมมาตร $I43d$ และมีขนาด 11.982 \AA การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลิ่นไมโครเวฟ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที ตามด้วย การเผาขึ้นเฟส C12A7 ($12\text{CaO}\cdot7\text{Al}_2\text{O}_3$) บริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ $400 \text{ }^\circ\text{C}$ อีก 3 ชั่วโมง ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กที่ร้อนไขอุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 60 วินาที พร้อมทั้งเกิดเป็นวัสดุ C12A7 ที่นำไฟฟ้าได้ (C12A7:e⁻)

คำสำคัญ : C12A7, C12A7:e⁻, ไฮโดรเทอร์มอล, คลิ่นไมโครเวฟ, การเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก

กิตติกรรมประกาศ

ทุนวิจัยหลังปริญญาเอกนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2558

ส่วนบริหารวิชาการและวิจัย สำนักงานอธิการบดี

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	V
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ระเบียบวิธีวิจัย	2
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 โครงสร้างวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	4
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	8
3.1 การสังเคราะห์วัสดุ C12A7	8
3.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e ⁻	9
บทที่ 4 ผลการวิจัย	10
4.1 การสังเคราะห์วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) ด้วยวิธีการต่างๆ	10
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	19
5.1 การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 และ C12A7:e ⁻	19
5.2 สมบัติต่างๆของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e ⁻	19
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากการวิจัย	20
6.1 สรุปรายชื่อและรายละเอียดผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้	20
เอกสารอ้างอิง	21
ภาคผนวก	23
รายงานการเงิน	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัตินักวิจัย	26
-----------------------	----

สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูปที่ 2.1 เฟสไดอะแกรมของวัสดุซีเมนต์ Calcium aluminates	5
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้าง C12A7 ในรูปแบบต่างๆ หลังจากการแทนที่ O^{2-} ด้วยประจุลบ.....	5
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้าง C12A7:e ⁻	7
รูปที่ 4.1 แสดงเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ C12A7	11
รูปที่ 4.2 แสดงเฟส XRD และตัวอย่างวัสดุผง C12A7 ที่ได้จากการสังเคราะห์	11
รูปที่ 4.3 แสดงกระบวนการสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก	12
รูปที่ 4.4 แสดงรูปร่างลักษณะของวัสดุ C12A7 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก.....	13
รูปที่ 4.5 แสดงเฟส XRD ของสารตั้งต้นก่อนที่จะสังเคราะห์วัสดุ C12A7	13
รูปที่ 4.6 แสดงเฟส XRD ของวัสดุ C12A7 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก	14
รูปที่ 4.7 แสดงรูปร่างของวัสดุ C12A7 ที่ผ่านกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กที่อุณหภูมิต่างๆ	15
รูปที่ 4.8 แสดงรูปร่างลักษณะของวัสดุ C12A7 ที่อุณหภูมิ 1450 °C ที่เวลาต่างๆ	15
รูปที่ 4.9 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุ C12A7 ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ	16
รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายจาก FE-SEM ความละเอียดสูงของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e ⁻	17
รูปที่ 4.11 แสดงความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ C12A7:e ⁻ จากเครื่อง VersaLab	18

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ซีเมนต์ หรือเรียกว่ากลุ่ม Calcium aluminates เป็นสารประกอบที่มีโครงสร้างพื้นฐานเกิดจากการรวมกันระหว่าง CaO และ Al_2O_3 ซึ่งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานสำหรับโครงสร้างซีเมนต์ โดยโครงสร้างดังกล่าวนี้มีอยู่ทั้งหมด 5 รูปแบบ ที่เสถียรภายใต้ความดันบรรยากาศและความชื้นปกติ สามารถเขียนสูตรโครงสร้างทั่วไปได้เป็น $n(CaO) \cdot m(Al_2O_3)$ หรือ (C_nA_m) โดยสารประกอบซีเมนต์กลุ่มนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายอย่าง เช่น ทำเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับวัสดุตลาดสมัยใหม่ หน้าจอมือถือ หน้าจอแล็ปท็อปต่างๆ กระจกนำไฟฟ้า ขั้วไฟฟ้าในโซลาเซลล์ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด เซลล์เชื้อเพลิง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตแอมโมเนีย และอื่นๆ การครอบครองตำแหน่งของอะตอม Ca Al และ O ในแต่ละโครงสร้างเป็นเหตุให้สารเกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพขั้วภายใต้สนามไฟฟ้า สนามแม่เหล็ก หรือความร้อนจากภายนอก โดยเฉพาะวัสดุซีเมนต์คือ $C_{12}A_7$ ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นลักษณะแบบกรงขนาดนาโนเมตรแบบทรงกลม ใน 1 unit cell มี 12 กรง ซึ่งในแต่ละกรงจะมีช่องว่างภายในขนาดประมาณ 0.4 นาโนเมตร โครงสร้างสารประกอบ $C_{12}A_7$ นั้นในธรรมชาติ จะแสดงสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าเพราะมีออกซิเจนอิสระบรรจุอยู่ในช่องว่างกรง แทนด้วย $C_{12}A_7:O_2$ ซึ่งจะไม่นำไฟฟ้า (เพราะมีสภาพนำไฟฟ้าต่ำกว่า 20×10^{-10} S/cm) แต่จากผลการทดลองของกลุ่มวิจัยของ Hosono พบว่าวัสดุซีเมนต์ดังกล่าวนี้สามารถกลายสภาพเป็นตัวนำไฟฟ้าดังเช่นการนำไฟฟ้าในโลหะได้ (โดยมีสภาพนำไฟฟ้า 1500 S/cm) อนุกรมนี้ห้อง เรียกว่า อิเล็กไทรด์ $C_{12}A_7$ ($C_{12}A_7$ -electride) แทนด้วย $C_{12}A_7:e^-$ เนื่องจากออกซิเจนอิสระถูกดึงออกจากกรงด้วยการให้พลังงานจากภายนอก แล้วจึงมีอิเล็กตรอนอิสระไปแทนที่ออกซิเจนในช่องว่างของกรงนั้น จากลักษณะโครงสร้างของวัสดุ $C_{12}A_7$ ที่เป็นลักษณะแบบกรงและที่ว่างภายในกรงขนาดนาโนเมตร ซึ่งเป็นลักษณะโครงสร้างที่จะนำมาสังเคราะห์และปรับปรุงวิจัยพัฒนาให้ได้เป็นวัสดุอิเล็กไทรด์ $C_{12}A_7$ ที่สามารถนำไฟฟ้าและประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1) สังเคราะห์วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล
- 2) ศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค XRD, SEM, และ TEM
- 3) ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้
- 4) ศึกษาผลขององค์ประกอบและโครงสร้างของวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

1.3 ระเบียบวิธีวิจัย

มีขั้นตอนแผนงาน แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1 สังเคราะห์วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ โดยใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล พร้อมทั้งสามารถดัดแปลงโครงสร้างด้วย ด้วยการดึงอะตอมอิสระออกจากโครงสร้างกรงขนาดนาโนเมตร เพื่อให้เกิดสภาพนำไฟฟ้าได้

ขั้นที่ 2 ศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคต่างๆ และตรวจวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง

ขั้นที่ 3 เชื่อมโยงความสัมพันธ์ระหว่างผลการทดลองและผลการคำนวณของวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ได้ และทำการรวบรวมข้อมูลและจัดทำเอกสารเพื่อการเผยแพร่และรูปเล่มสมบูรณ์

ขั้นที่ 1 การสังเคราะห์วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

ทำการสืบค้นข้อมูลในฐานข้อมูลออนไลน์ และรวบรวมเทคนิคในการเตรียมวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่มีมาก่อน เพื่อนำมาออกแบบปรับปรุงแก้ไข ไม่ให้เกิดการเตรียมที่ซ้ำซ้อน ทำการวางแผนการเตรียม จัดเตรียมสารเคมีตั้งต้น และอุปกรณ์สำหรับงานเตรียม ที่เหมาะสมกับเทคนิคการเตรียมสำหรับงานวิจัยนี้ โดยแบ่งขั้นตอนในขั้นที่ 1 ออกเป็น

1. จัดซื้อสารเคมีตั้งต้นเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่จะทำการศึกษา
2. ทำการเตรียมสารด้วยเทคนิคและเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

ขั้นที่ 2 การศึกษาลักษณะเฉพาะของวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้นั้นจะถูกนำมาตรวจสอบเอกลักษณ์พื้นฐาน ด้วยเทคนิคต่อไปนี้

- ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray powder diffraction (XRD) เพื่อหาความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง เพื่อศึกษาเกี่ยวกับความยาวพันธะ มุมพันธะ และตำแหน่งอะตอมภายในโครงสร้างของวัสดุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ตรวจวัดค่าการนำไฟฟ้าและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ
- เปรียบเทียบโครงสร้างและสมบัติของสารที่ผ่านการดัดแปลงโครงสร้างพร้อมเชื่อมโยงความสัมพันธ์

ขั้นที่ 3 การรวบรวมข้อมูลและจัดทำเอกสาร เพื่อการเผยแพร่และรายงานรูปแบบฉบับสมบูรณ์

วิเคราะห์และสรุปข้อมูลจากผลการทดลอง เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารระดับนานาชาติ และจัดเก็บเอกสารรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างวัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

ลักษณะโครงสร้างผลึกของวัสดุซีเมนต์ Calcium aluminates เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐานเกิดจากการทำพันธะกันระหว่าง CaO และ Al_2O_3 ในสัดส่วนต่างๆ ซึ่งเป็นองค์ประกอบพื้นฐานสำหรับโครงสร้างซีเมนต์ โดยโครงสร้างดังกล่าวนี้มี 5 รูปแบบโครงสร้าง ที่มีความเสถียรภายใต้ความดันบรรยากาศและความชื้นปกติ ได้แก่

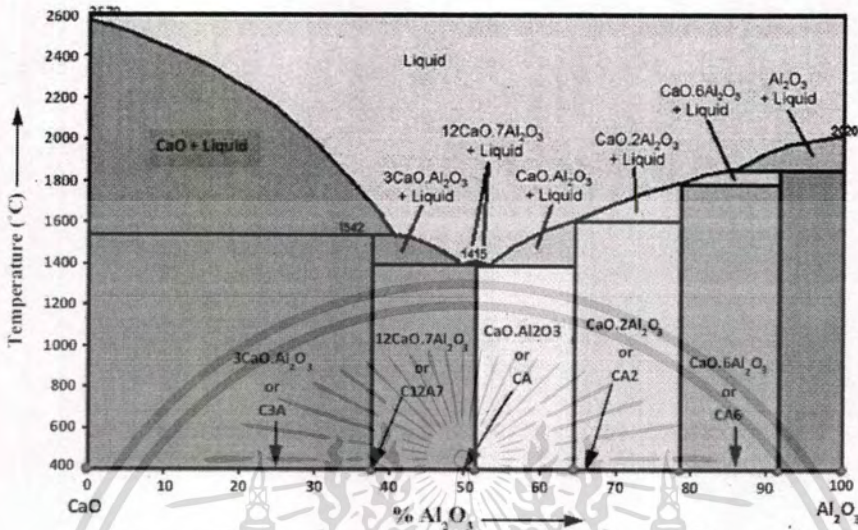
- (1) $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) [Monocalcium aluminate]
- (2) $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA₂) [Monocalcium dialuminate]
- (3) $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA₆) [Monocalcium hexa-aluminate]
- (4) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₃A) [Tricalcium aluminate]
- (5) $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₁₂A₇) [Dodecacalcium hepta-aluminate]

อีกทั้งยังสามารถเกิดโครงสร้างอื่นได้อีก 3 รูปแบบ ซึ่งจะเกิดเฟสเหล่านี้ได้ที่อุณหภูมิสูง ได้แก่

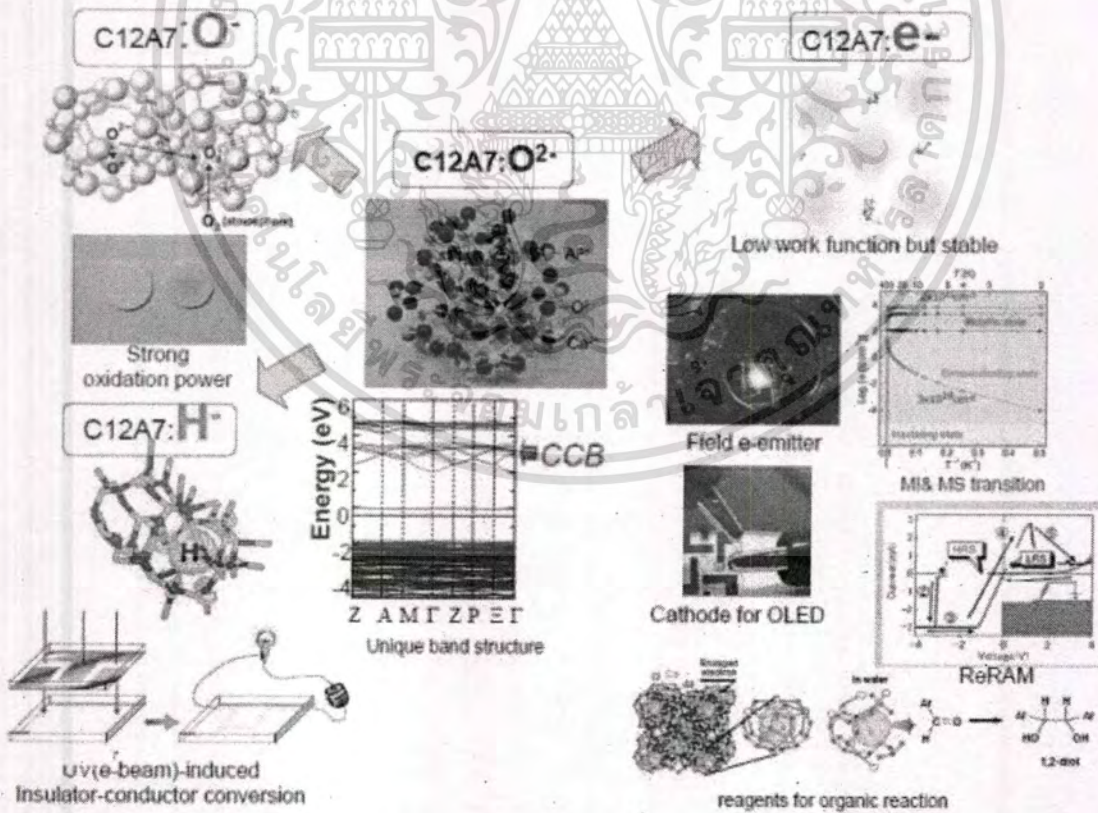
- (6) $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₂A)
- (7) $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₅A₃)
- (8) $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C₄A₃)

ดังนั้นจึงสามารถเขียนสูตรโครงสร้างทั่วไปได้เป็น $n(\text{CaO})\cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ หรือ (C_nA_m) โดยมีเฟสไดอะแกรมดังแสดงในรูปที่ 2.1 ส่วนโครงสร้างผลึก 3 มิติที่มีเอกลักษณ์เฉพาะของ C₁₂A₇ โดยจะแสดงลักษณะกรงระดับนาโนเมตรที่เชื่อมต่อกันและมีการใช้ออกไซด์โมเลกุลเดียวกัน ไอออน O^{2-} อิสระจะประพุดตัวคล้ายเคาน์เตอร์ไอออนที่อยู่ภายใน 2 กรงจากทั้งหมด 12 กรงในหนึ่งยูนิตเซลล์และเพื่อเป็นการชดเชยประจุบวก (+4 ต่อยูนิตเซลล์) เพื่อให้โครงสร้างเกิดเสถียรภาพซึ่งเส้นผ่าศูนย์กลางภายในของแต่ละกรงจะมีขนาดใหญ่กว่าเส้นผ่าศูนย์กลางของไอออน O^{2-} (0.28 นาโนเมตร) ประมาณ 50% โดยไอออน O^{2-} จะอยู่อย่างหลวมๆ โดยมี 6 ไอออนของ Ca^{2+} ล้อมรอบเป็นขอบเขตของกรง ซึ่งไอออนอิสระ O^{2-} นั้นสามารถแทนที่ด้วยไอออนลบอื่นๆ (anions) รวมไปถึงไอออนลบอื่นๆที่มีความไม่เสถียรในสิ่งแวดล้อมทั่วไป โดยสามารถสรุปรูปแบบโครงสร้างใหม่ของ C₁₂A₇ ที่แทนที่ไอออน O^{2-} ในกรงขนาดนาโนเมตรด้วย O^- , H^- และ e^- (electron) ดังแสดงในรูปที่ 2.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.1 เฟสไดอะแกรมของวัสดุซีเมนต์ Calcium aluminates



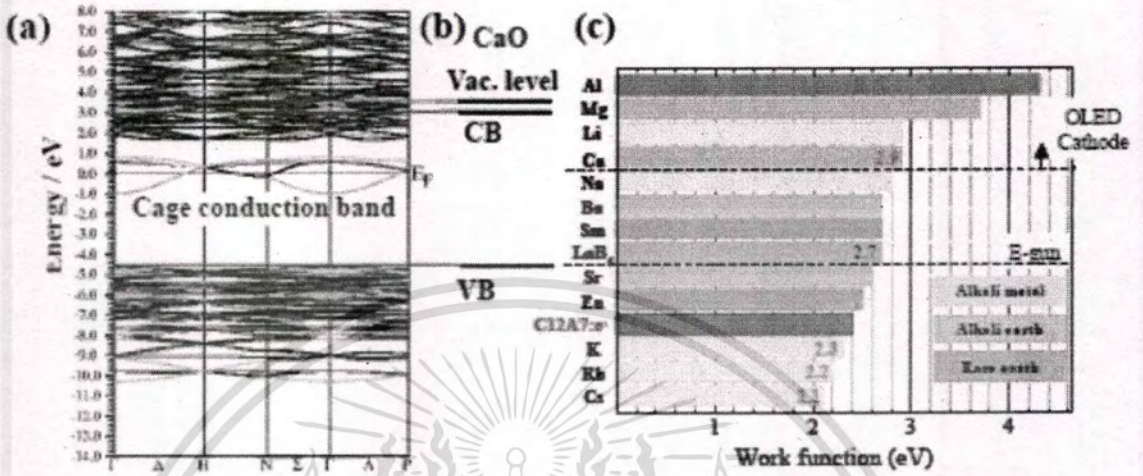
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้าง C12A7 ในรูปแบบต่างๆ หลังจากการแทนที่ O^{2-} ด้วยประจุลบเพื่อให้เกิดสภาพนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้าง C12A7:O^- มีการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สูงมาก ซึ่งสามารถนำไปใช้ออกซิไดซ์กับแพลตตินัม (Pt) ได้ ในขณะที่ C12A7:H^- สามารถเปลี่ยนจากความเป็นฉนวนไฟฟ้าให้นำไฟฟ้าได้ระหว่างที่รับรังสีอัลตราไวโอเลต (ultraviolet) โดยไอออนอิสระ O^{2-} ในกรงนั้นสามารถถูกแทนที่ได้โดยตรงด้วยอิเล็กตรอนจากปฏิกิริยารีดักชันที่อุณหภูมิสูง เป็นผลให้เกิด C12A7:e^- หรือเรียกว่า อิเล็กไทรด์ (electride) ซึ่งอิเล็กตรอนจะประพืดตัวตั้งเช่น ไอออนลบ ซึ่งอิเล็กไทรด์นี้จะมีความเสถียรทางเคมีและความร้อนที่อุณหภูมิห้อง มีสภาพนำไฟฟ้าที่สูงมากถึง 1500 S/cm และแสดงความเป็นโลหะ-ซูเปอร์คอนดักเตอร์ที่อุณหภูมิ 0.2 เคลวิน เพราะมีค่า work function ที่ต่ำมาก (2.4 eV) เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะ potassium ในปัจจุบันมีการพัฒนาประยุกต์ใช้ในด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ รวมถึงขั้วแคโทดของ organic light-emitting diodes (OLEDs), ใช้ทำเป็น electron field emitters และหน่วยความจำถาวรในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (non-volatile memories)

โครงสร้างกรงสามมิติเมื่อเชื่อมต่อกับประจุบวกจะสร้างแถบการนำ (conduction band) ขึ้นมาใหม่ ซึ่งจะอยู่ที่ตำแหน่งต่ำกว่า ~ 2 eV ของแถบการนำเดิม ซึ่งจะถูกรเรียกว่า แถบการนำของกรง [cage conduction band (CCB)] และเมื่อเริ่มต้น CCB จะเสมือนมีอิเล็กตรอนลอดผ่าน (tunneling) ขึ้นออกไซด์โมเลกุลเดี่ยวของกำแพงกรง จึงทำให้พลังงานภายใต้ชั้น CCB ต่ำกว่าจุดต่ำสุดของแถบการนำของ CaO อยู่ประมาณ 2 eV ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ทำให้วัสดุ C12A7 เปลี่ยนสภาพจากฉนวนไฟฟ้าไปสู่วัสดุกึ่งตัวนำโปร่งแสง (transparent semiconductor), โลหะ และในที่สุดคือ ตัวนำยิ่งยวด (superconductor) ขึ้นอยู่กับปริมาณการแลกเปลี่ยนของ O^{2-} กับอิเล็กตรอนนั่นเอง เมื่อวัสดุ C12A7 ได้รับความร้อนในบรรยากาศแห้งๆ ของ O_2 หรือ H_2 จะเกิดการดักจับไอออนของ O^- และ H^- ขึ้นตามลำดับ เป็นผลทำให้เกิดวัสดุ C12A7:O^- ที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สูงมาก ในขณะที่วัสดุ C12A7:H^- พบการเหนี่ยวนำการเปลี่ยนแปลงจากฉนวนสู่ตัวนำไฟฟ้าแบบอ่อนๆ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าส่วนผสมของวัสดุนี้ค่อนข้างที่จะเรียบง่าย คือประกอบขึ้นจาก CaO, Al_2O_3 และน้ำ (H_2O) เพียงเท่านั้น ส่วนการจะให้นำไฟฟ้าได้นั้นก็เพียงอัดประจุลบเข้าไปในกรงขนาดนาโนเมตรนั้นให้ได้ ซึ่งก็จะทำให้คุณสมบัติที่ซ่อนเร้นนั้นถูกแสดงออกมาได้นั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของโครงสร้าง C12A7:e⁻

- (a) แสดงโครงสร้างแถบการนำของ C12A7:e⁻ (b) การจัดเรียงแถบพลังงานของแถบวาเลนซ์สูงสุดของ CaO
 (c) work function of C12A7:e⁻ เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะชนิดอื่นๆ

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 การสังเคราะห์วัสดุ C12A7

ส่วนนี้เป็นการสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ($12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) โดยการทดลองหาสภาวะเงื่อนไข (Condition) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุบริสุทธิ์ C12A7 และ C12A7:e^- ด้วยวิธีการต่างๆ ทดลองปรับเปลี่ยนอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์วัสดุหลายๆค่า ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ทำการสังเคราะห์จะอยู่ในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์และโลหะออกไซด์ที่สามารถจัดหาได้ง่ายตามห้องปฏิบัติการทั่วไป เพื่อให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e^- ตามที่ต้องการ โดยมีรายละเอียดดังนี้

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) ความบริสุทธิ์ AR เกรด ผลิตโดยบริษัท SIGMA-ALDRICH
2. อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al(OH)_3) ความบริสุทธิ์ AR เกรด ผลิตโดยบริษัท SIGMA-ALDRICH
3. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความบริสุทธิ์ AR เกรด ผลิตโดยบริษัท SIGMA-ALDRICH

3.1.2 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1.2.1 การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลื่นไมโครเวฟ

เริ่มจากนำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) 6 ส่วนมาละลายผสมกับอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Al(OH)_3) 7 ส่วน ซึ่งเป็นอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ต้องการในน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการตกตะกอนด้วยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ลงไป นำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลด้วยเตาเผาคลื่นไมโครเวฟเพื่อให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ $150\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและทิ้งให้ตกตะกอนอีกหลายๆครั้ง สุดท้ายนำไปล้างด้วยเอทานอล อบให้แห้งในตู้อบที่ $80\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3.1.2.2 การสังเคราะห์โดยการปรับกระแสของเครื่องเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กและเวลาในการสังเคราะห์

เริ่มจากนำแคลเซียมอะซิเตท ($\text{Ca(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) มาละลายผสมกับอะลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al(NO}_3)_3$) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมในน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ทำการระเหยน้ำออกไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยตั้งบน hot plate พร้อมทั้งปั่นกวน ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนแห้งสนิทเป็นก้อนวัสดุสีขาว นำมาบดด้วยโม่บดสารให้ละเอียด จากนั้นผงวัสดุที่ได้ใส่ลงในถ้วยกราไฟต์ที่มีฝาปิด จำนวน 1 กรัม/เงื่อนไข ไปทำการให้ความร้อนด้วยเทคนิคการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก โดยใช้กระแสไฟฟ้าที่ 1,200 A ที่เวลาต่างๆ (10-30 วินาที)

3.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻

ศึกษาโครงสร้างผลึกของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻ ด้วย X-ray diffraction (XRD) และศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกและพื้นผิวของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻ ด้วย Scanning electron microscopy (SEM) ศึกษารายละเอียดและองค์ประกอบภายในของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻ ด้วย Transmission electron microscopy (TEM) ศึกษาสภาพต้านทานไฟฟ้าวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻ ด้วยเทคนิค VersaLab



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

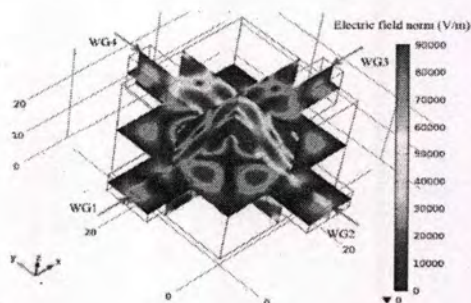
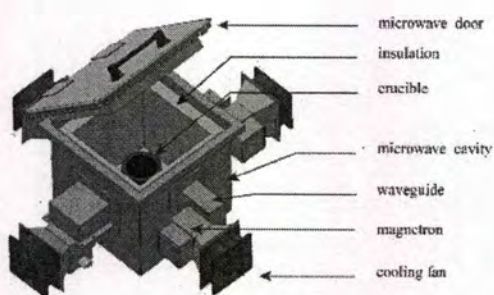
ผลการวิจัย

การสังเคราะห์สารประกอบซีเมนต์ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) โดยการทดลองหาเงื่อนไข (Condition) ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ C12A7 อาศัยสภาวะ ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ทำการสังเคราะห์จะอยู่ในรูปโลหะไฮดรอกไซด์และโลหะออกไซด์ที่สามารถจัดหาได้ง่ายตามห้องปฏิบัติการทั่วไป ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของวัสดุที่ต้องการ โดยพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะทางกายภาพและสีที่ต่างกัน หลังจากนั้นนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์มาตรวจสอบเอกลักษณ์ ระบบผลึกภาพถ่ายกำลังขยายสูง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

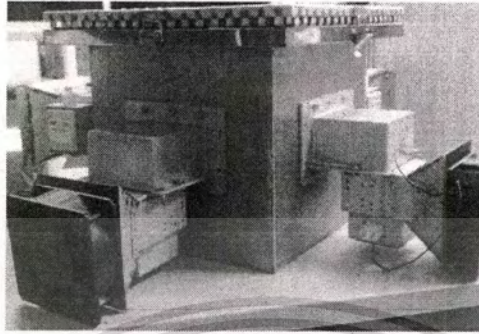
4.1 การสังเคราะห์วัสดุ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) ด้วยวิธีการต่างๆ

4.1.1. การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลีนไมโครเวฟ

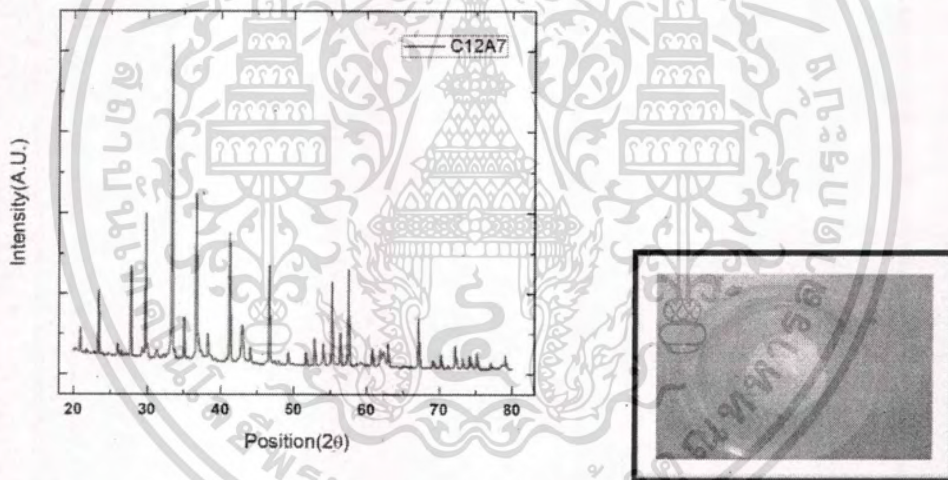
เริ่มจากนำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 6 ส่วนมาละลายผสมกับอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 7 ส่วน ซึ่งเป็นอัตราส่วนของผลิตภัณฑ์ที่ต้องการในน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร จากนั้นทำการตกตะกอนด้วยการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ลงไป นำไปผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลด้วยเตาเผาคลีนไมโครเวฟเพื่อให้ความร้อน ที่อุณหภูมิ $150\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและทิ้งให้ตกตะกอนอีกหลายๆ ครั้ง สุดท้ายนำไปล้างด้วยเอทานอล อบให้แห้งในตู้อบที่ $80\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ผงวัสดุสีขาวออกมา นำไปทำการเผาเพื่อขึ้นเฟส C12A7 ที่เตาเผาคลีนไมโครเวฟ แสดงดังรูปที่ 4.1 ที่อุณหภูมิ $400\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผงวัสดุ C12A7 สีขาวมีลักษณะดังรูปที่ 4.2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 แสดงเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล



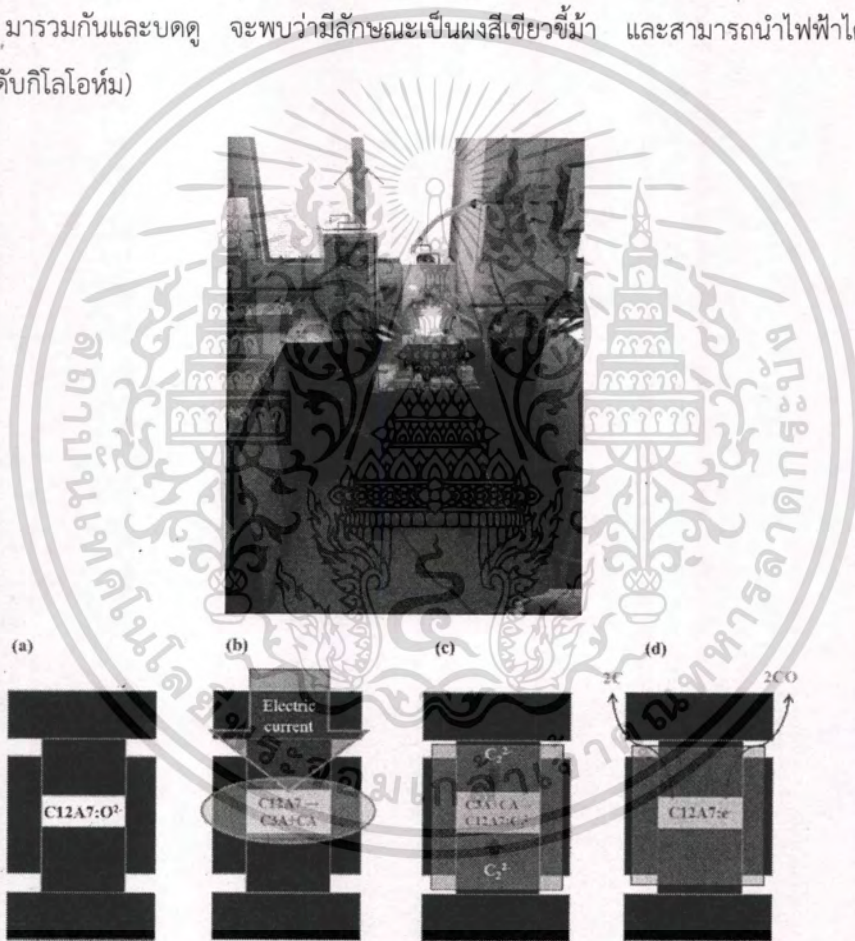
รูปที่ 4.2 แสดงเฟส XRD และตัวอย่างวัสดุผง C12A7 ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

4.1.2. การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก (Induction heating)

1) การสังเคราะห์โดยการปรับกระแสของเครื่องเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กและเวลาในการสังเคราะห์

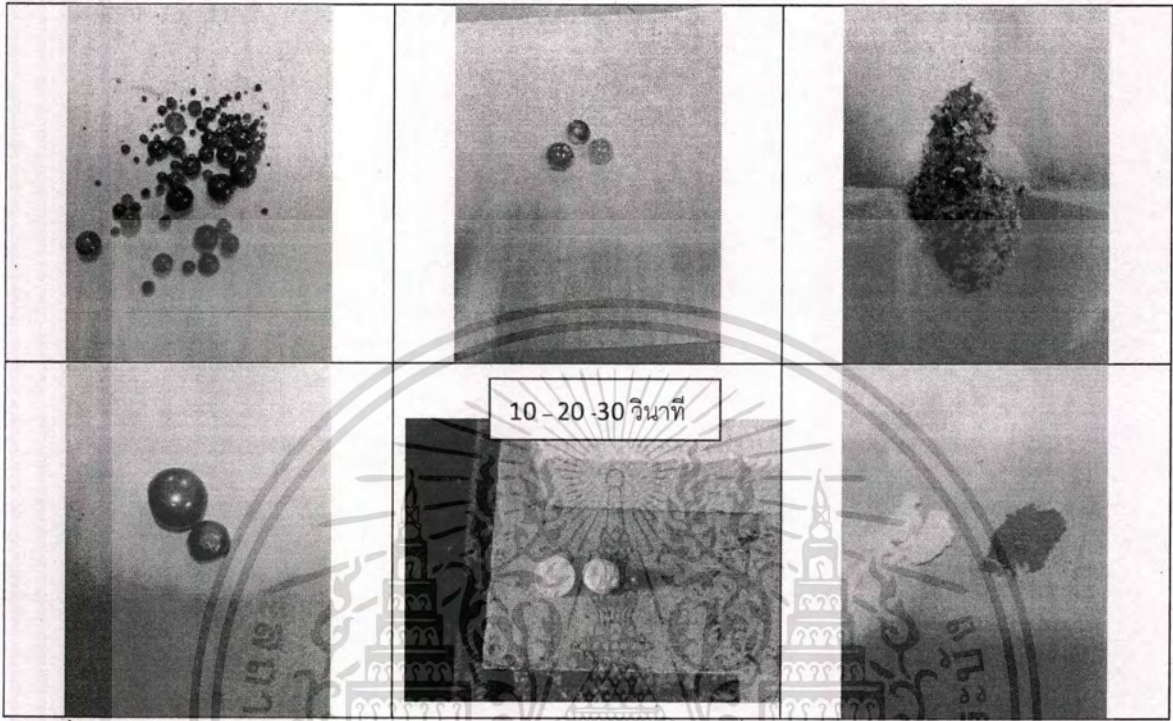
เริ่มจากนำแคลเซียมอะซิเตต ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) มาละลายผสมกับอะลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมในน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ทำการระเหยน้ำออกไปโดยตั้งบน hot plate พร้อมทั้งปั่นกวน ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนแห้งสนิทเป็นก้อนวัสดุสีขาว นำมาบดด้วยโกร่งบดสารให้ละเอียด จากนั้นผงวัสดุที่ได้ใส่ลงในถ้วยกราฟไฟต์ที่มีฝาปิด จำนวน 1 กรัม/เงื่อนไข ไปทำการเอกซเรย์เป็นเอกสารที่ส่งมอบไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้ความร้อนด้วยเทคนิคการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก โดยใช้กระแสไฟฟ้าที่ 1,200 A ที่เวลาต่างๆ (10-30 วินาที) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 สุดท้ายก็จะได้อ่อนวัสดุ C12A7 ที่มีลักษณะต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งพบว่า จากเดิมที่วัสดุตั้งต้นมีลักษณะเป็นผง หลังจากได้รับความร้อนที่สูงพอ (ใกล้ถึงจุดหลอมเหลว) วัสดุได้ทำการจัดเรียงตัวกันใหม่จนมีลักษณะเป็นก้อนกลมและโปร่งแสงคล้ายกับลูกแก้ว มีสีต่างๆคือ ฟ้า เขียว เทา และ ดำ เมื่อทำการบดลูกกลมเหล่านี้ก็จะเห็นชัดเจนว่ามีลักษณะเป็นผงแก้วชิ้นเล็กๆ จากนั้นทำการคัดเลือกเฉพาะลูกกลมที่มีสีดำและมีความมันวาวคล้ายโลหะ มารวมกันและบดดู จะพบว่า มีลักษณะเป็นผงสีเขียวย้ำๆ และสามารถนำไฟฟ้าได้ (วัดความต้านทานได้ในระดับกิโลโอห์ม)

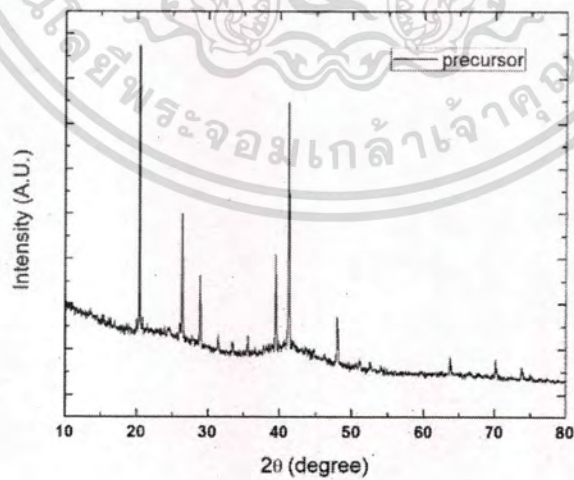


รูปที่ 4.3 แสดงกระบวนการสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า. ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



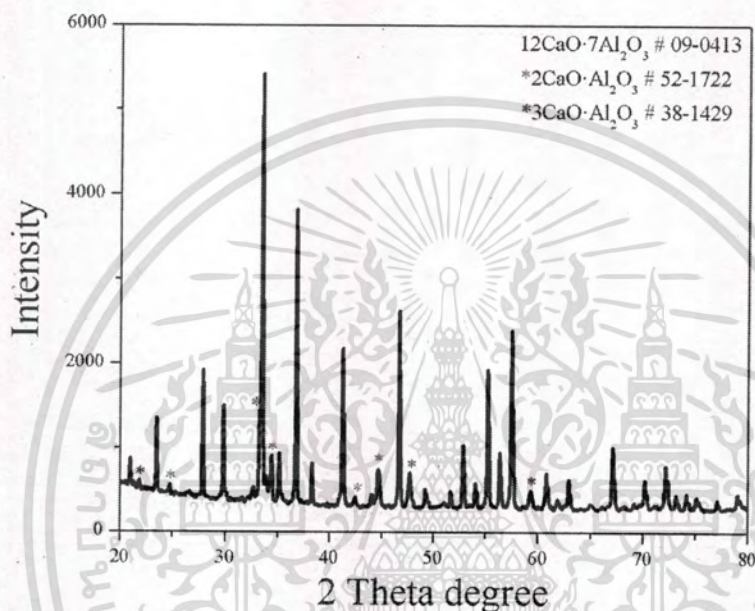
รูปที่ 4.4 แสดงรูปร่างลักษณะของวัสดุ C12A7 ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก



รูปที่ 4.5 แสดงเฟส XRD ของสารตั้งต้นก่อนที่จะสังเคราะห์วัสดุ C12A7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 แสดงเฟส XRD ของสารตั้งต้นแคลเซียมอะซิเตต ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) ที่ละลายผสมกับอะลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ในน้ำปราศจากไอออน และทำการระเหยน้ำออกจนหมด บดวัสดุเป็นผงละเอียดสีขาว



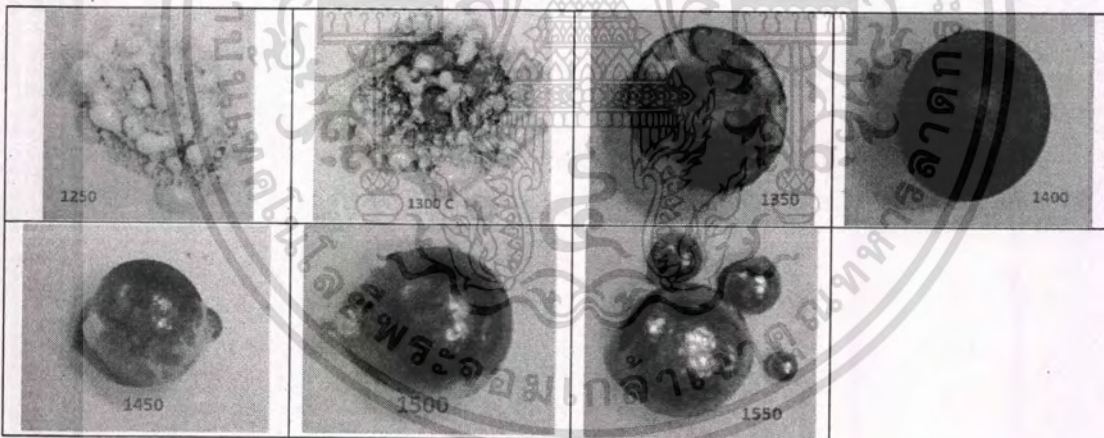
รูปที่ 4.6 แสดงเฟส XRD ของวัสดุ C12A7 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก

จากรูปที่ 4.6 พบว่า เฟส XRD ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กโดยปรับเปลี่ยนค่ากระแสไฟฟ้าที่ให้กับ Induction coil มีเฟสหลักเกิดขึ้นคือ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$; JCPDF number: 09-0413 อยู่ในระบบผลึก คือ Cubic (I-43d (220)) โดยมีค่าความยาวแลตทิซ $a=b=c=11.982 \text{ \AA}$ โดยทำมุม $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ มีค่าความหนาแน่น = 2.676 และยังพบเฟสปลอมปนอีกสองชนิด คือ เฟส $3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A); JCPDF number: 38-1429 อยู่ในระบบผลึก คือ Cubic (Pa-3 (205)) โดยมีค่าความยาวแลตทิซ $a=b=c=15.263 \text{ \AA}$ โดยทำมุม $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ มีค่าความหนาแน่น = 3.038 และเฟส $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C2A); JCPDF number: 52-1722 อยู่ในระบบผลึก คือ Orthorhombic (I2mb (46)) โดยมีค่าความยาวแลตทิซ $a=5.228 \text{ \AA}$, $b=14.469 \text{ \AA}$, $c=5.4 \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ มีค่าความหนาแน่น = 3.482 ตามลำดับ

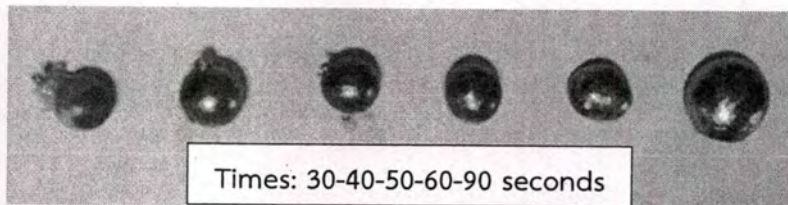
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) การสังเคราะห์โดยการปรับอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์

เริ่มต้นด้วยการนำแคลเซียมอะซิเตต ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) มาละลายผสมกับอะลูมิเนียมไนเตรท ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมในน้ำที่ปราศจากไอออน (De-ionized water) ปริมาณ 100 มิลลิลิตร ทำการระเหยน้ำออกไป โดยตั้งบน hot plate พร้อมทั้งปั่นกวน ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนแห้งสนิทเป็นก้อนวัสดุสีขาว นำมาบดด้วยโกร่งบดสารให้ละเอียด จากนั้นผงวัสดุที่ได้ใส่ลงในถ้วยกราไฟต์ที่มีฝาปิด จำนวน 1 กรัม/เงื่อนไข ไปทำการให้ความร้อนด้วยเทคนิคการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก โดยปรับอุณหภูมิและเวลาต่างๆ โดยในรูปที่ 4.7 แสดงรูปร่างของวัสดุ C12A7 ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ ตั้งแต่ 1,250 จนถึง 1,550 องศาเซลเซียส และใช้เวลาเท่ากันทุกตัวอย่าง คือ 60 วินาที และในรูปที่ 4.8 แสดงรูปร่างของวัสดุ C12A7 ที่ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ คือ 1,450 องศาเซลเซียส แต่ใช้เวลาแตกต่างกัน ตั้งแต่ 30 ไปจนถึง 90 วินาที และจะนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไปทดสอบคุณสมบัติต่อไป



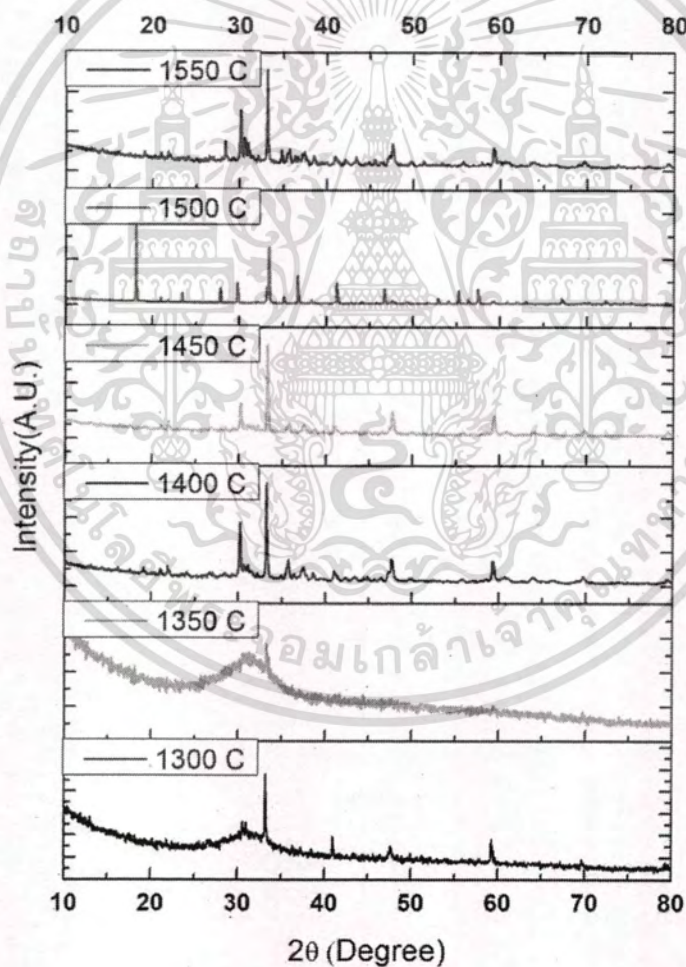
รูปที่ 4.7 แสดงรูปร่างของวัสดุ C12A7 ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.8 แสดงรูปร่างลักษณะของวัสดุ C12A7 ที่อุณหภูมิ 1450°C ที่เวลาต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

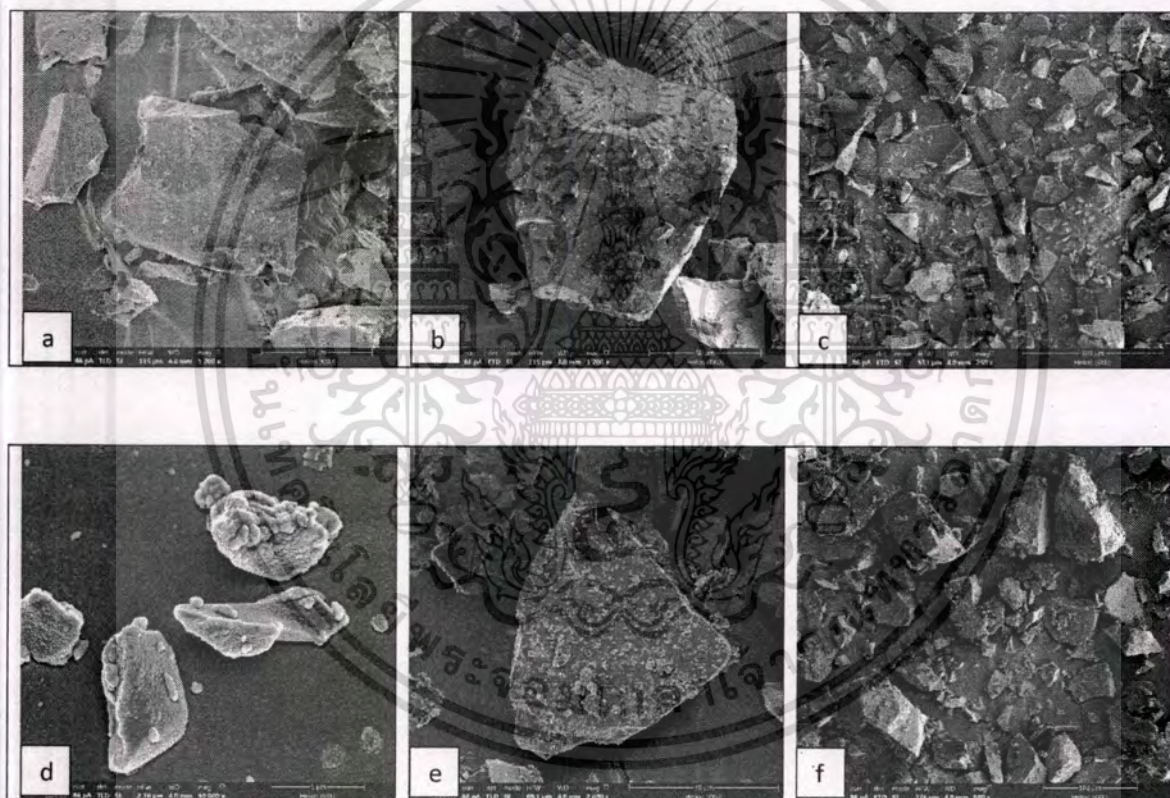
เมื่อนำวัสดุที่ได้จากการสังเคราะห์ในรูปที่ 4.7 ไปทำการทดสอบวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าการที่วัสดุจะมีเฉพาะเฟสของ C12A7 บริสุทธิ์เท่านั้นและไม่มีเฟสอื่นเจือปน อุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะใช้ในการสังเคราะห์วัสดุ C12A7 ที่นำไฟฟ้าได้ (C12A7: e⁻) นั้นคือที่อุณหภูมิ 1,500 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 60 วินาที ส่วนที่อุณหภูมิ 1,300 – 1,350 องศาเซลเซียส แสดงเฟสของสารที่ยังไม่เป็นผลึก (Amorphous) ร่วมกับเฟส C3A จากนั้นก็เริ่มแสดงเฟสของ C12A7 ผสมกับเฟส C3A และ CA ที่อุณหภูมิ 1,400 – 1,450 และ 1,550 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 แสดงผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุ C12A7 ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

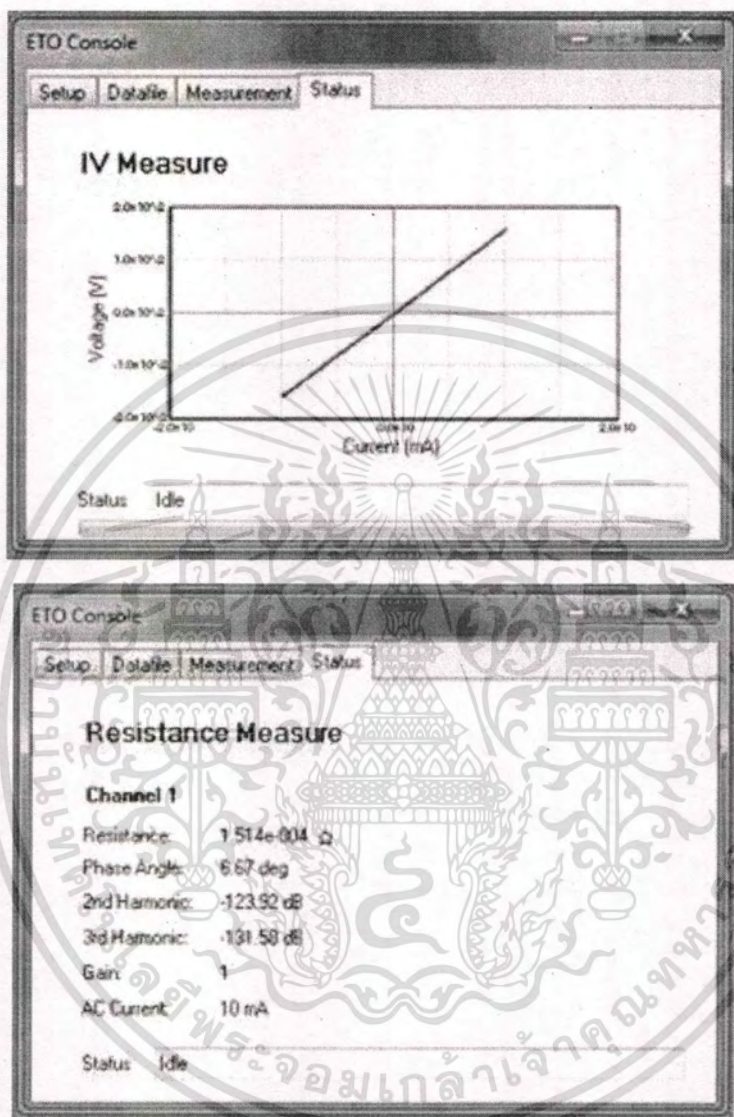
จากนั้นนำผงวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻ ที่ได้จากการสังเคราะห์ในข้างต้น ไปทำการถ่ายภาพเพื่อดูลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ดังแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่า ทั้งสองวัสดุมีการจับตัวกันเป็นก้อนลักษณะเป็นเหลี่ยมๆ แต่ไม่มีความสมมาตร (symmetry) เท่าใดนัก มีขนาดต่างๆ ทั้งเล็กและใหญ่ปะปนกัน กระจายตัวกันอยู่ทั่วทั้งบริเวณที่สังเกต และเป็นเม็ดวัสดุเล็กๆเกาะกระจายอยู่ที่ผิวของวัสดุก้อนใหญ่ แต่หากเปรียบเทียบกันจะพบว่า ขนาดอนุภาคของ C12A7:e⁻ จะเล็กกว่าอนุภาคของ C12A7 เล็กน้อย



รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายจาก FE-SEM ความละเอียดสูงของวัสดุ C12A7 (a-c) และ C12A7:e⁻ (d-f)

จากนั้นนำตัวอย่างวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไปวัดสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง VersaLab พบว่าวัสดุ C12A7:e⁻ นั้นมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ลดลงอย่างมาก (นำไฟฟ้าได้ดี) มีค่าเท่ากับ $1.514 \times 10^{-4} \Omega$ ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุ C12A7 จะมีความต้านทานไฟฟ้าที่สูงมากจนเรียกได้ว่าเป็นฉนวนไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 แสดงความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ C12A7:e จากเครื่อง VersaLab

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻

การสังเคราะห์วัสดุ C12A7 สามารถเตรียมได้ด้วย 2 วิธี คือ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลื่นไมโครเวฟและกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็ก สามารถเตรียมได้จากการโลหะไฮดรอกไซด์และโลหะออกไซด์เป็นสารตั้งต้นแล้วทำการขึ้นเฟสด้วยเงื่อนไขเวลาและอุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้เกิดสารประกอบใหม่ C12A7 ซึ่งมีระบบผลึกแบบ Cubic ด้วยกลุ่มสมมาตร I43d และมีขนาด 11.982 Å โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลร่วมกับคลื่นไมโครเวฟ จะได้วัสดุ C12A7 บริสุทธิ์ ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเหนี่ยวนำสนามแม่เหล็กจะยังคงมีเฟสหลักของ C12A7 แต่ยังมีเฟสปลอมปนของเฟส C3A (3CaO·Al₂O₃) และ C2A (2CaO·Al₂O₃) อยู่เล็กน้อย ในตอนเริ่มต้นที่สังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ ได้กำหนดเพียงค่าพลังงานกระแสและเวลาในการสังเคราะห์ต่อเมื่อเปลี่ยนมาสังเคราะห์ด้วยการควบคุมอุณหภูมิ จะเกิดการสลายตัวเกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์คือ C12A7 (12CaO·7Al₂O₃) ที่ 1500 องศาเซลเซียส ใช้เวลา 60 วินาที พร้อมทั้งเกิดเป็นวัสดุ C12A7 ที่นำไฟฟ้าได้ (C12A7:e⁻)

5.2 สมบัติต่างๆของวัสดุ C12A7 และ C12A7:e⁻

ลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ของวัสดุจากภาพถ่าย SEM แสดงให้เห็นว่าทั้งสองวัสดุมีการจับตัวกันเป็นก้อนลักษณะเป็นเหลี่ยมๆ มีขนาดต่างๆกัน โดยขนาดอนุภาคของวัสดุ C12A7:e⁻ จะเล็กกว่าอนุภาคของวัสดุ C12A7 เล็กน้อย มีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำมาก(นำไฟฟ้าได้ดี) ของวัสดุ C12A7:e⁻ เท่ากับ $1.514 \times 10^{-4} \Omega$ ที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่วัสดุ C12A7 มีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่สูงมาก หรือเป็นฉนวนไฟฟ้านั่นเอง

บทที่ 6

สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

6.1 สรุปรายชื่อและรายละเอียดผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้
รายงานผลผลิตจากโครงการวิจัยที่ได้รับการจัดสรรเงินวิจัย

1) การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ (Publications)

1.1) วารสาร ระดับนานาชาติ (International Journal) 2 เรื่อง

[1] **Sakwiboon Jantrasee, Pirot Moontragoon, Supree Pinitsoontorn and Chesta Ruttanapun, Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results, Materials Research Express, Volume 6, Number 4, Published 23 January 2019.**

[2] **Sakwiboon Jantrasee and Chesta Ruttanapun, Journal of Elec Materi (2019) .**
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07780-9>

ISI impact factor 1676 , Q3 web of science, Q2 scopus

เอกสารอ้างอิง

- [1] Q.X. Li, H. Hosono, M. Hirano, K. Hayashi, M. Nishioka, H. Kashiwagi, Y. Torimoto, M. Sadakata, High-intensity atomic oxygen radical anion emission mechanism from $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ crystal surface, *Surf. Sci.* 527 (2003) 100–112.
- [2] S.W. Kim, Y. Toda, K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, Synthesis of a room temperature stable $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride from the melt and its application as an electron field emitter, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1938–1944.
- [3] K. Hayashi, M. Hirano, H. Hosono, Functionalities of a nanoporous crystal $12\text{CaO}7\text{Al}_2\text{O}_3$ originating from the incorporation of active anions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80 (2007) 872–884.
- [4] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor, *Nature* 419 (2002) 462–465.
- [5] S.W. Yang, J.N. Kondo, K. Hayashi, M. Hirano, K. Domen, H. Hosono, Partial oxidation of methane to syngas over promoted $\text{C}12\text{A}7$, *Appl. Catal. A* 277 (2004) 239–246.
- [6] T. Dong, J. Li, F. Huang, L. Wang, J. Tu, Y. Torimoto, M. Sadakata, Q.X. Li, One step synthesis of phenol by O- and OH- emission material, *Chem. Commun.* N21 (2005) 2724–2726.
- [7] H. Buchammagari, Y. Toda, M. Hirano, H. Hosono, D. Takeuchi, K. Osakada, Room Temperature-stable electride as a synthetic organic reagent: application to pinacol coupling reaction in aqueous media, *Org. Lett.* 9 (2007) 4287–4289.
- [8] M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S.W. Kim, M. Hara, H. Hosono, Ammonia synthesis using a stable electride as an electron donor and reversible hydrogen store, *Nature Chemistry* 4 (2012) 934–940.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [9] M.J. Sharif, M. Kitano, Y. Inoue, Y. Niwa, H. Abe, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, Electron donation enhanced CO oxidation over Ru-loaded $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride catalyst, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 11725–11731.
- [10] S. Kanbara, M. Kitano, Y. Inoue, T. Yokoyama, M. Hara, H. Hosono, Mechanism switching of ammonia synthesis over Ru-loaded electride catalyst at metalinsulator transition, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 14517–14524.
- [11] A.M. Volodin, V.I. Zaikovskii, A.F. Bedilo, K.J. Klabunde, Chemical and phase transformations of nanocrystalline oxides in a carbon nanoreactor, *Technical Proceedings of the 2010 NSTI Nanotechnology Conference & Expo – Nanotech 2010*, CRC Press, 2010, Vol. 1, p. 701-704.
- [12] D.S. Heroux, A.M. Volodin, V.I. Zaikovskii, V.V. Chesnokov, A.F. Bedilo, K. J. Klabunde, ESR and HRTEM study of carbon-coated nanocrystalline MgO, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 3140–3144.
- [13] A.M. Volodin, A.F. Bedilo, I.V. Mishakov, V.I. Zaikovskii, A.A. Vedyagin, R. M. Kenzhin, V.O. Stoyanovskii, K.S. Golohvast, Carbon nanoreactor for the synthesis of nanocrystalline high-temperature oxide materials, *Nanotechnol. Russ.* 9 (2014) 700–706.

ภาคผนวก ก

บทความเผยแพร่

บทความนานาชาติ

[1] Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S, Ruttanapun C. **Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results.** *Materials Research Express*. 2019; 6(4), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafc39>



Materials Research Express



PAPER

Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results

Sakwiboon Jantrasee^{1,2}, Pirot Moontragoon^{3,4}, Supree Pinitsoontorn^{3,4} and Chesta Ruttanapun^{1,2,4} ¹ Smart Materials Research and Innovation Unit (SM-RIU), Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand² Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand³ Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy (IN-RIE), Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand⁴ Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

E-mail: chesta.ruttanapun@gmail.com and chesta.ru@kmitl.ac.th

Keywords: Ga-doped ZnO, nanomaterials, microwave-hydrothermal, first principle

Abstract

In this work, $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) powders were prepared using the hydrothermal method with accelerated-microwave heating system. The nanostructure $Zn_{1-x}Ga_xO$ were successfully fabricated via microwave heating method with presenting of the anisotropic hexagonal prism shape in perpendicular to c -axis and self-aggregated nano-particle. The Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM) technique reveled the nanostructure particle size sample of the ZnO and the Ga-doped ZnO as in the range of 80–100 nm and 50–100 nm, respectively. The computer simulation showed the thermoelectric properties of ZnO enhancing by doping Gallium ZnO. The experimental results of thermoelectric properties for nanostructures Ga-doped ZnO nanomaterials was enhanced electrical conductivity and reduced thermal conductivity. The Seebeck value of the Ga-doped ZnO nanomaterials was difference from the ZnO-based. All ZT value of the Ga-doped ZnO nanomaterials were higher than that the ZnO-based. The highest ZT value of 0.08 was obtained from 2% Ga-doped ZnO at 773 K. The nanostructure of the $Zn_{1-x}Ga_xO$ nanomaterials were completely prepared by the hydrothermal-microwave heating with enhancing thermoelectric properties. The Ga-doped ZnO nanomaterials are potential materials for moderate temperature thermoelectric applications.

1. Introduction

Thermoelectric materials have been charming of interest for their capability applications in energy changing from thermal. Many research groups studied these materials because of their potentials for beneficial energy conversion of waste heat and replaced from fossil fuels that depletion and producing greenhouse gas emissions [1]. The energy conversion process approximately 50% of energy is waste heat. The waste heat can be directly converted into electricity by the thermoelectric generator and its efficiency is largely governed by the properties of thermoelectric materials. In the process of changing, it is usual to use temperatures above 500 °C, the poor chemical stability and the easily fragile of conventional thermoelectric materials such as Bi_2Te_3 , PbTe (high toxicity and cost), SiGe have limited to use at low temperatures [2]. Oxides materials such as ZnO are considered fixing the problems as high temperature thermoelectric materials because of its outstanding oxidation resistance and high thermal stability. Oxide materials are assuring competitors for working in high temperature conditions. Abundant natural resources in general, nontoxic components are further benefits of their practical applications and easily integrated into present semiconductor manufacturing methods.

In the recent years, ZnO is known as an important II–VI semiconductor. ZnO-based materials have significant potential in transparent conductive oxides caused their transparency under visible light and wide

band gap (3.37 eV). Undoped ZnO does not only show great chemical and physical properties, but is also identified by well-supplied raw materials, environmental amiability and low cost [3, 4]. The bearing of intrinsic defects, including interstitial zinc atoms or oxygen vacancies causes ZnO to display n-type conduction. The major trends in making the thermoelectric performance better, of doped-ZnO has been extending the solubility limit of dopant cations of Al, Ga and In. The toxicity of In and its consequences on the environment and health of people have also appealed to concern first [5]. The Al doping in ZnO structure, when the subject matter surpasses at 3%, interstitial Al atoms are clearly arranged, which originates located gap states. In consequence, the resistivity of Al-doped ZnO does not drop away consistently [6]. While gallium doping in ZnO, Ga^{3+} be able to replace Zn^{2+} without any lattice distortion caused ionic radius of gallium smaller than zinc [7]. The ionic radius of Ga^{3+} and Zn^{2+} is 0.047 and 0.06 nm, respectively, meanwhile the covalent bond lengths of Ga-O and Zn-O are 0.192 and 0.197 nm, respectively [8]. Therefore, the greatly electrical and optical properties of ZnO can be finished by replacing Zn^{2+} ions with Ga^{3+} . Many years, the use of the microwave radiation has been investigated for synthesizing materials. Among several advantages, the sintering system of microwave radiation is advantages in short time, low temperature, existing of anisotropic grain growth and rapid diffusion energy. Thus, the microwave radiation can provide rapid processing samples at shorter times and lower temperatures and for material synthesizing. The microwave heating in materials science and engineering is used for the synthesis of alloys or intermetallic compounds as suitable nanostructures for complicating works [9]. The chemical solution method has become an interesting approach and can use the microwave radiation technique for producing nanomaterials. Over the years, the hydrothermal synthesis has allured due to its own preferences such as simplicity, low cost, repeatability, no pollution and specially to synthesize nanostructure materials [10, 11]. Firstly, Cook and Haringa published the thermoelectric properties of 0.25–3.0 at% Ga in ZnO synthesizing by mechanical alloying. The highest ZT was 0.26 occurring in the 0.25 at% Ga-doped specimen (ZOG-10) at 1000 °C when the thermal conductivity is estimated C_p from Kopp's Rule [12]. Next, X Liang reported 18 mol% $GaO_{1.5}$ -doped ZnO preparing by wet combustion method and shown the Seebeck coefficient about $270 \mu V K^{-1}$ and very low thermal conductivity about $1 W mK^{-1}$ at 800 °C. However, the figure of merit is shown 0.01 because the low electrical conductivity [13]. Recently, SH Lee *et al* reported their 1%–10% Ga-doped ZnO thin films sample preparing by atomic layer deposited method. The efficient Ga doping in ZnO showed a Seebeck coefficient of $60 \mu V K^{-1}$ and an electrical conductivity of $1808.32 s cm^{-1}$, with a maximum power factor of $0.66 mW mK^{-2}$ [14].

This work, therefore, aims to enhance thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing method. The experimental results of ZnO and Ga-doped ZnO with different concentrations of Gallium were compared to calculation results by first principles approach. The electronic structure (energy bandgap and band structure) and optical properties of Ga-doped ZnO were studied by first principles calculations based on the density functional theory (DFT) using the local density approximation (LDA) as the exchange-correlation function plus $U(LDA + U)$ procedure. The nanostructure of Ga-doped ZnO powder were characterized. The thermoelectric properties were measured and reported with comparing to the first principles method.

2. Experimental procedure

2.1. Synthesis details

$Zn_{1-x}Ga_xO$, where ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) powders were prepared using the hydrothermal method with accelerated-microwave heating system. Zinc acetate dehydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ (AR grade, Sigma-Aldrich)) and gallium (III) nitrate hydrate ($Ga(NO_3)_3 \cdot x H_2O$ (AR grade, Sigma-Aldrich)) were used as starting raw materials. Firstly, we mixed aqueous solutions of zinc and gallium compounds in de-ionized water solution in the ratio of $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03). Secondly, the solution was filled with 1 mol NaOH solution to precipitate. Thirdly, the precursor was put in the autoclave and then it was put inside microwave chamber between SiC as heat absorb microwave radiation. The microwave furnace was consisted of cavity dimension of $28 cm \times 28 cm \times 28 cm$ with mounted by 4 waveguides in 800 W, 2.45 GHz and TE mode for multi-mode rectangular cavity system by opposite waveguides (Henan Xinhang Microwave Technology CO, LTD) in 90 degree in relative angle as shown in figure 1(a). The maximum electric of the microwave furnace distributed at the center of the microwave cavity for heating of the material. The ceramic fiber insulator was covered all inner wall of the cavity to preserve the high temperature. The SiC as absorber microwave radiation material was used heated source in the chamber and the infrared sensor was used for detect temperature at bottom carbon crucible and feedback for controlling power. The precursor as in the autoclave was synthesized by hydrothermal method with heating by microwave furnace system using an air atmospheric microwave cavity furnace, with a temperature program to 2 min for rising from room temperature to constant temperature (423 K) and then maintenance for 5 min as shown in figure 1(b). After the procedure, the products were cooled

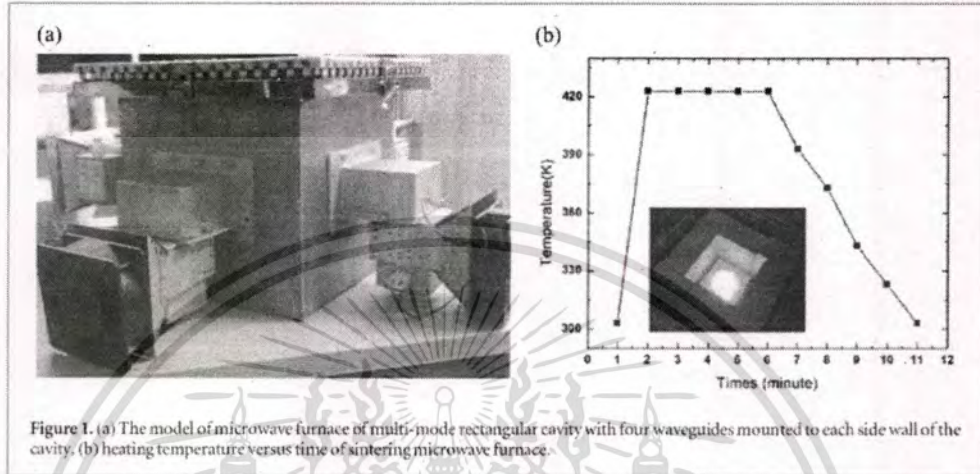


Figure 1. (a) The model of microwave furnace of multi-mode rectangular cavity with four waveguides mounted to each side wall of the cavity. (b) heating temperature versus time of sintering microwave furnace.

off to ambient temperature. The solid materials were separated from the solution by centrifugation and washed several times with deionized water to remove any soluble salts. Then the precipitates at each Ga concentration were dried at 353 K for 6 h. Finally, the Ga-doped ZnO materials were kept in humidity controlled cabinet at room temperature before characterizations.

2.2. Characterizations

The morphologies and phase composition of $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) nanoparticles were identified by x-ray diffraction (XRD, PW3040), Scanning Electron Microscopy (SEM, LEO 1450VP) and Transmission Electron Microscopy (TEM, FEI Tecnai G2). The optical properties of Ga-doped ZnO powders were investigated by using UV-Visible Spectroscopy (UV-vis). The static DC method (ULVAC, ZEM-3) was used for measuring Seebeck coefficient and electrical resistivity under helium (He) atmosphere from ambient temperature up to 773 K and temperature gradients of 20 K, 30 K, and 40 K. The Seebeck coefficient and electrical resistivity were measured repeating two times to ensure and got similar values, suggesting that the samples are thermally and chemically stable after short intervals at 773 K. The density of the samples was measured by the Archimedes method. To find out the thermal conductivity, the specific heat at room temperature was measured by using a transient heat pulse method with increasing small temperature in the system. Then, thermal diffusivity coefficient and the relative specific heat were given from laser flash method when measuring from 323 K to 773 K (ULVAC TC-7000). The thermal conductivity is defined as the product of the density, specific heat, and thermal diffusivity coefficient.

2.3. Computational

Electronic properties for $Zn_{1-x}Ga_xO$ were calculated through the first principle method based on the local density approximation (LDA + U) scheme of ABINIT software [15], with coulomb interaction (U_{eff} of Zn and Ga are 9.0 and 6.88 eV, respectively). The $Zn_{1-x}Ga_xO$ with $x = 0.0000$ and 0.0625 were formed using a $2 \times 2 \times 2$ supercells with the hexagonal wurtzite structure (space group P63mc). The lattice parameters of the supercell were obtained from the x-ray diffraction result in the experimental portion ($a = b = 6.504 \text{ \AA}$ and $c = 10.424 \text{ \AA}$) with structural optimization. The supercells contain 32 atoms which correspond to eight fold expanding from a primitive wurtzite unit cell in the base plane direction. The orbitals of Ga ($4s^2 3d^{10} 4p^1$), Zn ($3d^{10} 4s^2$), and O ($2s^2 2p^4$) were treated as valence electrons. A $9 \times 9 \times 5$ Monkhorst-Pack k-point mesh was set for the ZnO supercells simulation. A projected augmented plane wave (PAW) was used in *ab initio* electronic structure calculations with cutoff energy of 16 Hartree (435.2 eV). The wavefunctions were expanded in a plane-wave basis set with a self-consistent convergence precision of 5×10^{-6} eV for each atom. The structural optimizations gave from Gamma-centered $17 \times 17 \times 11$ k-point grid. BoltzTraP program version 1.2.2 [16] was used to calculate the thermoelectric properties. The Brillouin zone with 3179 k-points were utilized to certify the convergence of the transport properties without mending the doping level.

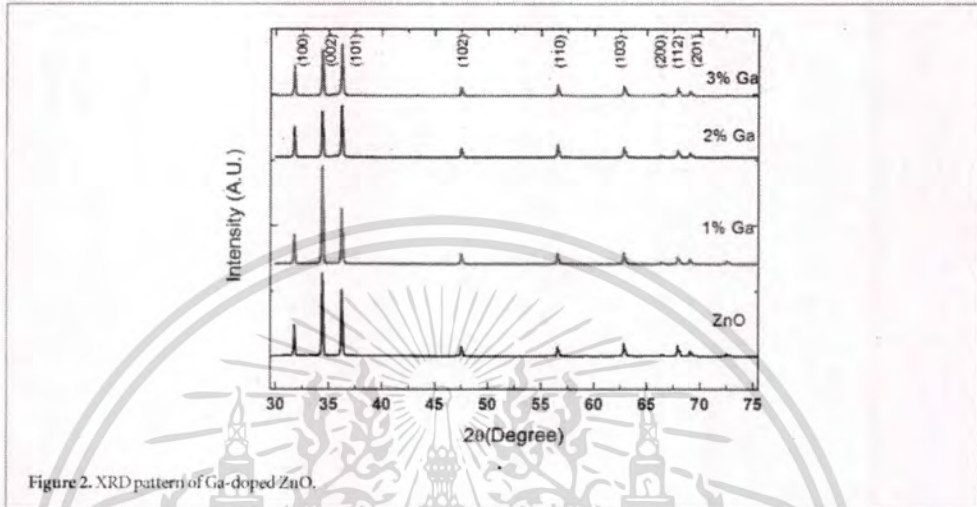


Figure 2. XRD pattern of Ga-doped ZnO.

3. Results and discussion

3.1. XRD

The crystal structure of ZnO and Ga-doped ZnO are shown in figure 2. The XRD patterns of 0% to 3% Gallium doped in ZnO samples indicated that all of the samples had a polycrystalline phase based on the Wurtzite (Hexagonal) structure, which is ascribed to the relative slowly increase temperature pending the hydrothermal process. Major peaks were observed at $2\theta = 31.9^\circ, 34.5^\circ, 36.1^\circ, 47.5^\circ, 56.8^\circ$ and 62.8° , which correspond to the (100), (002), (101), (102), (110) and (103) plane reflections of a hexagonal ZnO, respectively. From these data was signified by International Center for Diffraction Data (JCPDS 00-036-1451) for ZnO phase with lattice parameter $a = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.21 \text{ \AA}$. The transformation of the crystal position was observed in agreement with the Ga doping concentration. When doping with 1% Ga, (002) peak, highly grew than others. No impurity peaks were shown in XRD pattern, proposing that Ga^{3+} has been totally merged into the ZnO lattice except 3% Ga doping was found spinel phase at broadening (101) peak. From these discoveries was related to the report by Wang *et al* [17], who presents a limit of Gallium solubility in ZnO is 2.7 mol% in the maximum temperature 1473 K recommend that the Gallium can soluble in ZnO is approximately 2 mol%. The formation of ZnGa_2O_4 spinel phase (cubic structure) well-matched to the ZnAl_2O_4 phase when doping with Aluminum, maybe observe with surpassing the dissoluble of Ga in ZnO [18]. Our XRD investigations suggest that a finding out portion of ZnGa_2O_4 spinel phase forms in 3 mol% Ga-doped ZnO. The Ga-doped ZnO materials formed naturally in the solution when the Zn^{2+} , Ga^{3+} and OH^- ions surpass saturation, then the anisotropic nanoparticles of Gallium mixed together with ZnO to generate pyramid structures under hydrothermal-microwave heating conditions as shown in figure 3.

3.2. SEM and EDS

Some results from the micro structure analysis by SEM are presented in figure 3. Scanning electron microscope analysis of the powders synthesized under hydrothermal-microwave heating conditions show the effect of the gallium dopant content on the distribution and nanoparticles morphology [19]. The morphology and size of particles were observed at high magnifications of SEM measurement. The figure of Ga-doped ZnO was magnified with 3k times, the average particle size was around 100–200 μm . With gallium content increasing, the morphology of Ga-doped ZnO changes from hexagonal prism shape, become more spherical shape. The hexagonal prism shape of samples was affected from microwave heating process. The figure present that the hydrothermal-microwave heating process promoted the layered structure and grains anisotropic of the sample. The grain was growth in perpendicular to c -axis.

The energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) technique can be used to determine the composition of a specimen as a whole as well as the composition of individual components. X-rays that have sufficient energy to escape the material surface can be detected, resulting in a spectrum with peaks at the characteristic energies for the Ga-doped ZnO elements present. The EDS allows the elemental composition of the specimen to be measured and shown in figure 4. The inset shows an inspection field within which the EDS data were collected by rastering of the incident electron beam to produce the spectrum shown. The tabulated results provide a qualitative view (Atom %). The sample x-ray energy values from the EDS spectrum are compared with known

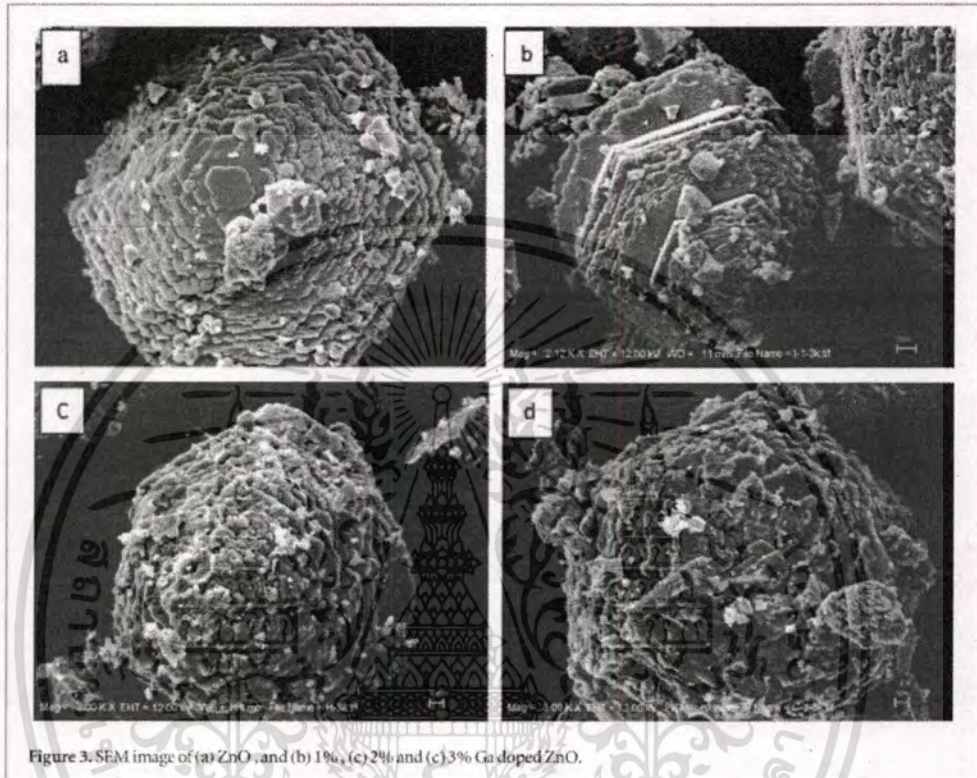


Figure 3. SEM image of (a) ZnO, and (b) 1%, (c) 2% and (d) 3% Ga-doped ZnO.

characteristic x-ray energy values to determine the presence of an element in the sample) and quantitative (weight %), the relative x-ray counts at the characteristic energy levels for the sample constituents) of the Ga-doped ZnO composition in the inspection field in units of both weight percent and atomic percent. The results reveal that Zn, O, and Ga are the main elements present within the inspection field, with Zn being the most abundant. The result indicates that Ga has been successfully introduced into ZnO. According to the stoichiometric ratios of Ga, Zn and O, the atomic percent of Ga showed 0.98%, 2.03% and 3.34% agree with the proportion of doping. Next, the elemental mapping of Ga-doped ZnO is shown in figure 5. Characteristic x-ray intensity is measured relative to lateral position on the sample. In order to visually observe Ga-doping, the EDS is used to verify the existence of Ga in as-prepared ZnO and analyze the molar ratio of O, Zn and Ga elements.

3.3. TEM

The specimens were prepared by dropping dilute products onto copper grids and evaporating the solvent before measuring. The samples were stable under the electron beam and did not degrade. The TEM images, the high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images and the selected-area electron diffraction (SAED) images of ZnO and Ga-doped ZnO powders are shown in figure 6. From these TEM images, the shape of particles of pure and doped ZnO was the same and liked the ellipse. The particle size of the pure ZnO sample as shown in figure 6(a) was in the range of 80–100 nm while the particle size of the Ga-doped ZnO samples as shown in figures 6(b)–(d) was in the range of 50–100 nm. The TEM micrographs showed that Ga-doped ZnO nanoparticles were self-aggregated during the process of synthesis and more combined together when gallium increasing in ZnO. Figures 6(e)–(h) are shown HRTEM images and the lattice fringes of interplanar spacing that corresponding to the planes of all the four samples. The ZnO and Ga-doped ZnO nanoparticles are composed of nanocrystals and the size corresponds approximately to that indicated by the SEM images. The selected-area electron diffraction (SAED) pattern in figures 6(i)–(l) reveals the polycrystalline nature of ZnO, 2% and 3% Ga-doped ZnO nanoparticles and single crystalline of 1% Ga-doped ZnO nanoparticles, which is well resolved and in agreement to (100): ($d = 2.81$ nm), (002): ($d = 2.60$ nm), (101): ($d = 2.47$ nm), (111): ($d = 2.35$ nm) and (102): ($d = 1.91$ nm) planes, as indicated by XRD.

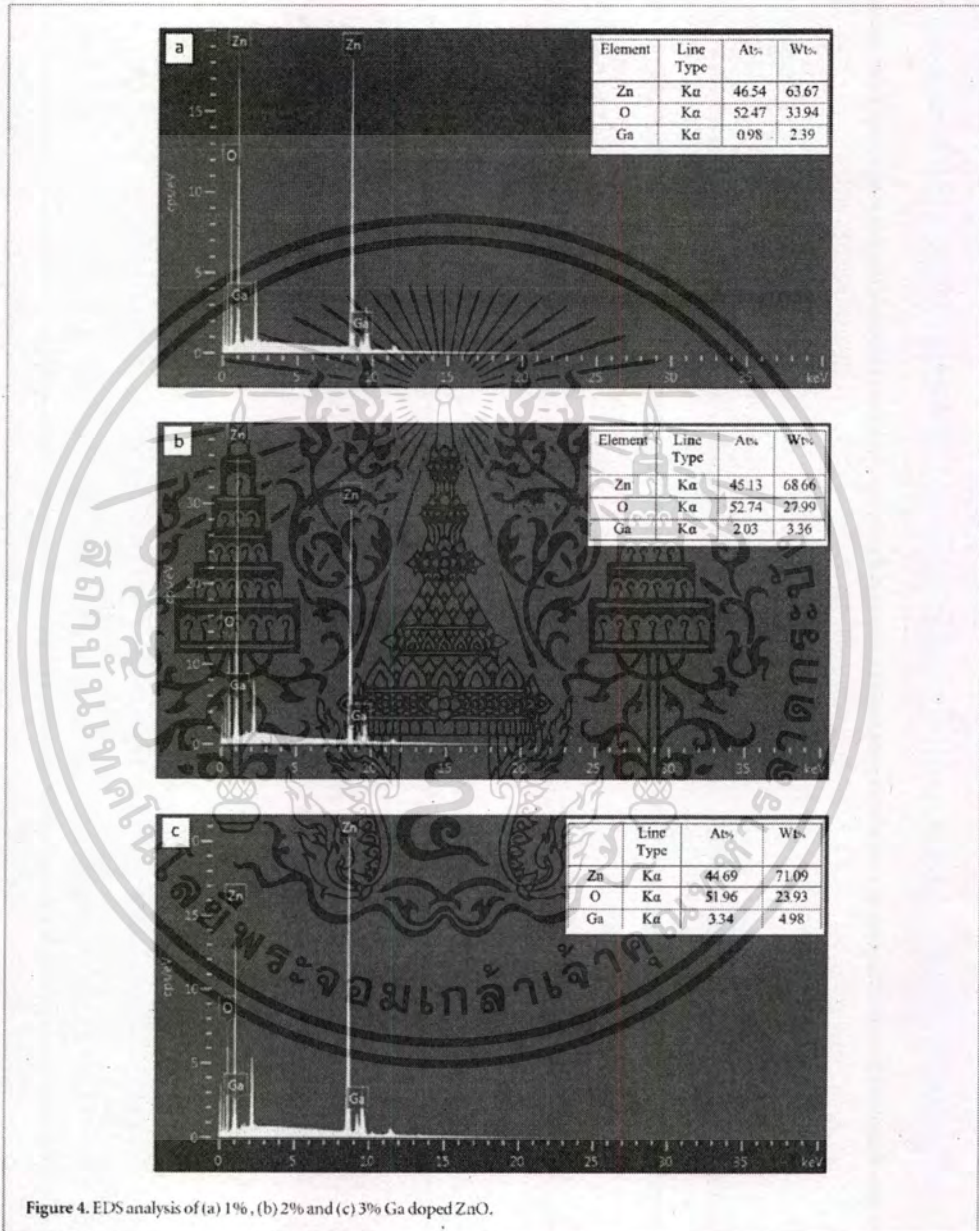


Figure 4. EDS analysis of (a) 1%, (b) 2% and (c) 3% Ga doped ZnO.

3.4. Micro x-ray fluorescence (μ -XRF)

By the limitation of XRD measurement, which cannot detect materials under 5%wt doping, the Micro x-ray fluorescence (μ -XRF) can resolve this problem caused the elemental was found and investigated of very small sample areas, and was the component element in the sample. Like conventional XRF instrumentation for elemental analysis, the Micro x-ray fluorescence uses direct x-ray activation to convince characteristic x-ray fluorescence emission from Ga-doped ZnO sample. To confine beam size or focus the activation beam to a small spot on the Ga-doped ZnO sample surface, x-ray optics is used as the result small appearances on the sample can be analyzed.

Qualitative micro-XRF analyses were complete using Beam Line 6b: μ -XRF (The Synchrotron Light Research, Thailand). The Ga-doped ZnO sample was selected small size and flat areas to spot the x-ray beam with keeping away from corroded areas and minimizing surface effects, respectively. The x-ray resource was performed at 50 kV and 0.5 mA with the attainment time was 60 s of exposure time with 9 point on the sample (3

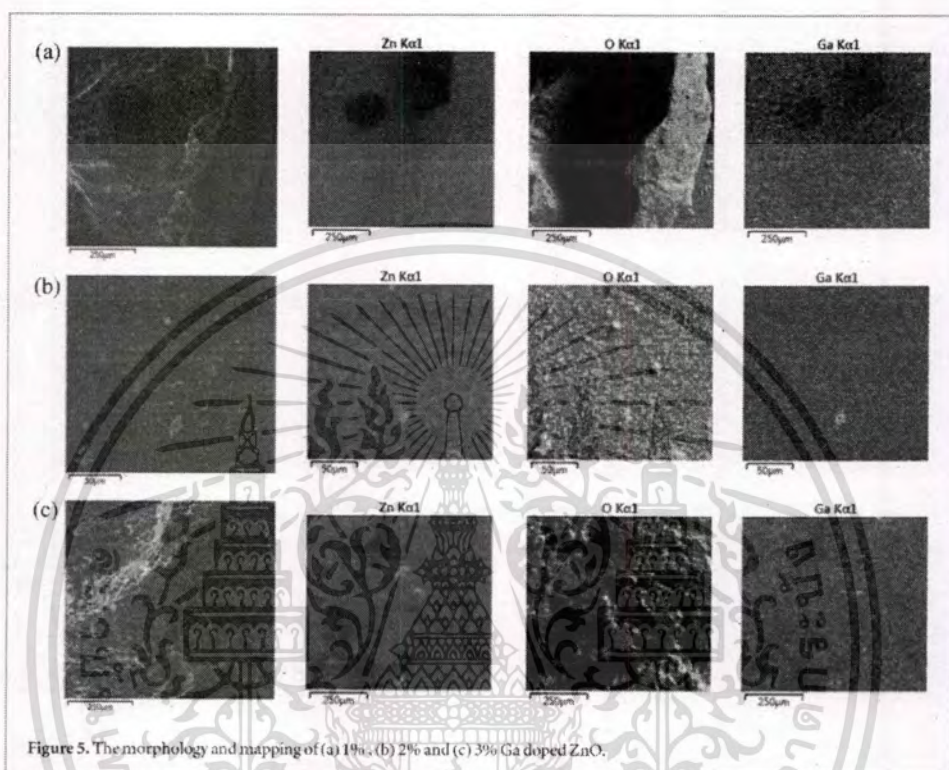


Figure 5. The morphology and mapping of (a) 1%, (b) 2% and (c) 3% Ga doped ZnO.

columns \times 3 rows). The Silicon Drift x-ray detector in this device has an active area of 0.1 mm^2 , the x-ray beam was concentrated on the interesting spot, which are affixed to the spectrometer.

Characteristic μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO showing prominence of Zn and Ga are shown in figure 7. In figures 7(a)-(c) was not seen as minor elements, all peak of Zinc- K_{α} show higher than Zinc- K_{β} , while all peak of Gallium- K_{α} showed higher than Gallium- K_{β} . This confirmed that the process of hydrothermal-microwave heating process caused to excite the Ga-doped ZnO under 5%wt doping. The details of μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO was shown in table 1.

3.5. Optical properties of ZnO

The optical properties of the ZnO and Ga-doped ZnO were measured and investigated the band gap that influence by doping. The UV-VIS absorption spectra of doped ZnO powders as seen in figure 8 is shown similar characteristic with the typical pure ZnO phase. The absorption edge of Ga-doped ZnO samples ($\lambda = 380 \text{ nm}$) were very similar to that of the undoped one with the absorption edge at 376 nm [20]. The optical band gap can calculate with Tauc approach using the equation [21]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where α , $h\nu$, A and E_g are the absorption coefficient, the photon energy, the relation constant and the optical band gap, respectively. The calculation band gap for semiconductors using different of n variable, $n = 2$ where the direct band gap, and $n = 0.5$ where the indirect band gap. In this study, the optical band gap was calculated with the direct band gap. The band gap value can get from plotting $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) axis, extrapolation of the linear part and the point of intersection to the photon energy. The optical band gap of pure and Ga-doped ZnO are 3.17, 3.08, 3.06 and 3.06 eV, respectively. The redshift of the band gap with incorporating Ga into ZnO was observed. The decrease in the energy gap occurs from the working transitions concerning 3d levels in Ga^{3+} ions, intense sp-d exchange interaction between the travelling 'sp' carriers and the localized 'd' electrons of the dopant [22].

3.6. Thermoelectric properties of ZnO

From the previous reports, the thermoelectric material was improved by the nanoparticles sized of the bulk sample. Figure 9 shows the comparison of thermoelectric properties of the nanoparticles ZnO prepared by the conventional hydrothermal method [23]. The comparing of ZnO with the previous work [23], the Seebeck

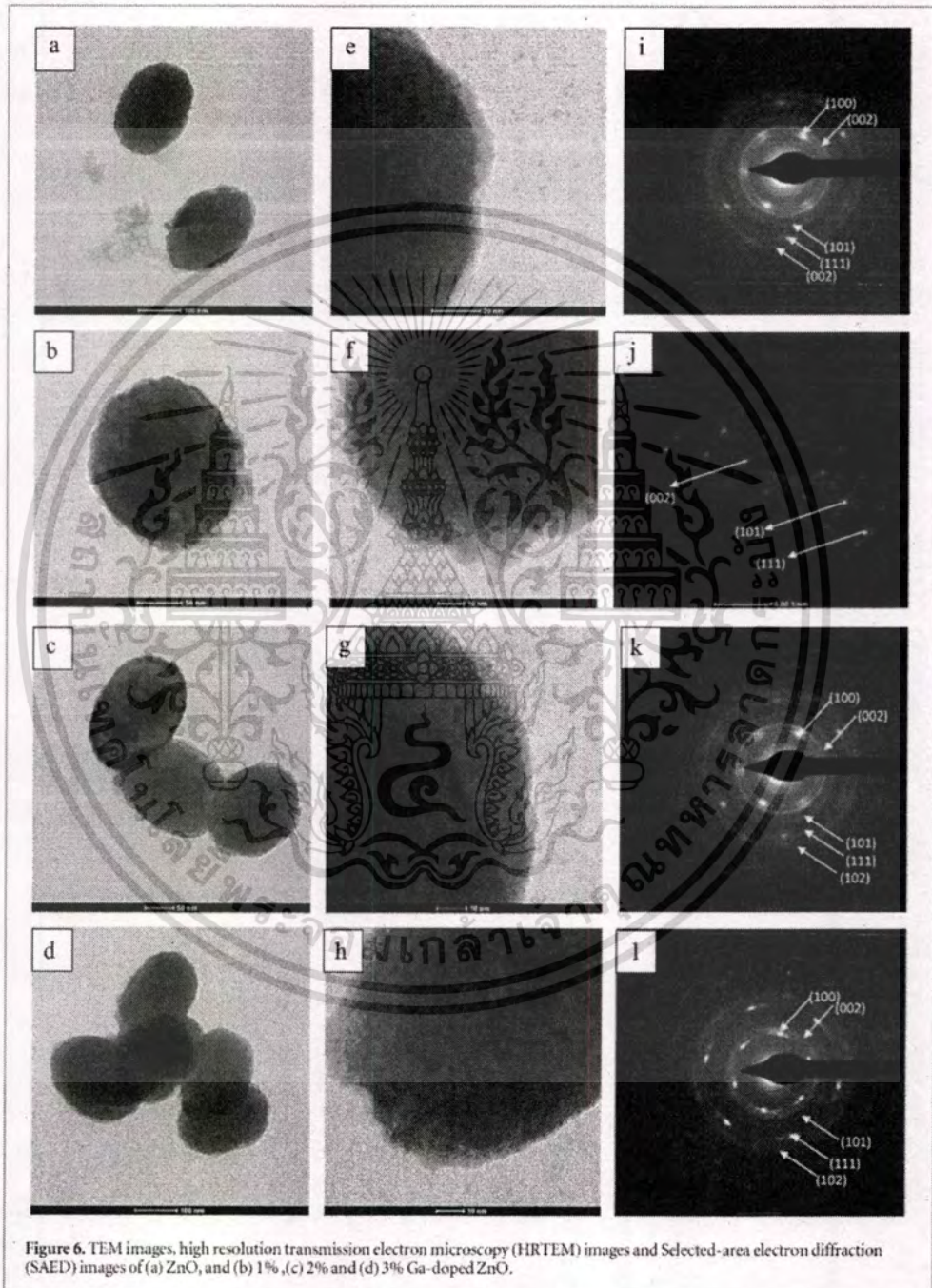


Figure 6. TEM images, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images and Selected-area electron diffraction (SAED) images of (a) ZnO, and (b) 1%, (c) 2% and (d) 3% Ga-doped ZnO.

coefficient (figure 9(a)), electrical conductivity (figure 9(b)) and thermal conductivity (figure 9(c)) were compared. The almost of values were similar but ZnO nanomaterials from this work as better values of thermoelectric properties. In addition, the time of synthesis in this study was less because microwave radiation, helping the growing up to ZnO from solution as fast a.s.

3.7. Computational results
 For improvement ZnO by doping with Gallium in thermoelectric properties, computer simulation was handed on. The Ga-doped ZnO on thermoelectric properties (Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and the figure of merit ZT) were investigated. Evidently, the Ga-doped ZnO materials have proven

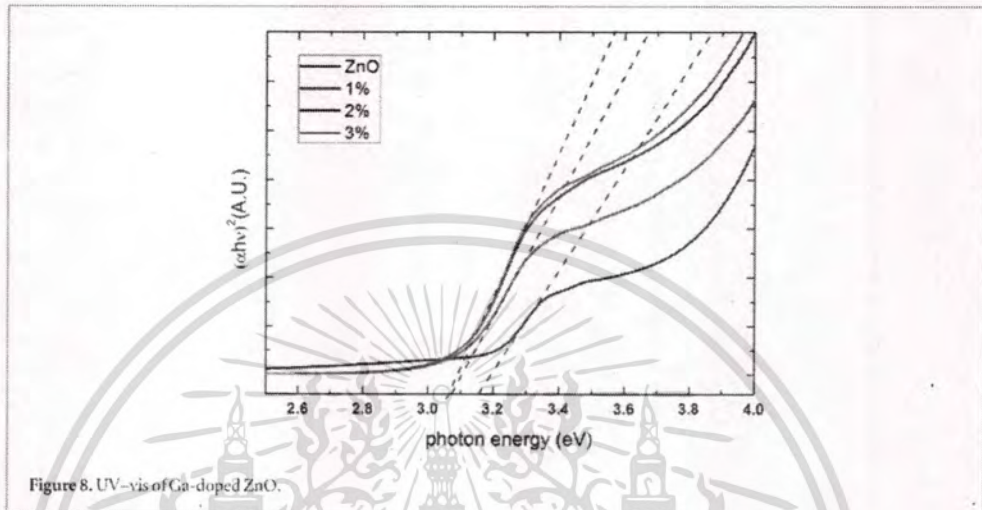


Figure 8. UV-vis of Ga-doped ZnO.

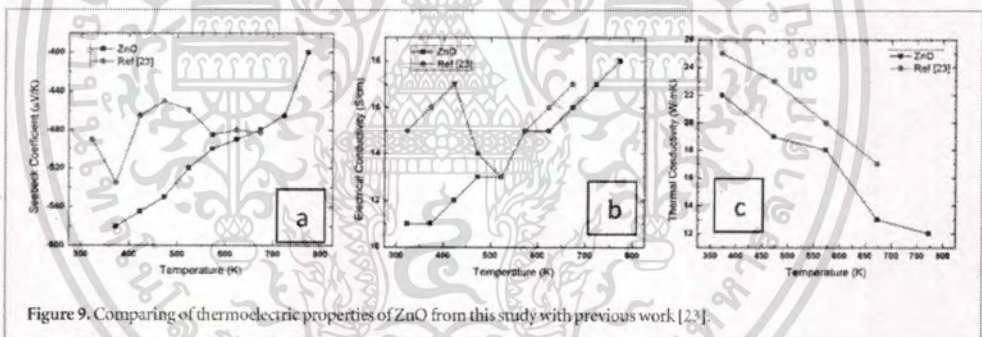


Figure 9. Comparing of thermoelectric properties of ZnO from this study with previous work [23].

join into ZnO structure, they seem to replace Zn former atoms, which can liberate free electrons and improved carrier mobility or lead to high conducting in ZnO materials. Meanwhile the metal doping in ceramic structure, the composition of electronic of semiconductor materials might be powerfully embarrassed by the impurities of dopant [24]. Figures 10(b)-(c) give the band structure and the density of states (DOS) of the Ga-doped ZnO system. ZnO is a regularly direct band gap semiconductor [1, 2]. According to the density of states (DOS) from previous work, the LDA + U method was calculated and mentioned that ZnO materials showing energy band gap about 1.75 eV [25], which is in well approval with the other research groups [26, 27]. Nevertheless, the direct band gap value from the experiment (3.17 eV) is as it was higher than the calculated value. The low energy area of the conduction band is near the valence band due to increasing of the states, due to the interplay between Ga4s and Zn4s orbitals, which integrated with the conduction band minimum. The energy band gap of calculation Ga-doped ZnO is about 2.05 eV that few lower than 3.06 eV from experiment.

The partial density of states (PDOS) is investigated how energy band gap changing when Gallium doping in ZnO system. From the figures 11(a)-(c), the valence band is able to separate into two parts, the lower valence band from -8 to -3.5 eV and the upper valence band from -2 to 10 eV. Furthermore, the higher valence band is largely from O2p states and the lower valence band provided by Zn3d states. The Zn4s and Zn4p states, joined by O2p states are the remarkable feature boost to the conduction band. Next, the substitution of a Ga atom in Zn atom position, the electrons living in the lowest level of the conduction band make the Fermi level to shift up into the conduction band. An insignificantly shorter bond length of Ga-O than bond length of Zn-O is hoping to create the distortion of the ZnO lattice small. From the result in a simple donor level of the conduction band caused the Ga atoms substituted by Zn atoms, the Fermi level shifts up from the valence band to the conduction band minimum. J.D.Ye *et al* [28, 29] reported that at higher Ga doping concentration than 3.8%, the adjusting process is reason Ga³⁺ ions have more positive charges than Zn²⁺, acceptor status in the conduction band and decrease carrier concentrations [30, 31].

The thermoelectric properties of Ga-doped ZnO as computed by BoltzTrap throughout the investigated temperature range (50–1000 K) is shown in figure, 12. All the Seebeck coefficient (S) values for Ga-doped ZnO

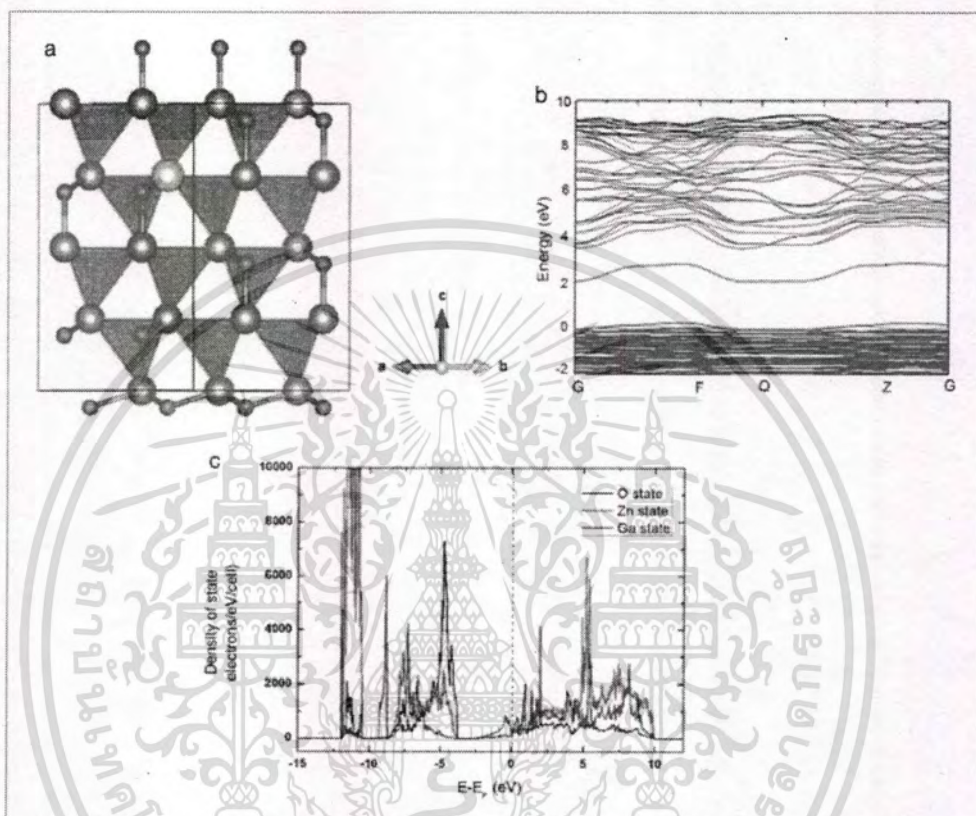


Figure 10. (a) The structure of Ga-doped ZnO (b) Band structure of Ga-doped ZnO, and (c) the density of state of Ga-doped ZnO.

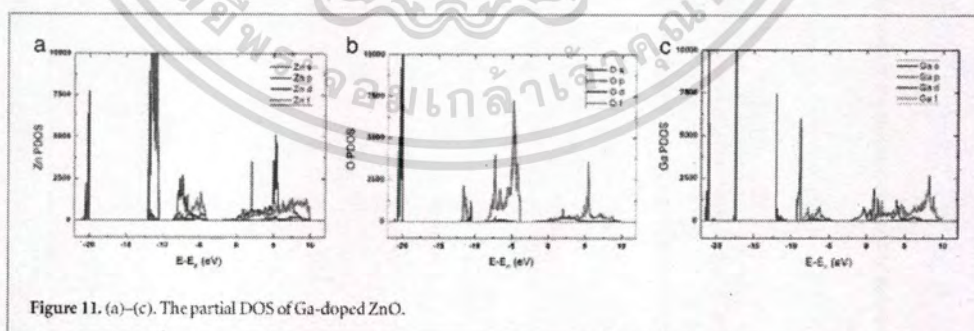


Figure 11. (a)–(c). The partial DOS of Ga-doped ZnO.

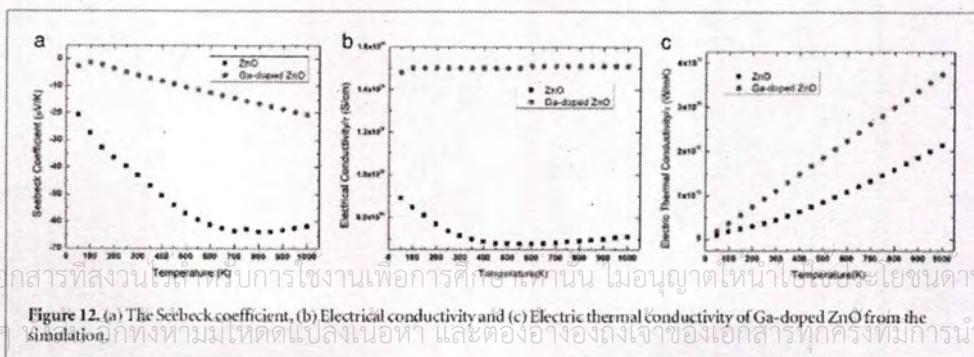


Figure 12. (a) The Seebeck coefficient, (b) Electrical conductivity and (c) Electric thermal conductivity of Ga-doped ZnO from the simulation.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ หากพบการละเมิดลิขสิทธิ์ กรุณาแจ้งให้ทางมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีได้รับทราบเพื่อดำเนินการตามกฎหมายต่อไป

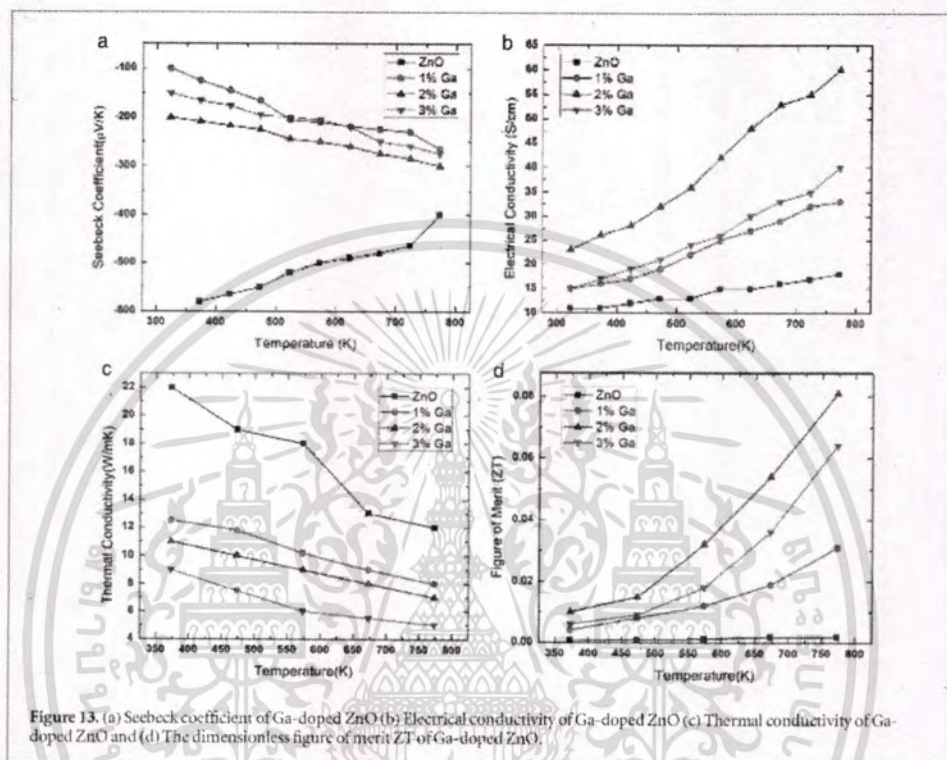


Figure 13. (a) Seebeck coefficient of Ga-doped ZnO (b) Electrical conductivity of Ga-doped ZnO (c) Thermal conductivity of Ga-doped ZnO and (d) The dimensionless figure of merit ZT of Ga-doped ZnO.

are negative, showing n-type thermoelectric materials. The Seebeck coefficient of Ga-doped ZnO presents an increasing with temperature and show values about -20 to $-65 \mu\text{V/K}$ as shown in figure 12(a). The electrical conductivity of Ga-doped ZnO as shown in figure 12(b), it can be observed that, the value of σ shows a maximum at 50 K degree of temperature and decrease when the temperature increasing. Around 500–600 K, the electrical conductivity of the Ga-doped ZnO exhibit stable and after that slightly increase with temperature. In figure 12(c), the electronic thermal conductivity of the Ga-doped ZnO system shows enlargement with temperature. This observation able to explained using the Wiedemann–Franz law: $k_e = L_0 \sigma T$, where L_0 is the Lorenz factor = $2.45 \times 10^{-8} \text{V}^2 \text{K}^{-2}$. From this equation, k_e is depending on σ and T values. The computer simulation pointed out that the doping Gallium in ZnO can be enhanced thermoelectric properties.

3.8. Thermoelectric properties of Ga-doped ZnO

From results of computer simulation, the ZnO is doped with Gallium by increasing the amount of Ga from 1% to 3% in the structure.

3.8.1. Seebeck conductivity

The values of the Seebeck coefficient of the Ga-doped ZnO is shown in figure 13(a), it is noted that the magnitude of Seebeck coefficient increasing with temperature, especially the 2% Ga-doped ZnO showing the maximum value is $-300 \mu\text{V/K}$ at 773 K. From this observing, the Seebeck coefficient of ZnO materials decreases with rising temperature. Equation (2) present the Seebeck coefficient of semiconductor material that figure on temperature and energy band gap (E_g) as follows [32, 33],

$$S \approx \left(\frac{k_B}{e} \right) \frac{E_g}{k_B T} \quad (2)$$

where k_B is the Boltzmann's constant and e is the electronic charge. The thermopower of Gallium doping in ZnO not be in line with equation (2) which depend on temperature suggest that might not live longer, be non-degenerate behavior of semiconductor of the Ga-doped ZnO. The Fermi level is influenced to the Seebeck coefficient value, although it is changed very small position. For the n-type semiconductor, the Seebeck coefficient is calculated by equation (3) which related with Fermi level and conduction band edge [34].

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A_C \right] \quad (3)$$

where E_C is conduction band edge, E_F is the Fermi level (dependent in temperature) and the A_C is a temperature independence constant. The energy band gap E_g changes in temperature due to the influence which transform relations of conduction band edge E_C , while the Fermi level comes to be rapidly incapable like carrier concentration increasing [35].

3.8.2. Electrical conductivity

The electrical conductivity is shown in figure 13(b) for exhibiting of the comparison between the doped and undoped Gallium in ZnO. This results display Gallium ions from doping offer the donor electrons and as a result enlarge the charge carrier concentration. Nevertheless, the electrical conductivity reduction is shown with Ga summing up. With 1% Ga-doped ZnO shows the minimal of conductivity, sigma few increases when 3% Ga doping from the former, while 2% Ga doping shows the highest electrical conductivity. The orderly reduction of electrical conductivity with Ga doing can also be related with the variation in phase compositions and structure. Although $ZnGa_2O_4$ spinel phase formed in 3% Ga-doped ZnO, but it is a much valued of electrical conductive than undoped ZnO cause its small band gap of 3.08 eV as collated with the band gap of 3.3 eV for ZnO [23]. This result is about the same to the researches on Al-doped ZnO where electrical conductivity primarily increases with Al supplement, but falls quickly when the Al interstitial blending in ZnO lattice is getting to and a fewer conducting $ZnAl_2O_4$ spinel phase patterns or non-conducting Ga_2O_3 phase [4, 23]. The consolidation of Ga ions into the ZnO lattice concerning the substitution of a divalent cations (Zn^{2+}) by a trivalent one (Ga^{3+}) matched with a free electron, trustworthy for the electrical conductivity increasing. The Zn ions could replace by Ga ions due to ionic radius of Zn was larger than ionic radius of Ga. As a result, an inordinate electron was liberated from the valence band to the conduction band while each ion of Ga got in the lattice, the carrier concentration and mobility of Ga addition is increased with the rise of the Ga concentration. Furthermore, the content of the agglomerate increases with Ga supplement, these nanostructures of Ga-doped ZnO can scatter electrons and convince to increase in electrical resistivity.

3.8.3. Thermal conductivity

The thermal conductivity is the major factor for great thermoelectric properties. The thermal conductivity of Ga doping in ZnO is investigated and shown value lower than undoped ZnO indicating the presentation of defects induce the phonon scatterings. Moreover, the thermal conductivity can be reduced with Ga doping in ZnO suggests the suddenly changing of superior phonon scattering from phonon-phonon interactions closer to point defect. Even though, the less conductive $ZnGa_2O_4$ spinel phase is observed in 3% Ga-doped ZnO and small grain size about 100 nanometers. This proposes that the $ZnGa_2O_4$ spinel phase character on influencing the transport of phonon is less important as compared to the point defects that Ga-doped ZnO nanomaterials showing.

The thermal conductivity (κ) of thermoelectric materials has two main parts, the lattice (phonon) part (κ_l) plus with the electronic (or hole) part (κ_e). The electronic contribution to the thermal conductivity is written as

$$\kappa_e = \left(\frac{k}{e} \right)^2 L_0 \sigma T \quad (4)$$

where L_0 is Lorentz factor varies with the level of doping (semiconductors), that depends upon reduced Fermi energy $\xi = \frac{E_F}{kT}$. σ is electrical conductivity and T is the temperature. Nevertheless, the electronic contribution is not sufficient to determine the thermal conductivity across the measurement temperatures. For example, $\kappa_e = 7.2 \times 10^{-2} \text{ W mK}^{-1}$ on temperature 773 K of 2% Ga-doped ZnO taks from the maximum electrical conductivity of $\sim 60 \text{ s cm}^{-1}$, which is very lower than the measured total thermal conductivity about ten times. Therefore, this study pays attention only lattice or phonon thermal conductivity in the successive analyzing. From the simple Debye theory, the thermal conductivity can be written in terms of specific heat C_{ph} , sound velocity v_{ph} and phonon mean free path l_{ph} that is usually used for describing phonon modes.

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (5)$$

Next, the Debye-Callaway equation is used to calculate the phonon part of thermal conductivity, which is investigated about the phonon scattering process.

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v_{ph}} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_{ph} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad (6)$$

where k_B is Boltzmann constant, \hbar is reduced Plank constant, θ_D is Debye temperature, T is absolute temperature and τ_{ph} is phonon relaxation time. From equation (6), the total phonon scattering can be written in

terms of summation of Umklapp phonon-phonon scattering ($\frac{1}{\tau_U}$), grain boundary scattering ($\frac{1}{\tau_B}$), point defect scattering ($\frac{1}{\tau_D}$) and the couple mode of vibration ($\frac{1}{\tau_c}$)

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_c} = B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + \frac{v}{L} + A\omega^4 + \frac{1}{\tau_0} \left[\frac{\omega^2}{(\omega^2_{\Omega} - \omega^2)^2} \right] \quad (7)$$

where A, B and τ_0 are the constant, ω is the phonon frequency, v is the phonon velocity and ω_{Ω} is resonance frequency. According to equations (6)–(7), the Ga-doped ZnO nanomaterials can be reduced the thermal conductivity by phonon scattering process whether it is a point defect scattering that parameter, depends on defect type and concentration, grain boundary scattering that depends on grain size, the Umklapp phonon-phonon scattering that depends on the colliding of phonon with other phonon or the couple vibration of phonon. Nanostructure approach has proven to be a very efficient way to reduce the lattice contribution to the thermal conductivity in many thermoelectric material systems [36, 37]. The total thermal conductivity is shown in figure 13(c), the 3% Ga-doped ZnO decreases from 11.6 to 3.1 W mK⁻¹ on 773 K, which is about a fourfold reduction, confirming the nanosize manufacturing as the succeeding method to promote lower the thermal conductivity.

The temperature dependence figure of merit ZT is shown in figure 13(d) for the ZnO and Ga-doped ZnO nanostructured samples. The ZT of pure ZnO is very low, while increases with 1%, 3% and 2% Ga doping in ZnO, respectively. The optimal ZT value reaching 0.08 at 773 K in 2% Ga-doped ZnO is much higher than ZT 0.01 at 373 K about eightfold increasing for the same samples. Though the high electrical conductivity and low in thermal conductivity contributes of Gallium doping in ZnO to the increase in ZT. One feature worth indicating is that the ZT curve in Ga-doped ZnO is enlarged necessarily over that of the un-doped ZnO, which is much more useful for applications between 373 and 773 K.


4. Conclusions

The nanomaterials Ga-doped ZnO was synthesized by hydrothermal-microwave heating method for enhancing thermoelectric properties. The nanostructure of the Zn_{1-x}Ga_xO, (x = 0, 0.01, 0.02 and 0.03) powder were successfully prepared by the hydrothermal-microwave heating. The SEM image revealed morphology of anisotropic hexagonal prism shape in perpendicular to c-axis of Ga-doped ZnO affecting from the hydrothermal-microwave heating process. The nanostructure was confirmed by the TEM images as showing the particle size of ZnO as in the range of 80–100 nm and the Ga-doped ZnO as in the range of 50–100 nm. The revealed that Ga-doped ZnO nanoparticles were self-aggregated during the process of synthesis and more combined together when gallium increasing in ZnO. The μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO confirmed the existing of Zn and Ga element. The experimental results of ZnO and Ga-doped ZnO with different concentrations of Gallium were compared to calculation results by first principles approach. The moderate temperature thermoelectric properties through a nanostructure approach of Ga-doped ZnO is observed and compared with the simulation. The highest ZT value of 0.08 was obtained from 2% Ga-doped ZnO at 773 K. The capability of adjusting electrical properties and achieving low thermal conductivity with nanostructures makes the Ga-doped ZnO materials potential for moderate temperature thermoelectric applications. This point out that the nanostructure of the Zn_{1-x}Ga_xO nanomaterials were successfully fabricated by the hydrothermal-microwave heating with enhancing thermoelectric properties.

Acknowledgments

The authors would like to express their appreciation for the financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. The Synchrotron Light Research Institute (BL6b) (Public Organization), Nakhon Ratchasima, Thailand for μ -XRF facilities. C Ruttanapun would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) (Contract Number: MRG6080236) for financial support. Moreover, we would like to thank the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) for funding our research grant.

ORCID iDs

Chesta Ruttanapun  <https://orcid.org/0000-0001-5756-2555>

References

- [1] Koumoto K and Mori T 2013 *Thermoelectric Nanomaterials: Materials Design and Applications* (Springer Series in Materials Science vol 182) (Heidelberg: Springer) (<https://doi.org/10.1007/978-3-642-37537-8>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่วารณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [2] Qu X R, Wang W, Lv S C and Jia D C 2011 Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO *Solid State Commun.* 151 332–6
- [3] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Osorio Guillen J M, Johansson B and Gehring G A 2003 Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO *Nature Mater.* 2 673–7
- [4] Guilmeau E, Maignan A and Martin C 2009 Thermoelectric oxides: effect of doping in delafossites and zinc oxide *J. Electron. Mater.* 38 1104–8
- [5] Major S and Chopra K L 1988 Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells *Sol. Energy Mater.* 17 319
- [6] Janotti A and Van CG 2009 de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Rep. Prog. Phys.* 72 126501
- [7] Han N, Tian Y, Wu X and Chen Y 2009 Improving humidity selectivity in formaldehyde gas sensing by a two-sensor array made of Ga-doped ZnO *Sensors Actuators B-Chem.* 138 228–35
- [8] Kim K, Song Y-W, Chang S, Kim I-H, Kim S and Lee S Y 2009 Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO *Thin Solid Films* 518 1190–3
- [9] Jozwik P, Polkowski W and Bojar Z 2015 Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys – current stage and potential perceptivities *Materials* 8 2537–68
- [10] Wang H, Xie J, Yan K P and Duan M 2011 Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method *J. Mater. Sci. Technol.* 27 153–8
- [11] Tam K H et al 2006 Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method *The Journal of Physical Chemistry B* 110 20865–71
- [12] Cook B A and Harringa J L 1998 Electrical properties of Ga and Zn²⁺ doped ZnO prepared by mechanical alloying *J. Appl. Phys.* 83 5858–61
- [13] Liang X 2016 Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga–ZnO ceramics: effect of point defect and interfaces *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 1643–50
- [14] Lee S H, Lee J H, Choi S J and Park J S 2017 Studies of thermoelectric transport properties of atomic layer deposited gallium-doped ZnO *Ceram. Int.* 43 7784–8
- [15] Gonze X et al 2009 ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties *Computational Physics Communication* 180 2582–615
- [16] Madsen G K H and Singh D J 2006 BoltzTraP: a code for calculating band-structure dependent quantities *Comput. Phys. Commun.* 175 67–71
- [17] Wang R P, Sleight A W and Cleary D 1996 High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders *Chem. Mater.* 8 433–9
- [18] Ohtaki M, Tsubota T, Eguchi K and Arai H 1996 High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O *J. Appl. Phys.* 79 1816–8
- [19] Deng J, Wang M, Zhang P and Ye W 2016 Preparing ZnO nanowires in mesoporous TiO₂ photoanode by an *in situ* hydrothermal growth for enhanced light-trapping in quantum dots-sensitized solar cells *Electrochim. Acta* 200 12–20
- [20] Boulougenne M, Viart N, Collis S and Dinia A 2004 *Chem. Phys. Lett.* 397 73
- [21] Deng J, Wang M, Ye W, Fang J, Zhang P, Yang Y and Yang Z 2017 CdS/CdSe-sensitized solar cell based on Al-doped ZnO nanoparticles prepared by the decomposition of zinc acetate solid solution *Solid-State Electronics* 127 38–44
- [22] Bahadur N, Srivastava A K, Kumar S, Deepa M and Nag B 2010 *Thin Solid Films* 518 5257
- [23] Jantrasee S, Moontragoon P and Pinitsoontorn S 2016 Thermoelectric properties of Al-doped ZnO: experiment and simulation *J. Semicond.* 37 192002 1–8
- [24] Katsuyama S, Takagi Y, Ito M, Majima K, Nagai H, Sakai H, Yoshimura K and Kostuge K 2002 Thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Mg_x)₂Al₂O₇ ceramics prepared by the polymerized complex method *J. Appl. Phys.* 92 1391–5
- [25] Jantrasee S, Pinitsoontorn S and Moontragoon P 2013 First-principles study of the electronic structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO *J. Electron. Mater.* 43 1689–96
- [26] Zhou A, Liu L S, Zhai P C, Zhao W Y and Zhang Q J 2009 Electronic Structures and Transport Properties of Single-Filled CoSb₃ *J. Electron. Mater.* 39 1832–6
- [27] Wen J Q, Zhang J M, Chen G X, Wu H and Yang X 2018 The structural, electronic and optical properties of Nd doped ZnO using first-principles calculations *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 98 165–73
- [28] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, Wemisch H, Yao T and Loo K D C 2009 Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.* 77 3761–3
- [29] Lee M-H, Peng Y-C and Wu H-C 2014 Effects of intrinsic defects on electronic structure and optical properties of Ga-doped ZnO *J. Alloys Compd.* 616 122–7
- [30] Ye F D, Gu S L, Zhu S M, Liu S M, Zheng Y D, Zhang R, Shi Y, Yu H Q and Ye Y D 2005 Gallium doping dependence of single-crystal n-type ZnO grown by metal organic chemical vapor deposition *J. Cryst. Growth* 283 279–85
- [31] Du S, Tian Y, Liu H, Liu J and Chen Y 2006 Calcination effects on the properties of gallium-doped zinc oxide powders *J. Am. Ceram. Soc.* 89 2440–3
- [32] Snyder G J and Toberer E S 2008 Complex thermoelectric materials *Nat. Mater.* 7 105–14
- [33] Tritt T M 2011 Thermoelectric phenomena, materials, and applications *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 433–48
- [34] Fritzsche H 1971 A general expression for the thermoelectric power *Solid State Commun.* 9 1813–5
- [35] Nguyen T H and O'Leary S K 2000 The dependence of the Fermi level on temperature, doping concentration, and disorder in disordered semiconductors *J. Appl. Phys.* 88 3479–83
- [36] Yan X et al 2011 *Nano Lett.* 11 556
- [37] Wang Z, Alaniz J E, Jang W, Garay J E and Dames C 2011 *Nano Lett.* 11 2206

[2] Jantrasee, S. & Ruttanapun, C. Journal of Elec Materi (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07780-9>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of *p*-Type Delafossite CuCrO₂

SAKWIBOON JANTRASEE^{1,2,3} and CHESTA RUTTANAPUN^{1,2,3,4,5}

1.—Smart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. 2.—Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. 3.—Thailand Center of Excellence in Physics, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand. 4.—e-mail: chesta.ruttanapun@gmail.com. 5.—e-mail: chesta.ru@kmitl.ac.th

The effects of Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites on the thermoelectric and electronic properties of *p*-type delafossite CuCrO₂ have been studied. CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples were prepared via conventional solid-state reaction. The Seebeck coefficient results confirmed that all the samples exhibited *p*-type conduction. X-ray photoelectron spectroscopy verified the presence of Sn⁴⁺ ions and the appearance of mixed-state Cr³⁺/Cr²⁺ ions. The experimental results revealed that addition of Sn impacted the electrical conductivity due to the mixed Cu¹⁺/Cu²⁺ states while the Seebeck coefficient was affected by the mixed Cr³⁺/Sn⁴⁺ states. The electrical conductivity was governed by the polaron hopping mechanism, and the large Seebeck coefficient was controlled by the spin and orbital degeneracy of the mixed Cr³⁺/Sn⁴⁺ ions. The electrical conductivity activation energy values were 0.410 eV and 0.407 eV while the thermal activation energy values were 0.208 eV and 0.160 eV, for $x = 0.01$ and 0.03 , respectively. The results confirm that Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites impacted the Seebeck coefficient and electronic behavior of delafossite CuCrO₂ oxide even for low dopant levels of $x = 0.01$ and 0.03 , resulting in *p*-type conduction and optically conducting materials.

Key words: Sn⁴⁺-doped CuCrO₂, mixed valence, polaron conduction, *p*-type delafossite

INTRODUCTION

p-Type conducting oxide materials^{1–3} are required for many applications, such as thermoelectricity, conducting electrodes, light-emitting diodes, solar cells, and oxide sensors. *p*-Type conduction, in which holes are the major carriers, is indicated by a positive sign of the Seebeck coefficient. Many literature reports indicate that oxide compounds of the delafossite group are promising *p*-type conducting materials.³ Delafossite compounds display *p*-type conducting oxide properties and thus may be

used in thermoelectric, optoelectronic, and dye-sensitized solar cell applications. The structure of such compounds^{3–5} can be described as alternating two-dimensional layers of A¹⁺ cations, B³⁺ cations, and oxide blocks. The A¹⁺ cations are Cu, Ag, Pd, or Pt transition-metal ions in monovalent state, while the B³⁺ cations comprise a group of trivalent transition metals, group 3 and 13 elements, or rare-earth elements. Examples of delafossite compounds include CuAlO₂, AgFeO₂, CuCrO₂, PdCoO₂, and PtCoO₂. CuCrO₂ delafossite compounds are interesting because they display high electrical conductivity as *p*-type conducting oxide materials.^{6,7} CuCrO₂ compounds have the chemical formula Cu¹⁺Cr²⁺O₂.⁷ Their structure comprises alternately stacked layers of O–Cr–O dumbbell-like

(Received May 28, 2019; accepted October 29, 2019)

Published online: 12 November 2019

ไม่วารณิดจ่า ทั้งสิ้น อีกรั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

blocks along the *c*-axis with an edge-shared CrO_2 to form a CrO_6 octahedral block, as shown in Fig. 1a. Cr^{3+} ions are linearly coordinated with O^{2-} anions along the *c*-axis. The CrO_6 octahedral shape is formed by sharing of the CrO_2 edges. Cr^{3+} ions are located at the centers of the octahedral blocks, surrounded by eight O^{2-} anions. CuCrO_2 compounds have been investigated for use in many applications that require *p*-type conducting oxides, e.g., dye-sensitized solar cells,⁸ magnetic,⁹ and photoelectrochemical applications,¹⁰ as well as ozone-sensing materials.¹¹

Additionally, many research groups have improved the material properties of CuCrO_2 using various methods. Guilmeau et al.¹² reported that the thermoelectric properties of CuCrO_2 can be improved by Mg doping. Li et al.¹³ studied Mn doping of CuCrO_2 to improve its *p*-type magnetic and electrical properties. Hua et al.¹⁴ worked on Cd-doped CuCrO_2 to obtain *p*-type conducting oxides. Elkhouni et al. studied the magnetic properties of Sc-doped CuCrO_2 .¹⁵ Rastogi et al.¹⁶ improved the optoelectronic properties of thin-film CuCrO_2 by Mg doping, employing a spray deposition method. Moreover, Mg/Ni codoping of CuCrO_2 has been studied to enhance its thermoelectric properties,¹⁷ while Fe/Mg codoping of CuCrO_2 has been investigated to enhance its alternating-current (AC) conductivity and dielectric properties.¹⁸ The magnetic behavior of CuCrO_2 delafossite has been studied with Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Al^{3+} substitution for Cr^{3+} in its structure.^{19,20} In previous work,²¹ Ruttanapun revealed that Sn^{2+} can be substituted at Fe^{3+} sites in CuFeO_2 , resulting in a *p*-type conductor with enhanced electrical conductivity. However, to the

best of the authors' knowledge, there are no reports concerning the effect of Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites on the thermoelectric and electronic properties of CuCrO_2 delafossite.

The aim of the work presented herein is therefore to investigate the thermoelectric and electronic properties of CuCrO_2 delafossite with Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites. $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) samples were synthesized by solid-state reaction then characterized by x-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermogravimetric analysis, ultraviolet/visible/near-infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured. The effects of Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites of CuCrO_2 on the Seebeck coefficient, electrical conductivity, activation energy, and optical gap are reported.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Materials and Methods

$\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples were prepared. The starting powders of CuO (99.98%), Cr_2O_3 (99%), and SnCl_4 (99%) were weighed, mixed, and ball milled in alcohol (95%) for 24 h. The milled powder was heated in air at 1050°C for 6 h before being quenched and pelleted. The pellets were sintered in an Al crucible at 1050°C in air for 24 h then rapidly quenched to room temperature.

The phases in each sample were characterized by powder XRD analysis using a Philips X'Pert MPD diffractometer with Cu K α radiation in the 2θ range

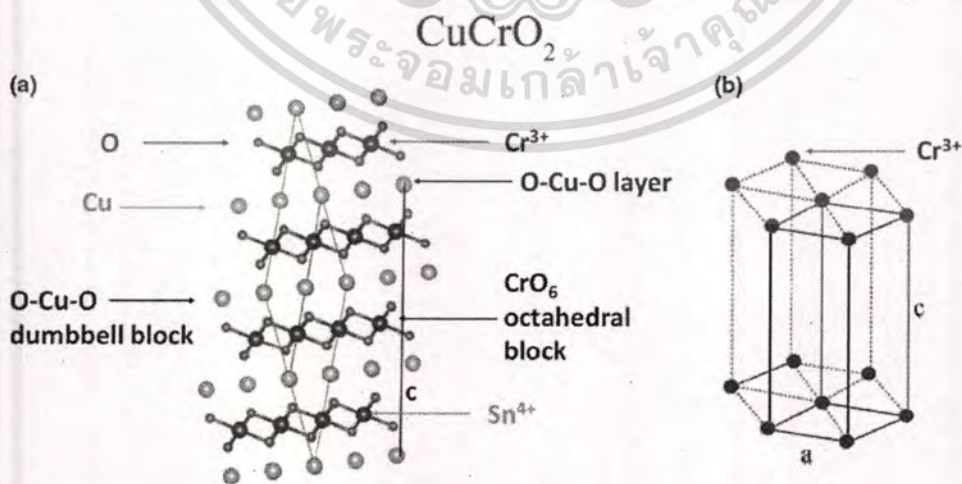


Fig. 1. (a) Structure of CuCrO_2 delafossite with stacking between Cu layers and CrO_6 octahedral blocks and Sn^{4+} ion substitution at Cr^{3+} site of CuCrSnO_2 , and (b) hexagonal structure in space group $R\bar{3}m$ of CuCrO_2 delafossite.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of *p*-Type Delafossite CuCrO₂

of 10° to 80°. The excess O was determined under air atmosphere using TGA with a PerkinElmer TGA7 instrument. XPS spectra were acquired on an AXIS Ultra DLD instrument with Al K_α radiation (150 W). The Seebeck coefficient and electrical resistivity were determined simultaneously on a bar-shaped sample using an ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoelectric measurement system under low-pressure He atmosphere. Optical absorption spectra were measured at room temperature using a UV-Vis-NIR spectrophotometer (UV-3101PC; Shimadzu).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization

The x-ray spectra of the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) specimens are shown in Fig. 2, along with the reference peak positions from powder diffraction file (PDF) 39-0247 for delafossite CuCrO₂. All the peaks observed for the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) correspond to the characteristic phases in reference PDF 39-0247 for hexagonal structure in space group *R* $\bar{3}m$ (Fig. 1a, b). This confirms that the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples formed delafossite CuCrO₂ phase with hexagonal structure in space group *R* $\bar{3}m$. The x-ray spectra of the CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01$) samples displayed no impurities, while the CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.03$) sample showed SnO₂ and CuCr₂O₄ as impurity phases, occurring due to the presence of residual SnCl₄ starting material, which decomposed and Sn reacted with oxygen to form SnO₂ phase during sintering. The CuCr₂O₄ impurity phase formed from excess oxygen during sintering, being characteristic of the classical solid-state reaction method, as discussed in previous work.²²

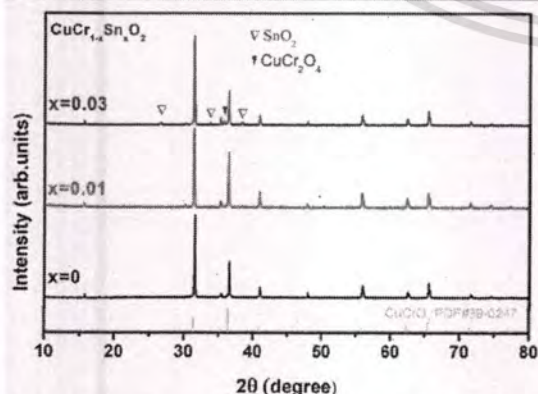


Fig. 2. XRD patterns of CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples, with data from PDF file 39-0247 for CuCrO₂ delafossite and impurity phases SnO₂ and CuCr₂O₄ spinel for CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.03$).

The lattice parameters of the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples are displayed in Fig. 3. The lattice parameters of the undoped CuCrO₂ sample were 2.9677 Å for the *a*-axis and 17.0032 Å for the *c*-axis. For CuCr_(1-x)Sn_xO₂ with $x = 0.01$ and 0.03, they were 2.9740 Å and 2.9744 Å for the *a*-axis and 17.0604 Å and 17.0693 Å for the *c*-axis, respectively, as shown in Fig. 1b. The *a*-axis and *c*-axis lattice constants of CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) increased from that of CuCrO₂ with increasing Sn content. This occurs because of the partial substitution of Sn with large atomic radius (1.36 Å) at a smaller Cr³⁺ site (0.615 Å), implying that the increase in the lattice constants of the CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) delafossite is related to the larger atomic radius of the substituted Sn. The very slight expansion along the *a*-axis of the sample from $x = 0.01$ to $x = 0.03$ is due to the limited Sn content for substitution in the CuCrO₂ structure above $x = 0.03$.

Figure 4 shows the TGA results for the weight loss during a heating and cooling cycle from 250 K to 1500 K for the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) powders. The weight loss in one cycle of heating and cooling was

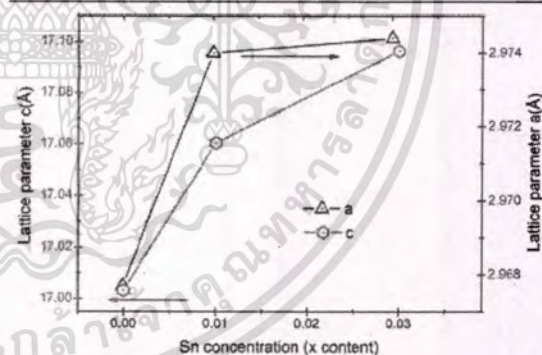


Fig. 3. Lattice parameters as functions of Sn concentration (x content) of CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples

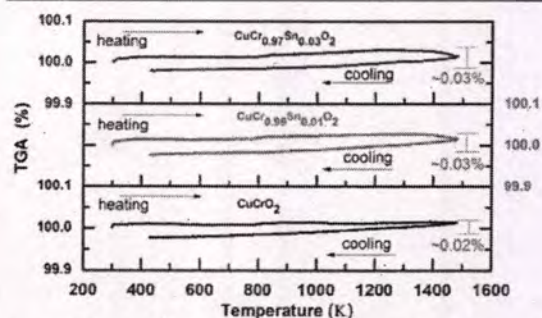


Fig. 4. TGA curves during heating and cooling cycle for CuCr_(1-x)Sn_xO₂ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

approximately 0.02% for the undoped CuCrO_2 , compared with 0.03% for the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The weight loss increased by approximately 0.01% with increasing Sn content. This implies that the CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structures are stable phases, as the change in the weight loss with increased temperature was small.

Figure 5 shows SEM analysis and EDS mapping of the undoped CuCrO_2 sample. Figure 5a shows an SEM image of the sintered undoped CuCrO_2 sample, revealing the hexagonal plate-like structure of CuCrO_2 delafossite as described by previous researchers.^{23,24} It contains a wide size distribution from 1 μm to 15 μm , and the thickness of the laminar plate-like structure was less than 10 μm . The largest hexagonal plate-like structure microcrystals correspond to the delafossite structure phase seen in Fig. 1b, while the small hillock-shaped crystals present on the surface of the plate-like structure are the CuCrO_2 spinel impurity. Figure 5b shows the EDS results, confirming the presence of Cu, Cr, and O atoms and indicating the formation of the CuCrO_2 phase structure. Figure 5c, d shows EDS mapping results for undoped CuCrO_2 powder, while Fig. 5e-g confirms a homogeneous distribution of Cu, Cr, and O atoms on the powder surface.

Figure 6 presents the binding energies for Cu, Cr, Sn, and O of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. XPS spectra were used to determine the oxidation state of the components of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples.

Figure 6a shows the XPS spectra for the Cu $2p_{3/2}$ and Cu $2p_{1/2}$ core levels of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The binding energy peaks for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples were located at 932.2 eV and 934.5 eV for the Cu $2p_{3/2}$ core level and at 952.1 eV for the Cu $2p_{1/2}$ core level. In literature,²⁵ the peak positions of the $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ and $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ ion states are reported to be 932.3 eV and 934.4 eV, respectively, while the $\text{Cu}^{1+} 2p_{1/2}$ and $\text{Cu}^{2+} 2p_{1/2}$ core levels lie at 952.2 eV and 954.2 eV, respectively. The results for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples show peak positions of the $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ and Cu $2p_{1/2}$ core levels centered at 932.2 eV and 952.1 eV, respectively, whereas the $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ core level was centered at 934.4 eV. These results confirm that the undoped CuCrO_2 exhibited a mixed state of $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions in the structure. Moreover, the peaks of the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples were related to those of the undoped CuCrO_2 , confirming that a mixed state of $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions was present in the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structure. The results indicate that the number of mixed-state $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) decreased with increasing Sn content. Mixed-state $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions of CuCrO_2 delafossite exhibit *p*-type conductivity dominated by hole carriers.

Figure 6b shows the binding energy peak positions of the Sn $3d_{5/2}$ and Sn $3d_{3/2}$ core levels for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$). The results show peaks located at 486.2 eV and 495 eV, respectively.

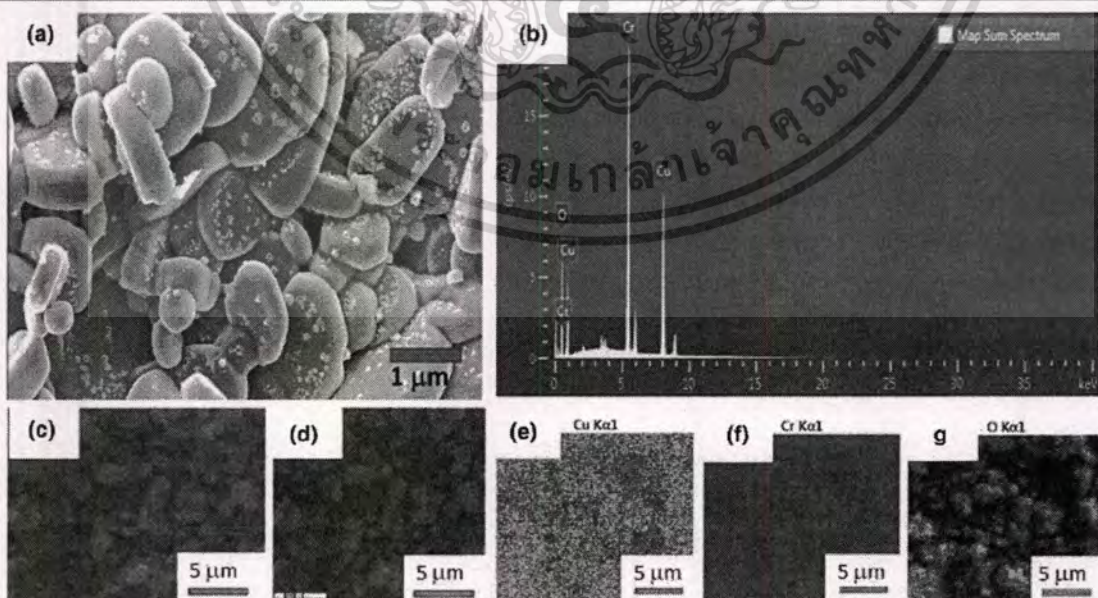


Fig. 5. (a) SEM image of sintered undoped CuCrO_2 powder, where the largest hexagonal plate-like microcrystals correspond to delafossite phase while the small hillock-shaped crystals present on the surface of the plate-like structure are attributed to small CuCrO_2 . (b) EDS results for CuCrO_2 . (c, d) EDS mapping of undoped CuCrO_2 powder (e-g) Homogeneous elemental distribution of Cu, Cr, and O atoms on powder surface.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of *p*-Type Delafossite CuCrO₂

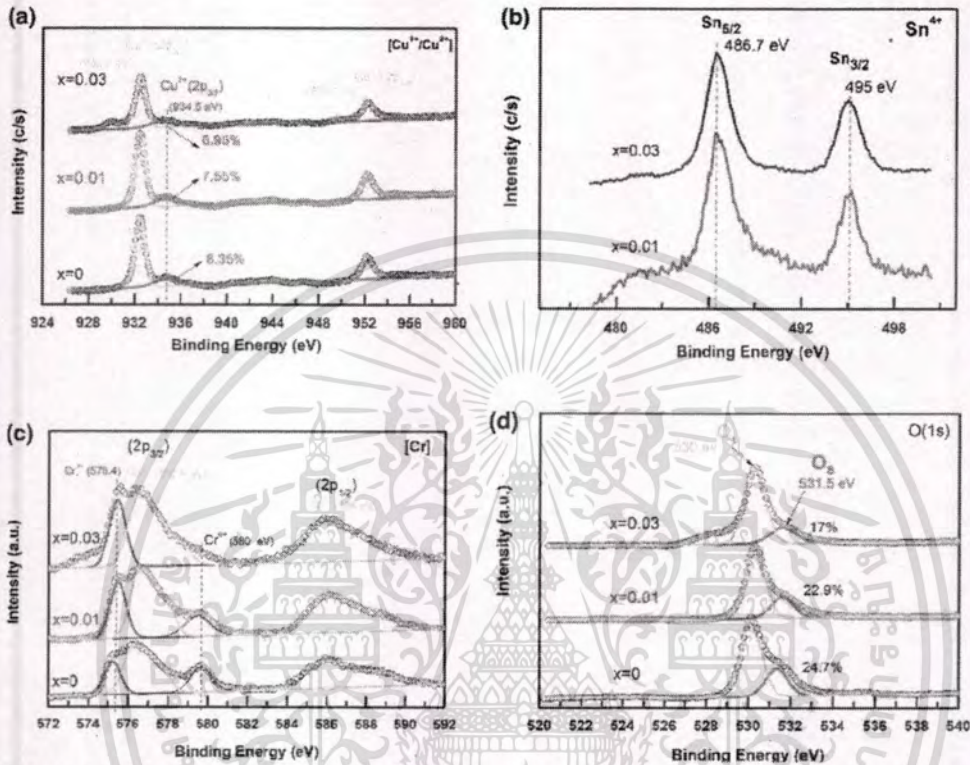


Fig. 6. XPS spectra for (a) Cu¹⁺ and Cu²⁺, (b) Sn⁴⁺, (c) Cr³⁺ and Cr²⁺, and (d) O in the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

In the report by Axnanda et al.,²⁶ the peak position of the Sn 3d_{5/2} core level was found to be 485.9 ± 0.1 eV for Sn²⁺ ions and 486.7 ± 0.1 eV for Sn⁴⁺ ions, with a binding energy difference of approximately 0.5 eV to 0.6 eV. This result confirms that CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) incorporated the Sn⁴⁺ state as a result of the Sn 3d_{5/2} peak being centered at 486.7 eV and the Sn 3d_{3/2} peak centered at 495.1 eV.

Figure 6c shows the XPS spectra for the Cr 2p_{3/2} and Cr 2p_{1/2} core levels of the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The results for the undoped CuCrO₂ sample show a double peak positioned at 575.4 eV and 576.5 eV for the 2p_{3/2} core level and a single peak positioned at 586 eV for the 2p_{1/2} core level, in good agreement with the reports of Yokobori et al.²⁷ and Zhou et al.⁷ The results for the undoped CuCrO₂ delafossite indicate a Cr³⁺ 3d³ ion state with minor Cr²⁺ ion state. Additionally, the fit curves for CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) show a peak position of 575.4 eV, which is characteristic of the Cr²⁺ ion state, according to literature.²⁸ These results reveal that the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples maintained a mixed-valence state of Cr³⁺/Cr²⁺ ions in their structure.

Figure 6d shows the XPS spectra of the O 1s core level of the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The results show peak for the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples centered at 530.1 eV and 531.5 eV. Literature²⁹ reports that lattice oxygen (O_L) appears at 530.23 eV and excess oxygen (O_E) at 531.69 eV. These results thus confirm that, in the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) specimens, O²⁺ ions formed in the matrix of the lattice structure and allowed insertion of extra O into the structure. The peak areas for excess O were 24.7%, 22.9%, and 17% for undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$), respectively, confirming that the amount of excess O decreased with increasing Sn content.

From the XPS results in Fig. 6a–d, the chemical formulas representing undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) can be written as [Cu¹⁺_zCu²⁺_{1-z}][Cr³⁺_{1-x}Cr²⁺_x]O_{2+z} and [Cu¹⁺_zCu²⁺_{1-z}][Cr³⁺_{1-x-2z}Cr²⁺_{x+2z}Sn⁴⁺_z]O_{2+z}, respectively, where y is the content of Cu²⁺ ions, x is the content of Cr²⁺ or Sn⁴⁺ ions, and z is the content of excess oxygen. This indicates the presence of mixed-valence Cu¹⁺/Cu²⁺ oxidation states in the Cu layer resulting from a small excess of oxygen, and a mixed-valence Cr³⁺/Cr²⁺ oxidation

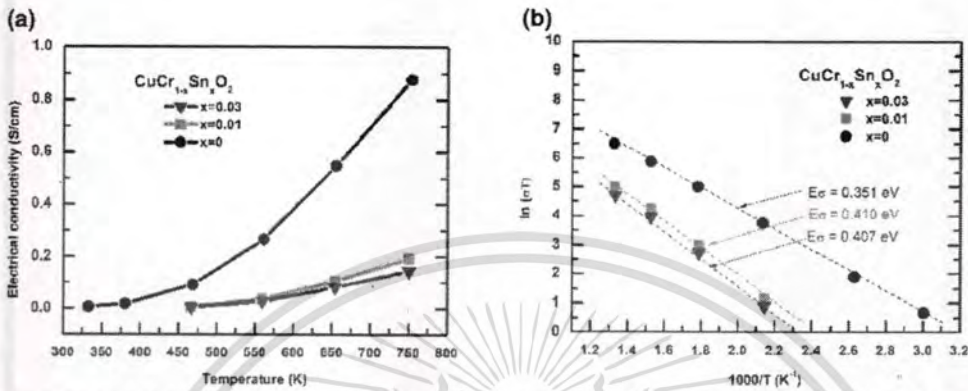


Fig. 7. (a) Electrical conductivity as function of temperature and (b) log of electrical conductivity as function of inverse temperature for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

state in the CrO_6 octahedral block arising from Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites.

Thermoelectric Properties

Figure 7a shows the electrical conductivity (σ) as a function of temperature for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The σ results for the undoped CuCrO_2 ranged from 0.01 S/cm to 0.85 S/cm with temperature from 3250 K to 750 K. The σ values of the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples were lower than that of the undoped CuCrO_2 . This result may arise from a small degree of polaron transport resulting from the Sn^{4+} charge carriers. Electrical conduction via transport of small polarons (as deeply trapped electrons) is a conduction mechanism based on charges having insufficient thermal energy to jump from a deep potential, using a multiphonon process for transport,³⁰ which can be expressed as

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where E_σ denotes the activation energy for electrical conductivity, k_B is Boltzmann's constant, A is a constant, and T denotes the temperature. The E_σ value was thus obtained from the slope of a plot of the logarithm of σT versus the reciprocal of temperature. Small polaron behavior is indicated by the linearity of such a relationship. Figure 7b shows a plot of the logarithm of σT versus $1/T$ for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The results show a linear fit of the data for undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$), verifying the small polaron mechanism in these materials.

The total charge transport, σ , for undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) can be written as

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{CrO}_6} = e n_{\text{Cu}} \mu_{\text{Cu}} + e n_{\text{CrO}_6} \mu_{\text{CrO}_6} \\ &= e [\text{Cu}^{2+}] \mu_{\text{Cu}} - e [\text{Sn}^{4+}] \mu_{\text{CrO}_6}, \end{aligned} \quad (2)$$

where σ_{Cu} is the electrical conductivity of the Cu layer and σ_{CrO_6} is the electrical conductivity of the CrO_6 octahedral blocks. The σ value was thus separated into two parts, representing the influence of Cu^{2+} and Sn^{4+} ions. In Fig. 7, the σ values for the undoped CuCrO_2 are controlled by the Cu^{2+} carriers in the Cu layers, as shown by the first term in Eq. 2, while the σ values for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) are controlled by the Cu^{2+} ions in the Cu layers and the Sn^{4+} ions in the octahedral blocks, represented by both terms in Eq. 2. The XPS results in Fig. 6 show that the level of Cu^{2+} cations decreased while the Sn^{4+} cations increased, with increasing Sn content. This implies that the σ values of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ were strongly affected by the Cu^{2+} ions, but weakly affected by the Sn^{4+} ions. The Cu layers play a major role in the control of the electrical conduction in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) delafossite.

From the XPS results, it is clear that the Cu^{2+} ions were produced by excess oxygen insertion into the Cu layer. The Cu^{2+} conduction mechanism was via polarons (hopping conduction),³⁰ which is easier than Sn^{4+} hopping in the octahedral block, resulting in the reduction of Cu^{2+} with increasing Sn content. From these results, it can be concluded that the Sn^{4+} -doped Cr^{3+} sites of CuCrO_2 delafossite were affected, decreasing its electrical conductivity.

Figure 8a shows the Seebeck coefficient (S) as a function of temperature for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The S values of all the samples had positive sign throughout the studied temperature range, suggesting that they are p -type conductor materials (hole carriers). The value of S decreased with increasing temperature, showing the behavior of a semiconductor material. The S value of the undoped CuCrO_2 was 950 $\mu\text{V/K}$ at 300 K and 625 $\mu\text{V/K}$ at 750 K. The S values for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01$ were greater than the S values of the CuCrO_2 sample, while the S values for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.03$ were less

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of p-Type Delafossite CuCrO₂

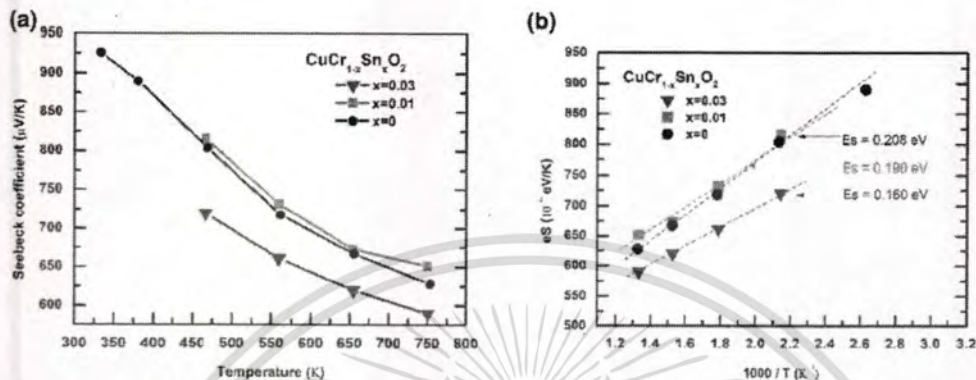


Fig. 8. (a) Seebeck coefficient as function of inverse temperature and (b) product of electronic charge and Seebeck coefficient as function of inverse temperature for CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

than that of the CuCrO₂ sample. The reasons for the above results are described below.

An expression for S can be written as follows:

$$S = \frac{S_{Cu}\sigma_{Cu} + S_{CrO_6}\sigma_{CrO_6}}{\sigma} \quad (3)$$

where S_{Cu} and S_{CrO_6} are the Seebeck coefficient affected by the Cu layers and by the octahedral CrO₆ blocks, respectively. For small polaron transport, the relationship for S_{Cu} is given by the Heikes formula⁵:

$$S_{Cu} = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{p_{Cu}}{1 - p_{Cu}} \right) = \frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{[Cu^{2+}]/[Cu]}{1 - [Cu^{2+}]/[Cu]} \right) \\ = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{1+}]} \right) \quad (4)$$

where p_{Cu} is the ratio of the number of hole carriers [Cu²⁺] to the available sites in the Cu layer [Cu]. Equation (4) implies that S_{Cu} decreases with increasing Cu²⁺ levels (hole carriers). In Fig. 6a, the [Cu²⁺]/[Cu] ratio is 22.5%, 21.29%, and 19.52% for CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$), respectively. This reveals that the S_{Cu} value decreased with increasing Sn content.

For the CrO₆ octahedral blocks, the S_{CrO_6} relationship adheres to the extended Heikes formula³¹:

$$S_{CrO_6} = +\frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{g^{3+} p_{Cr}}{g^{2+} (1 - p_{Cr})} \right) \\ = +\frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{g^{3+} [Cr^{3+}]/[Cr]}{g^{2+} (1 - [Cr^{2+}]/[Cr])} \right) \\ = +\frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{g^{3+} [Cr^{2+}]}{g^{2+} [Cr^{3+}]} \right), \quad (5)$$

where g^{3+} and g^{2+} represent the product of the spin and orbital degeneracy of the Cr³⁺ and Cr²⁺ states, respectively, and p_{Cr} is the ratio of the number of

carriers [Cr²⁺] to the available sites in the CrO₆ octahedral block [Cr]. The g^{n+} values can be obtained as $g^{n+} = [\Gamma_{orbital} \Gamma_{spin}]^{n+}$, where Γ_{spin} and $\Gamma_{orbital}$ represent the spin degeneracy ($\Gamma_{spin} = 2S_{spin} + 1$) and orbital degeneracy ($\Gamma_{orbital} = 2L_{orbital} + 1$), respectively. S_{spin} is the total spin, which denotes the summation of the spin quantum number (s), and $L_{orbital}$ is the total orbital, which is the summation of the orbital quantum numbers (l). From the chemical formula [Cu_{1-x}Cu_x]²⁺[Cr_{1-2x}Cr_xSn_x]⁴⁺O₂, Γ_{spin} is 4 (with $S_{spin} = 3/2$) for the Cr³⁺(3d³) state and 5 (with $S_{spin} = 2$) for the Cr²⁺(3d⁴) state.

From literature,³² the electrons of CuCrO₂ occupy a high-spin state, indicating that $\Gamma_{orbital}$ was 1 for the Cr³⁺(3d³) state and 2 for the Cr²⁺(3d⁴) state. Consequently, g^{3+} is obtained as 9 for the 3d³(3d³) state and g^{4+} as 10 for the Cr⁴⁺(3d²) state.

The total S_{CrO_6} relationship can then be expressed as

$$S_{CrO_6} = +\frac{k_B}{|e|} \left(\ln \frac{9}{10} + \ln \frac{[Cr^{2+}]}{[Cr^{3+}]} \right) \quad (6)$$

This equation is only valid when there is a mixed-valence state of Cr³⁺/Cr²⁺ ions in the octahedral block. In Fig. 6c, the results show the presence of mixed Cr³⁺/Cr²⁺ states only for the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples. However, the mixed Cr³⁺/Cr²⁺ state for the undoped CuCrO₂ sample shows only a small ratio of these ions. This implies that Eq. 6 is valid for the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples but cannot be used to describe the undoped CuCrO₂ sample. Additionally, Eq. 6 can be simplified so that the first term is controlled by the $+\frac{k_B}{|e|} \ln \frac{9}{10}$ value while the second term decreases with increasing number of Sn⁴⁺ ions.

From Eq. 3, S is a combination of two terms: (1) the S_{Cu} fraction, which is affected by the combination of Cu¹⁺/Cu²⁺ in the Cu layer and σ and (2) the S_{CrO_6} fraction, which is affected by the Cr³⁺/Cr²⁺ ions

in the octahedral block and σ . In Fig. 8, the S value of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01$ is only slightly decreased, while the S value of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.03$ increases slightly compared with the S value of undoped CuCrO_2 . This reveals that the $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ion ratio in the Cu layer weakly controls the S value, exhibiting a decrease of the $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ratio with increasing Sn^{4+} content, as seen in Fig. 6a. Moreover, the results in Fig. 8 reveal that S is strongly controlled by the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ ion ratio in the CrO_6 octahedral block. The minimal decrease in the S value for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01$ results from the value of the second term of S_{CrO_6} , due to the Sn^{4+} content, while the slight increase in the S value for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.03$ results from the remaining SnO_2 impurity. This suggests that the S value of the undoped CuCrO_2 delafossite was primarily controlled by the CrO_6 octahedra and was decreased by Sn doping into the CrO_6 octahedra.

Electronic Properties

The linear curves in Fig. 7a indicate that the charge transport of undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) was dominated by the polaronic mechanism.³⁰ From Mott's theory, the S in polaronic transport is given by

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_s}{k_B T} + B \right) \quad (7)$$

where E_s denotes the thermopower activation energy and B is a material-dependent constant. The E_s value can be obtained from the slope of the S versus $1/T$ plot. The large difference between the activation energies for electrical conductivity (E_c) and thermopower (E_s) as $E_c > E_s$ is due to the polaronic charge carriers. By Mott's theory of conduction in a polaronic system, E_c is determined by the relationship

$$E_c = W_H + \frac{1}{2} W_D \quad (8)$$

where W_H denotes the polaron hopping energy and W_D is the disorder energy. W_H is obtained as the difference between the activation energies, E_c and E_s , as ($W_H = E_c - E_s$). The E_c and E_s values of undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) were obtained by plotting the logarithm of σT versus the reciprocal of temperature, as shown in Fig. 7b, and S versus the reciprocal of temperature, as shown in Fig. 8b. The E_c values were 0.313 eV, 0.410 eV, and 0.407 eV while the E_s values were 0.205 eV, 0.208 eV, and 0.160 eV, for undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01, 0.03$, respectively. Thus, W_H was 0.108 eV, 0.202 eV, and 0.147 eV for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01, 0.03$, respectively. This suggests that W_H increased with the Sn content, implying that the Sn-doped Cr^{3+} site of

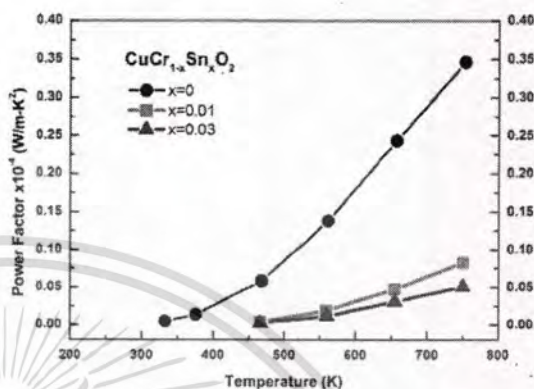


Fig. 9. Power factor as function of inverse temperature for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

CuCrO_2 weakly supported the energy for transport via carrier hopping.

Figure 9 shows the power factor as a function of temperature for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The power factor is a thermoelectric property obtained as $S^2\sigma$, indicating the conversion of energy. The results show that the power factor of the undoped CuCrO_2 was larger than that of the Sn-doped CuCrO_2 samples. This implies that Sn^{4+} substitution at the Cr^{3+} site does not effectively enhance the thermoelectric properties of CuCrO_2 delafossite.

Figure 10a shows the absorption coefficient (α) of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The α spectra were recorded at room temperature. The results show that the highest peak absorption for all samples was found at 250 nm, while the lowest absorption for all samples occurred in the 2500 nm (near-IR) region. Thus, such materials could be used in applications requiring IR transparency, such as IR windows.

The direct optical gap of the materials can be written as^{21,33}

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g) \quad (9)$$

where E_g is the optical gap, $h\nu$ is the photon energy, and K is a constant that does not depend on h . E_g was taken as the value of the intercept with the photon energy axis.

Figure 10b shows the direct optical gap (E_g) of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. These results show that E_g was 3.56 eV for the undoped CuCrO_2 but 3.76 eV for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$). This implies that Sn^{4+} substitution for Cr^{3+} in CuCrO_2 effectively widened the direct energy gap. Such an increase in the direct energy gap is characteristic of optical materials, being similar to findings for Co-doped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ delafossite materials.^{34,35} The shift of the conduction band of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ is caused by exchange and correlation among the electrons.

Impact of Sn^{4+} Substitution at Cr^{3+} Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of p -Type Delafossite CuCrO_2

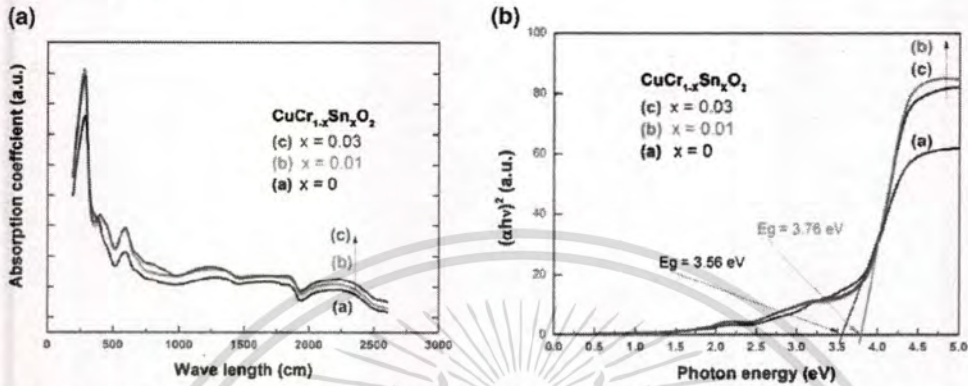


Fig. 10. (a) Absorption coefficient and (b) direct energy gap of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

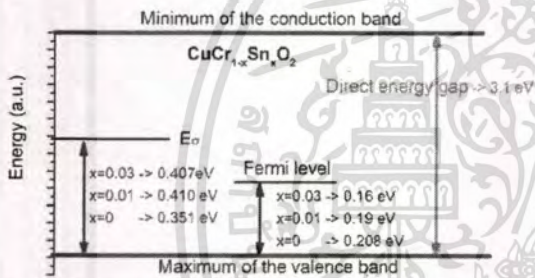


Fig. 11. Energy level diagram for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) samples showing the obtained E_g , E_C , and E_F values.

The interaction between electrons and impurities distorts the band and changes the band tailing. The result of Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ is similar to that of Ti^{4+} substitution at Cr^{3+} sites of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ delafossite.³⁵ This results in a significant decrease in the Seebeck coefficient due to the decreased conduction of hole charge carriers. According to Ref. 35, optical excitation can take place from $\text{Cu } 3d + \text{O } 2p$ to $\text{Cu } 3dz^2 + 4s$ for the absorption energy, as an indication of Cu-O hybridization. Meanwhile, the occupied t_{2g} and empty e_g bands of $\text{Cr } 3p$ do not support the valence-band maximum and conduction-band minimum. Also, the change in E_g resulting from Sn^{4+} substitution in $\text{Cr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ is affected by the change in the $\text{Cu}^{1+}\text{-O}^{2-}$ hybridization. This indicates that one impact of substitution of Cr^{3+} with Sn^{4+} was redistribution of the valence of the cations. Sn caused hybridization between Cr^{3+} and Cu^{1+} with O^{2-} . Thus, the gap in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ was tuned by changing the $\text{Cu}^{1+}\text{-O}^{2-}$ hybridization, as shown in Fig. 10b. Additionally, these results reveal that the E_g of all the samples was greater than 3.1 eV, indicating that they are optically conducting materials.

Figure 11 shows the obtained values of E_g , E_C , and E_F on an energy level diagram for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.03$). The obtained

results illustrate that the Fermi level remained above the upper band edge but decreased with increasing Sn^{4+} content. Simultaneously, the E_g (> 3.1 eV) and E_C values increased with increasing Sn content. This implies that substitution of Sn^{4+} for Cr^{3+} in CuCrO_2 caused an increase in the optical gap, enhancing the optical properties along with the electrical conduction. This was activated by thermal energy due to the increased value of the lattice constant.

The CuCrO_2 compound displays p -type (hole) conductivity dominated by d -orbital holes in Cu^+ ($3d_9 4s_1$) with electric charge compensation of Cu^{2+} ($3d_9$).³⁶ This structure is dominated by majority hole carriers with an E_g value of 3.56 eV. On Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites in the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structure, small amounts of free electron carriers are supplied to the CuCrO_2 structure, as indicated by the negative value of the Seebeck coefficient. The reduced positive value of the Seebeck coefficient leads to a reduced Seebeck value for the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ samples, as seen in Fig. 8a. However, the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ compound retains its majority hole carriers, as indicated by the p -type Seebeck coefficient for the electrically conducting material. The p -type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ was impacted by Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites, causing a reduced Seebeck value and increased optical energy gap. The chemical formula of this compound can be written as $\text{Cu}[\text{Cr}^{3+}]_{1-2x}[\text{Cr}^{2+}]_x[\text{Sn}^{4+}]_x\text{O}_2$. This formula reveals that Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites produced free electrons, resulting in a reduced Seebeck value due to the hole carriers in the p -type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ samples. The free electron carriers recombine with hole carriers, thereby reducing the electrical conductivity of the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ samples, as seen in Fig. 7a. In summary, the reduced electrical conductivity and Seebeck values of the p -type $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ samples was caused by the presence of free electron carriers resulting from Sn^{4+} substitution in the structure of the material.

CONCLUSIONS

The thermoelectric and electronic properties of *p*-type conducting oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples with Sn^{4+} substituted at Cr^{3+} sites of CuCrO_2 delafossite synthesized by solid-state reaction were investigated. Their crystal structure and elemental composition were characterized by XRD analysis, TGA, and XPS. Their thermoelectric, optical, and electronic properties were investigated by considering the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and optical absorption values. XRD analysis confirmed the delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structure, while XPS confirmed the Cu, Cr, O, and Sn constituents with mixed states of $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Cr}^{3+}/\text{Sn}^{4+}$ in the structure caused by Sn^{4+} substitution at the Cr^{3+} sites of CuCrO_2 delafossite. The Seebeck values confirmed that the compounds were *p*-type conductive oxides, showing an increase with small changes in the Sn content, while the electrical results verified conduction by the small polaron mechanism. The experimental results verified that the electrical transport was affected by the mixed-state $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions in the Cu layers while the Seebeck transport was strongly controlled by the fraction of mixed $\text{Cr}^{3+}/\text{Sn}^{4+}$ ions in the CrO_6 octahedral block. The direct optical gap increased with the Sn content and displayed the characteristics of conductive oxide materials. These results suggest that such Sn^{4+} substitution at the Cr^{3+} site of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) delafossite compounds impacts the thermoelectric and electronic properties, resulting in *p*-type optical conduction and thermoelectric properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KREF145906).

REFERENCES

- H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature* 389, 939 (1997).
- C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee, and V. Amornkithamrungs, *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 437 (2015).
- S. Nandy, A.N. Banerjee, E. Fortunato, and R. Martin, *Rev. Adv. Sci. Eng.* 2, 1 (2013).
- E. Mugnier, A. Barnabe, and P. Tailhades, *Solid State Ionics* 177, 607 (2006).
- C. Ruttanapun, W. Kosalwat, C. Rudradawong, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, and A. Wichainchai, *Energy Proc.* 56, 65 (2014).
- R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, and J. Tate, *J. Appl. Phys.* 89, 12 (2001).
- S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, and X. Zhu, *J. Cryst. Growth* 310, 5375 (2008).
- S. Power and D. Xiong, *J. Phys. Chem. C* 118, 16375 (2014).
- M. Frontzek and G. Ehles, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 016004 (2012).
- Y. Ma, *Catal. Lett.* 144, 1487 (2014).
- S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Yao, G. Meng, and T. Wang, *Sens. Actuators B Chem.* 143, 119 (2009).
- E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinell, S. Hébert, R. Frésard, and A. Maignan, *Solid State Commun.* 151, 1798 (2011).
- D. Li, X. Fang, W. Dong, Z. Deng, R. Tao, S. Zhou, J. Wang, T. Wang, Y. Zhao, and X. Zhu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 055009 (2009).
- H. Hua, Z. Changfei, and L. Wei, *Chin. J. Chem. Phys.* 17, 161 (2004).
- T. Elkhouni, M. Amami, P. Strobel, and A. Ben Salah, *World J. Condens. Matter Phys.* 3, 1 (2013).
- A.C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* 104, 023712 (2008).
- K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 59 (2008).
- M. Lalanne, P. Demont, and A. Barnabe, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44, 18541 (2011).
- T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Kishimoto, K. Uto, T. Onoe, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, and S. Miyasaka, *J. Phys. Conf. Ser.* 150, 042157 (2009).
- F. Jlaiei, M. Amami, P. Strobel, and A.B. Salah, *Cent. Eur. J. Chem.* 9, 953 (2011).
- C. Ruttanapun *J. Appl. Phys.* 114, 113108 (2013).
- C. Rudradawong and C. Ruttanapun, *Phys. B Phys. Condens. Matter* 526, 21 (2017).
- A. Maignan, C. Martin, R. Frésard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hébert, M. Poienar, and D. Pelloquin, *Solid State Commun.* 149, 962 (2009).
- S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, and X. Zhu, *J. Cryst. Growth* 310, 5375 (2008).
- T.K. Le, *J. Solid State Chem.* 184, 2387 (2011).
- S. Axnanda, W. Zhou, and M.G. White, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10207 (2012).
- T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, and T. Saitoh, *J. Phys. Rev. B* 87, 195124 (2013).
- B. Zhang, Q. Zhao, A. Chang, Y. Li, Y. Liu, and Y. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 104, 102109 (2014).
- M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, and H. Takei, *Phys. B Condens. Matter* 245, 157 (1998).
- D. Salazar, D. Arias, O.J. Dura, and M.A. Lopez de la Torre, *J. Alloys Compd.* 583, 141 (2014).
- W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* 62, 6869 (2000).
- D.C. Ling, C.W. Chiang, Y.F. Wang, Y.J. Lee, and P.H. Yeh, *J. Appl. Phys.* 109, 07D908 (2011).
- S.H. Lim, S. Desu, and A.C. Rastogi, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2047 (2008).
- A. Bera, K. Deb, K. Sarkar, and B. Saha, *AIP Conf. Proc.* 1832, 120010 (2017).
- M.K. Majeed, P.A. Bhoje, U.P. Deshpande, and A.K. Nigam, *J. Appl. Phys.* 122, 225111 (2017).
- C. Ruttanapun, *J. Solid State Chem.* 215, 43 (2014).

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญญาเลขที่ KREF145906

โครงการ การประดิษฐ์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ โครงสร้างนาโนเตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

Fabrication and thermoelectric properties of nanostructure $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ prepared by hydrothermal method

รายงานสรุปการเงินในรอบ 24 เดือน

นักวิจัยผู้รับทุน ดร.ศักดิ์วิบูลย์ จันทราษี

นักวิจัยที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ 1 พฤศจิกายน 2559 ถึง 31 ตุลาคม 2561

สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่ายจากรายงานครั้งก่อน	ค่าใช้จ่ายงวดปัจจุบัน	รวมค่าใช้จ่ายสะสมถึงปัจจุบัน	คงเหลือ (หรือเกิน)
เงินเดือนนักวิจัย	756,000.00	741,000.00	741,000.00	741,000.00	15,061.62
เงินสนับสนุนงานวิจัย	200,000.00	200,000.00	200,000.00	200,000.00	-
รวม	956,000.00	941,000.00	941,000.00	941,000.00	15,061.62

จำนวนเงินที่ได้รับและจำนวนเงินที่ใช้จ่าย

งวดเงินที่ได้รับ	จำนวนเงินที่ได้รับ(บาท)	เมื่อ (ระบุวัน เดือน ปี)
งวดที่ 1	463,000.00	15 กุมภาพันธ์ 2560
งวดที่ 2	463,000.00	22 มกราคม 2561
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 1	163.43	25 ธันวาคม 2560
ดอกเบี้ย ครั้งที่ 2	243.76	25 มิถุนายน 2561
รวม	956,398.19	①

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งวดที่	จำนวนเงินที่ใช้จ่าย (บาท)	เมื่อ (ระบุนวัน เดือน ปี)
งวดที่ 1	462,000.00	9 พฤศจิกายน 2560
งวดที่ 2	479,336.57	16 สิงหาคม 2561
รวม	941,336.57	②

จำนวนเงินคงเหลือ ① - ② = 15,061.62 บาท

ลงนาม..... ลงนาม..... ลงนาม.....

(นายศักดิ์วิบูลย์ จันทราชี)

(นายเชษฐา รัตนพันธ์)

(นายศักดิ์วิบูลย์ จันทราชี)

นักวิจัยผู้รับทุน

นักวิจัยที่ปรึกษา

เจ้าหน้าที่การเงินโครงการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก
ประวัตินักวิจัยหลังปริญญาเอก

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย) ดร.ศักดิ์วิบูลย์ จันทรารักษ์

ชื่อ-สกุล(ภาษาอังกฤษ) Dr. Sakwiboon Jantrasee

เกิดวันที่ 7 เดือน มิถุนายน พ. ศ. 2521

การศึกษา

- Ph.D. (Materials Science and Nanotechnology), Science, Khon Kaen University, Thailand
Topic: Calculation, Hydrothermal synthesis and Thermoelectric properties of M-doped ZnO (M= Al, Ga and Co). (2015)
- Master of Education (Science Education), Khon Kaen University, Thailand. (2007)
- Bachelor of Science (Physics), Khon Kaen University, Thailand. (2002)

สาขาวิจัยที่เชี่ยวชาญ

Oxide Thermoelectric Materials; Hydrothermal Synthesis; DFT Calculation

ทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ชื่อโครงการ	แหล่งทุน	งบประมาณรวม	ปีที่ได้-สิ้นสุด	ตำแหน่ง	จำนวนนักวิจัย
ทุนมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ	มหาวิทยาลัยขอนแก่น	๑,๐๐๐,๐๐๐	๒๕๕๓-๒๕๕๖	ผู้ร่วมวิจัย	๒
ทุน Assistantship ดุษฎีบัณฑิต	ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์	๕๐,๐๐๐	๒๕๕๗	ผู้ร่วมวิจัย	๒
โครงการแลกเปลี่ยนนักศึกษาไทยและอาเซียน	สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา	๑๒๐,๐๐๐	๒๕๕๗	ผู้ร่วมวิจัย	๑

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงาน (งานวิจัย/งานสร้างสรรค์/การจดสิทธิบัตร)

Paper publications

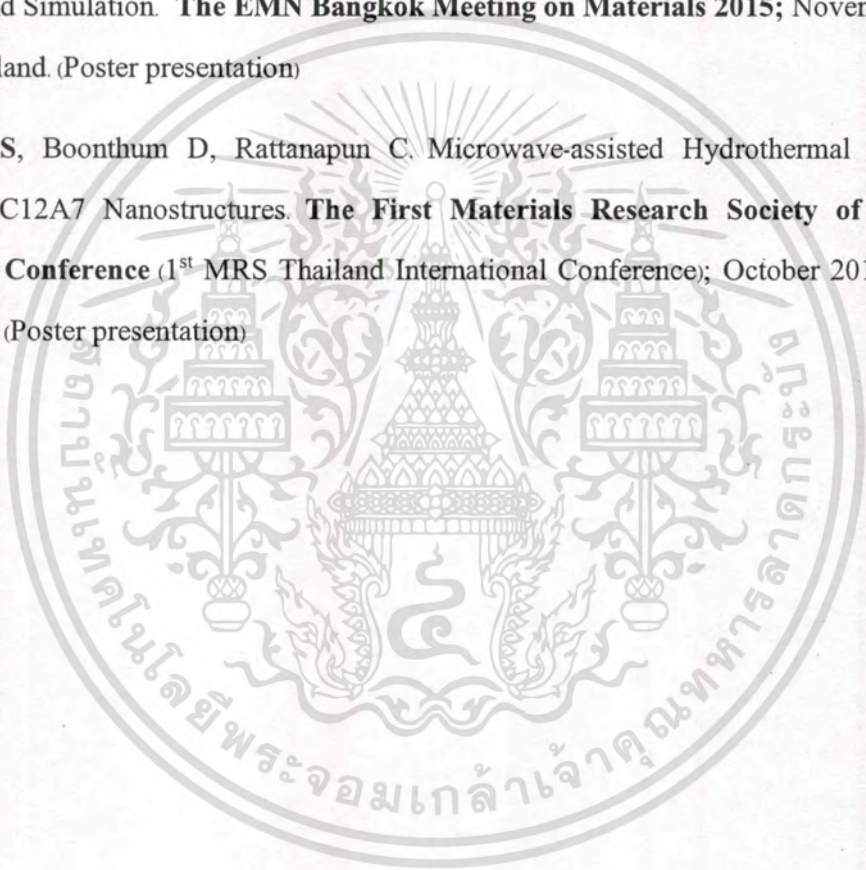
1. **Jantrasee S, Pinitsoontorn S, Moontragoon P. First-principles study of the electronic structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO.** *Journal of Electronic Materials*. 2013; 43(6), 1689-1696. Impact Factor (2013): 1.64 (Quatile 2)
2. **Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S. Optical and magnetic properties of doped ZnO: Experiment and Simulation.** *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*. 2016; 18(11-12), 1033-1039. Impact Factor: 0.204 (Quartile 3)
3. **Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S. Thermoelectric properties of Al-doped ZnO: Experiment and Simulation.** *Journal of semiconductors*. 2016; 37(9), 092002(1-8). Impact Factor: 0.62 (Quatile 2)
4. **Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S, Ruttanapun C. Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results.** *Materials Research Express*. 2019; 6(4), <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aafc39> Impact Factor: 1.15 (Quatile 1)

Presentations

1. **Jantrasee S, Pinitsoontorn S.** Optical properties of Al-doped ZnO synthesized by a hydrothermal method. **NanoThailand 2012**; April 2012, Khon Kaen, Thailand. (Poster presentation)
2. **Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S.** First-principles study of the electronic structure and thermoelectric properties of ZnO. **Siam Physics Congress 2013 (SPC2013)**; February 2013; Chiang Mai, Thailand. (Poster presentation)
3. **Jantrasee S, Pinitsoontorn S, Moontragoon P.** First-principles study of the electronic structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO. **The 32nd International Conference on Thermoelectrics**; June 2013, Kobe, Japan. (Poster presentation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. **Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S.** Optical and magnetic properties of doped ZnO: Experiment and Simulation. **The conference SMS Bangkok; August 2014, Bangkok, Thailand.** (Poster presentation)
5. **Jantrasee S, Moontragoon P, Pinitsoontorn S.** Thermoelectric properties of Al-doped ZnO: Experiment and Simulation. **The EMN Bangkok Meeting on Materials 2015; November 2015, Bangkok Thailand.** (Poster presentation)
6. **Jantrasee S, Boonthum D, Rattanapun C.** Microwave-assisted Hydrothermal Technique Synthesis of C12A7 Nanostructures. **The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference); October 2017, Chiang Mai, Thailand.** (Poster presentation)



ประวัตินักวิจัยที่ปรึกษา

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย)...รองศาสตราจารย์ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

ชื่อ-สกุล (ภาษาอังกฤษ)...Assoc. Prof. Dr. Chesta Ruttanapun

สถานที่ทำงาน ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง

จังหวัด กรุงเทพฯ รหัสไปรษณีย์ ๑๐๕๒๐

โทรศัพท์ ๐๒-๓๒๙-๔๔๐๐๐ ถึง ๔๔๑๑ ต่อ ๖๒๓๔ โทรสาร ๐๒-๓๒๙-๔๔๑๒

มือถือ ๐๘-๑๕๑๐-๔๙๖๕ E-mail krchesta@kmitl.ac.th, chesta.ruttanapun@gmail.com

ที่อยู่ (ที่บ้าน/สามารถติดต่อได้สะดวก) ๒๕/๗๐ หมู่ ๓ แขวง ทวีวัฒนา เขต ทวีวัฒนา

จังหวัด กรุงเทพฯ รหัสไปรษณีย์ ๑๐๑๗๐ โทรศัพท์ ๐๘-๑๕๑๐-๔๙๖๕

โทรสาร - e-mail krchesta@kmitl.ac.th

ประสบการณ์วิจัย

..... ๒๕๔๒-๒๕๔๖ ผู้ช่วยนักวิจัย โครงการคอมพิวเตอร์จำลองแบบเซลล์แสงแดดคลัสเตอร์ขนาด 2 มิติ ทุนสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (สกว.) หนึ่งในชุดโครงการพัฒนาเซลล์แสงแดดไทยสู่ความเป็นเลิศ โดย ผศ. บำรุง สมสวัสดิ์ เป็นหัวหน้าโครงการ ปฏิบัติงาน ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

..... ๒๕๔๖-๒๕๕๕ ผู้ช่วยนักวิจัย ห้องปฏิบัติการวิจัยการจำลองขนาดใหญ่ Large Scale Simulation Lab (LSR) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ(สวทช.)

๑. ประวัติการศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

การจดสิทธิบัตร

ได้ยื่นขอสิทธิบัตร 1 เรื่อง

- [1] “คอนกรีตบล็อกชนิดทนความร้อนที่มีแท่งผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน” เลขที่คำขอ 1601000523
- [2] “ต้นแบบเครื่องผลิต ริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ต้นทุนต่ำสำหรับอุตสาหกรรม”, เลขที่คำขอ 1901005282

สิ่งประดิษฐ์

- [1] คอนกรีตบล็อกชนิดทนความร้อนที่มีแท่งผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน
- [2] ต้นแบบเครื่องผลิต ริดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ต้นทุนต่ำสำหรับอุตสาหกรรม
- [3] ต้นแบบเครื่องพิมพ์ 3 มิติ เชิงอุตสาหกรรมสำหรับขึ้นรูป วัสดุกราฟีนออกไซด์ผสมพอลิเมอร์เพื่อเป็นวัสดุที่แข็งแรงเชิงกลสูง

รางวัล

- [1] รางวัลผลงานประดิษฐ์คิดค้น ประจำปี 2563 ระดับดี จากสภากิจแห่งชาติ (วช.) ในผลงานสิ่งประดิษฐ์ “ต้นแบบเครื่องพิมพ์ 3 มิติ เชิงอุตสาหกรรมสำหรับขึ้นรูป วัสดุกราฟีนออกไซด์ผสมพอลิเมอร์เพื่อเป็นวัสดุที่แข็งแรงเชิงกลสูง”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[2] ได้รับ รางวัลผลงานประดิษฐ์คิดค้น ประจำปี 2562 ระดับดี จากสภาวิจัยแห่งชาติ (วช.) ในผลงาน สิ่งประดิษฐ์ "ต้นแบบเครื่องผลิต วัสดุกราฟีนออกไซด์ ต้นทุนต่ำสำหรับอุตสาหกรรม"

โดยพลอากาศเอกประจิน จั่นตอง รองนายกรัฐมนตรี และประธานสภาวิจัยแห่งชาติ เป็นผู้มอบรางวัล ในงาน วันนักประดิษฐ์ ประจำปี 2562 จัดโดยสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) เมื่อวันที่ 2 กุมภาพันธ์ 2562 ณ Event Hall 102-103 ศูนย์นิทรรศการและการประชุมไบเทค บางนา กรุงเทพฯ

[3] ได้รับ รางวัลนักคิดสิ่งประดิษฐ์รุ่นใหม่ ประจำปี 2562 รางวัลเหรียญเงิน ระดับอุดมศึกษา กลุ่มสิ่งแวดล้อม และพลังงาน จากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ในงานวันนักประดิษฐ์ ประจำปี 2562 จากผลงาน "ต้นแบบคอนกรีตบล็อกทนร้อนผลิตไฟฟ้าได้โดยตรงจากความร้อน"

[4] ได้รับรางวัล บุคลากรดีเด่น คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประจำปี 2560 กลุ่มสายวิชาการ ด้านอาจารย์ดีเด่นด้านการวิจัย กลุ่มรุ่นใหม่, จาก คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร

[5] ได้รับโล่ยกย่องเชิดชูเกียรติและประกาศเกียรติคุณบุคคลที่ได้ทำประโยชน์และชื่อเสียง ให้แก่สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปี 2560, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร

[6] ได้รับโล่ยกย่องเชิดชูเกียรติ และ ประกาศเกียรติคุณบุคคลที่ได้ทำประโยชน์และชื่อเสียงให้แก่สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วันที่ 27 สิงหาคม 2557 จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร

[7] ได้รับโล่ยกย่องเชิดชูเกียรติและประกาศเกียรติคุณบุคคลที่ได้ทำประโยชน์และชื่อเสียง ให้แก่สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วันที่ 26 สิงหาคม 2556, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร

[8] ผู้สอบได้คะแนนยอดเยี่ยม อันดับ 3 มูลนิธิ ศ.ดร.แถบ นีละนิธิ

[9] ได้รับรางวัลรองชนะเลิศอันดับ 1 จากโครงการเรื่อง "คอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อน โดยการใช้ วัสดุตั้งต้นจากเปลือกไข่ไก่" ในการประชุมวิชาการ การประกวดโครงการวิจัยระดับอุดมศึกษา กลุ่มฟิสิกส์ จัดโดย คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เมื่อวันที่ 30 พฤษภาคม 2560, โดยคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี

[10] ได้รับรางวัล "The Best Poster Presentation Award" ในการเสนอผลงานทางวิชาการเรื่อง "High-temperature thermoelectric concrete block from CaMnO_3 " ในงาน 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016, ในงาน 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 15-18 December 2016, Sea Garden Hotel, Danang, Vietnam ประเทศเวียดนาม

[11] ได้รับรางวัลบทความ ดีเด่น จากบทความเรื่อง การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก Mg_2Si โดยใช้สารตั้งต้น SiO_2 สกัดจากแก้วขาวในการประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ "12, "12th เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

conference on energy network of Thailand", ระหว่างวันที่ 8-10 มิถุนายน 2559 จ. พิษณุโลก, 12th conference on energy network of Thailand

[12] ได้รับรางวัล Best Paper Award ในงานประชุมวิชาการนานาชาติ International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013) ระหว่างวันที่ 21-24 สิงหาคม 2556 จากบทความวิจัยเรื่อง "Thermoelectric Properties of Sn²⁺-Substituted CuFeO₂ Delafossite-Oxide", International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)

[13] ได้รับรางวัล Best Paper Award ในงานประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งชาติแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 9 วันที่ 9 พฤษภาคม 2556 จากบทความวิจัยเรื่อง "สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุออกไซด์ CuFeO₂ เดลาฟอสไซด์ที่เจือด้วยอะตอม Al, Sn, Ti, Au" ในงานประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งชาติแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 9 วันที่ 9 พฤษภาคม 2556

๒. ทูนวิจัยที่เคยได้รับในระยะ ๕ ปีที่ผ่านมา

ชื่อโครงการ	แหล่งทุน	งบประมาณรวม	ปีที่ได้-สิ้นสุด	เป็นหัวหน้า / ผู้ร่วมวิจัย	จำนวน นักวิจัย
การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบผสมและเทคนิคการพิมพ์สามมิติ เพื่อประดิษฐ์ผ้าใบทำความเย็น เทอร์โมอิเล็กทริก สำหรับประยุกต์ใช้ในระบบปรับอากาศยานยนต์	ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์	งบประมาณ 4,690,800.00 บาท	ระบุระยะเวลาการวิจัย (2561 ถึง 2564)	หัวหน้าโครงการ	
การผลิตและการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิก C12A7 โครงสร้างเป็นกรงขนาดนาโน โดยการโด๊ปอิเล็กตรอนข้างในกรง	ทุนพัฒนา ศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี ๒๕๖๐ ของสำนักงาน	600,000 บาท	(17 ก.ค. 2560 – 16 ก.ค. 2562)	หัวหน้าโครงการ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผ่านวิธีการลดบรรยากาศแก๊ซ X (X = C, F, Cl, H และ N)	กองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)				
การพัฒนาคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนและการประยุกต์ในโรงงานเตาหลอมโลหะหรือเตาเผาขยะเทศบาล	โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาเอก ประจำปี 2560 ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)	๑,๕๘๒,๐๐๐	ระบุระยะเวลาการวิจัย (1 ส.ค. 2560 - 31 ก.ค. 2562)	หัวหน้าโครงการ	
วัสดุผสมซีเมนต์ที่ฉลาดและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	ทุนศาสตราจารย์วิจัยดีเด่น โดยศาสตราจารย์ ดร.ปริญญา จินดาประเสริฐ ได้รับจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัย (สกว)	9,000,000	(2561-2564)	ผู้ร่วมวิจัย	
Fabrication and enhancing thermoelectric properties of built-in	ทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่	๖๐๐,๐๐๐	๑๗ ก.ค. ๒๕๖๐ -	หัวหน้าโครงการ	1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

nano cage C12A7 ceramic by electron-doped inside sub-nano cage via reducing gas X (X = C, F, Cl, H and N) atmospheres proces	ประจำปี ๒๕๖๐ ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ต่อเนื่อง ๒ ปี		๑๖ก.ค. ๒๕๖๒		
การพัฒนาคอนกรีตบล็อกผลิตไฟฟ้าจากความร้อนและการประยุกต์ในโรงงานเตาหลอมโลหะหรือเตาเผาขยะเทศบาล	โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม (พวอ.) ระดับปริญญาเอก ประจำปี ๒๕๖๐ ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ต่อเนื่อง ๒ ปี	๑,๕๘๒,๐๐๐	๑ ส.ค. ๒๕๖๐ – ๓๑ ก.ค. ๒๕๖๒	หัวหน้า โครงการ	2
การพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก แมกนีเซียมซิลิไซด์ โครงสร้างนาโน จากแคลบข้าว สังกะสีด้วยไมโครเวฟ และฮีตโรน และการประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริก	แหล่งเงินทุน: ทุนเงินงบประมาณแผ่นดิน (วช.) ต่อเนื่อง 1 ปี	600,000	2560 - 2561	หัวหน้า โครงการ	
การพัฒนาต้นแบบเทอร์โมอิเล็กทริกขนาดเล็กแบบผลิตไฟฟ้าจากความร้อนของการ	เงินรายได้(ทุนวิจัยและพัฒนาเพื่อผลิตอุปกรณ์ฯ) คณะวิทยาศาสตร์	800,000	2560 - 2561	หัวหน้า โครงการ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รวมแสงอาทิตย์ร่วมกับสาร เก็บกักความร้อน,	สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้า คุณทหาร ลาดกระบัง 1 ปี				
โครงการพัฒนาศักยภาพการ อัดประจุของตัวเก็บประจุ ยิ่งยวดด้วยเทคโนโลยี ควอนตัม	สำนักงานนโยบาย และแผนพลังงาน (สนพ) ผ่านข สล้า นักงานพัฒนา วิทยาศาสตร์และ เทคโนโลยี แห่งชาติ	16,596,000	2560- 2561	ผู้ร่วม โครงการ	13
Fabrication and thermoelectric properties of nanostructure 12CaO·7Al ₂ O ₃ prepared by hydrothermal method”	นักวิจัยที่ปรึกษา ทุนนักวิจัยหลัง ปริญญาเอก (Postdoctoral grant) ดร.ศักดิ์ วิบูลย์ จันทราณี กองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้า คุณทหาร ลาดกระบัง ๒ ปี	๙๕๖๐๐๐, บาท	๒๕๕๙ - ๒๕๖๑	หัวหน้า โครงการ	
Fabrication and thermoelectric properties of 12CaO- 7Al ₂ O ₃ ceramic filled with metals (Mg, Ca, Sr,	ทุนส่งเสริม นักวิจัยรุ่นใหม่ ประจำปี ๒๕๕๘ ของสำนักงาน กองทุนสนับสนุน	๖๐๐,๐๐๐	๑ มิ.ย. ๒๕๕๘ - ๓๑ พ.ย. ๒๕๖๐	หัวหน้า โครงการ	1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sc, and Ti) in sub-nanometer-sized empty cages	การวิจัย (สกว.) ต่อเนื่อง ๒ ปี				
The development of flat magnifying hyperlenses for nano-imaging at far-field with terahertzlight”	นักวิจัยที่ปรึกษา ทุนนักวิจัยหลังปริญญาเอก (Postdoctoral grant) ดร. ปิยวัฒน์ ทัพสนธิ แหล่งเงินทุน เงินทุนกองทุน : วิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 1 ปี	๔๗๘๐๐๐, บาท	ตั้งแต่ ๒๕๕๙ - ๒๕๖๐	หัวหัวหน้า โครงการ	
Development of Spark plasma sintering system for Synthesizing Thermoelectric Materials”	จากแหล่ง เงินทุนเงิน : รายได้(ทุนวิจัย และพัฒนาเพื่อ (ผลิตอุปกรณ์ฯ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้า คุณทหาร ลาดกระบัง ๑ ปี	๖๐๐,๐๐๐ บาท	๒๕๖๐ - ๒๕๖๑	หัวหัวหน้า โครงการ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Development of Microwave sintering system for Synthesizing Thermoelectric Materials”	จากแหล่ง เงินทุนเงิน : รายได้(ทุนวิจัย และพัฒนาเพื่อ (ผลิตอุปกรณ์ฯ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้า คุณทหาร ลาดกระบัง ๑ ปี	๔๐๐,๐๐๐ บาท	๒๕๕๙ - ๒๕๖๐	หัวหน้า โครงการ	
การศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์ เทอร์โมอิเล็กทริกอุณหภูมิสูง จากสารประกอบ CuFeO_2 เพื่อผลิตไฟฟ้าจากความร้อน สูญเสีย	เงินงบประมาณ (วช)	๓,๐๐๐,๐๐๐	๒๕๕๗- ๑๕๕๙	หัวหน้า โครงการ	-
Invention of uni p-type CuCrO_2 thermoelectric module and measurement of energy conversion of electric from heat	เงินรายได้คณะ วิทยาศาสตร์	๒๐๐,๐๐๐	๒๕๕๘	หัวหน้า โครงการ	-
การพัฒนาระบบเตาเผาอัด ร้อนสำหรับสังเคราะห์วัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริก	เงินรายได้คณะ วิทยาศาสตร์	๖๐๐,๐๐๐	๒๕๕๗	หัวหน้า โครงการ	-
Synthesis and studying of optical properties of CuBO_2 compound	งบประมาณเงิน รายได้ ประจำปี 2556	๕๐,๐๐๐	๒๕๕๖	หัวหน้า โครงการ	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis and studying of thermoelectric properties of CuCoO_2 compound	งบประมาณเงิน รายได้ ประจำปี 2556	๕๐,๐๐๐	๒๕๕๖	หัวหน้า โครงการ	-
สังเคราะห์และศึกษาสมบัติ เทอร์โมอิเล็กทริกของ สารประกอบ $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$	กองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยี พระจอมเกล้าเจ้า คุณทหาร ลาดกระบัง	๑๒๐,๐๐๐	๒๕๕๖	หัวหน้า โครงการ	-

๓. ผลงาน (งานวิจัย/งานสร้างสรรค์/การจดสิทธิบัตร)

๓.๑ งานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติในฐานสากล (ระบุรายละเอียด ชื่อวารสาร ฉบับที่ ปีที่พิมพ์
หน้าที่พิมพ์) ระบุค่า Impact Factor โดยระบุปีที่อ้างค่า Impact ด้วย

วารสารนานาชาติ

2019

[1] Jantrasee, S. & Ruttanapun, C., Journal of Elec Materi (2019).

<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07780-9>.

[2] Rachanusorn Roongtao and **Chesta Ruttanapun**, "Influence of change in cation distribution on the magnetic and catalytic properties via thermal annealing of spinel-type CoFe_2O_4 ", Japanese Journal of Applied Physics, Volume 58, Number 10, 2019.

(Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF: 1.471) (Scimago Q2) (Web of Science Q3)

[3] Poramed Wongjom, Wannisa Thongsamrit, Harihara Ramamoorthy, Suriya Chinwong, Ratchanok Ratchanok Somphonsane, **Chesta Ruttanapun**, "Cost-Effective Experimental Setup for Studies of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Spin Seebeck Effect and Electrical Transport in Thermoelectric Materials”, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, August 2019, DOI: 10.1109/TIM.2019.2935597.

(Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF: 3.067) (Scimago Q1) (Web of Science Q2)

[4] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, **Chesta Ruttanapun**, “Mechanical, dielectric, thermal and antibacterial properties of reduced graphene oxide (rGO) - nanosized C3AH6 cement nanocomposites for smart cement-based materials”, Composites Part B: E,ngineering, 175 (2019) 107128 (Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF: 6.864) (Scimago Q1) (Web of Science Q1)

[5] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, Santi Maensiri, Prinya Chindapasirt, **Chesta Ruttanapun**, “ Optical and dielectric properties of nano- sized tricalcium aluminate hexahydrate (C3AH6) cement”, **Construction and Building Materials**, 179 (2018) 57–65.

(Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF: 4.046) (Scimago Q1) (Web of Science Q1)

[6] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, Pornjuk Srepusharawoot, Santi Maensiri, Prinya Chindapasirt, **Chesta Ruttanapun**, “ Effect of free oxygen radical anions and free electrons in a Ca₁₂Al₁₄O₃₃ cement structure on its optical, electronic and antibacterial properties”, Heliyon, 5 (2019) e01808. (Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF:) (Scimago Q1)

[7] Chalernpol Rudradawong, **Chesta Ruttanapun**, “High temperature electrical and thermal properties of activated bamboo charcoal/C12A7 mayenite composite prepared by carbon diffusion process”, Materials Chemistry and Physics, 226 (2019) 296–301. (Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF: 2.781) (Scimago Q2) (Web of Science Q2)

[8] **Chesta Ruttanapun**, Pornjuk Srepusharawoot, Santi Maensiri, “Effect of Fe³⁺-doped Ca₁₂Al₁₄O₃₃ cement on optical and thermal properties”, Chinese Journal of Physics, 56 (2018) 252–260. (Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, IF: 2.544) (Scimago Q2) (Web of Science Q2)

[9] Sakwiboon Jantrasee, Pirot Moontragoon, Supree Pinitsoontorn, and **Chesta Ruttanapun**, “Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results”, Materials Research Express, Volume 6, Number 4. , 23 January 2019

[10] Chalernpol Rudradawong and Chesta Ruttanapun, Combined effects of Mg reducing and Sn doping on the electrical conductivity of polycrystalline $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ mayenite, Appl. Phys. A (2019) 125: 252.

[11] Direk Boonthum, Singkarn Chanprateep, Chesta Ruttanapun and Mudtorlep Nisoa, ”Development of high-temperature multi-magnetron microwave furnace for material processing” Songklanakarin J. Sci. Technol, 41, 3 (494-500) 2019.

2018

[1] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, Santi Maensiri, Prinya Chindapasirt, Chesta Ruttanapun*, ”Optical and dielectric properties of nano-sized tricalcium aluminate hexahydrate (C_3AH_6) cement”, Construction and Building Materials ,179 (2018) 57–65. ISI Impact Factor: 3.169, (Quartiles 1).

[2] C. Ruttanapun, P. Srepusharawoot, and S. Maensiri, ”Effect of Fe^{3+} -doped $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ cement on optical and thermal properties”, Chinese Journal of Physics, 56 (2018) 252–260.

ปี 2560 (2017)

[1] C. Rudradawong, Chesta Ruttanapun, ”effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_2 \cdot 0.06$ Delafossite on Thermoelectric and optical properties”, Physica B: Condensed Matter, Volume 526, 1 December 2017, Pages 21-27. (ISI IF(2017):1.386)

[2] Piyawath Tapsanit, Masatsugu Yamashita, Chiko Otani, Sriprajak Kongsuk, and Chesta Ruttanapun, ”Closed-form formulae of effective parameters of hyperbolic metamaterial made by stacked hole-array layers working at terahertz or microwave radiation”, Vol. 34, Issue 9, pp. 1930-1936 (2017), (ISI IF(2016):1.843)

ปี 2559 (2016)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[1] Y. Hongaromkij, C. Rudradawong, and **C. Ruttanapun**, "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*, 27 (2016), pp. 6438-6444 (Corresponding: Chesta Ruttanapun).

ปี 2558 (2015)

[2] **C. Ruttanapun** and S. Maensiri, "Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48 (2015), 495103, (Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, Scopus)

[3] Y. Hongaromkij, C. Rudradawong, A. Wichainchai and **C. Ruttanapun**, "Improvement of Thermoelectric Material by Reduction Thermal Conductivity of Sn-doped CuFeO_2 Delafossite Compound", *Integrated Ferroelectrics: An International Journal*, Volume 165, Issue 1, 2015, pages 73-80, (Corresponding: Chesta Ruttanapun)

[4] **C. Ruttanapun**, A. Charoenphakdee, M. Nisoa, P. Muthitamongkol, C. Thanachayanont and S. 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)

ปี 2557 (2014)

[5] **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). (Corresponding: C. Ruttanapun)

[6] S. Plaipichit, P. Buranasiri, **C. Ruttanapun**, and P., Jindajitawat, "The direct measurement of the photorefractive grating on anisotropic self diffraction using digital holography", *Integrated Ferroelectrics*, 156, (2014), pp.160-167.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [7] S. Wicharn, P. Buranasiri, C. Ruttanapun, and P. Jindajitawat, "A computational investigation of third-harmonic generation in one-dimensional photonic band-gap materials with multiple-scale method", *Integrated Ferroelectrics*, 156, (2014), pp. 45-52.
- [8] C. Ruttanapun, W. Kosalwat, C. Rudradawong, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, and A. Wichainchai, "Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO_2 ", *Energy Procedia*, Volume 56, Issue C, 2014, Pages 65-71. (Corresponding: C. Ruttanapun)
- [9] C. Rudradawong, A. Wichainchai, A. Sakulalavek, Y. Hongaromkid, and C. Ruttanapun, "Method of high active preparation and electrical properties of CuFeO_2 delafossite-type", *Advanced Materials Research*, Volume 979, 2014, Pages 302-306
- [10] C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, W. Thowladda, W. Neeyakorn, D. Naenkieng, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee, N. Boonyopakorn, C. Thanachayanont, "High temperature thermoelectric properties of delafossite CuBO_2 ", *IEEE* 978-1-4799-3855-1/14/\$31.00 (2014)
- [11] W. Kosalwat, and 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 2556 (2013)
- [12] C. Ruttanapun, "Optical and electronic properties of delafossite CuBO_2 p-type transparent conducting oxide", *Journal of Applied Physics*, 114, pp. 113108 (2013). (Corresponding: C. Ruttanapun)
- [13] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, and 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, pp. 023103 (2013). (Corresponding: C. Ruttanapun)
- [14] 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. (Corresponding: C. Ruttanapun)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] **C. Ruttanapun**, S. Kahatta, B. Boonchom, N. Vittayakorn, M. Thongkam, S. Kongteweelert, S. Woramongkonchai, and P. Chaiyasith, "Optical Properties of $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ for p-type Transparent Conducting Oxide Materials", *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp. 15-10. (Corresponding author: C. Ruttanapun)
- [16] B. Boonchom, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, P. Chaiyasith, S. Woramongkonchai, S. Kongteweelert and N. Vittayakorn, "A new synthesis of BaHPO_4 precipitated by $\text{BaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}$ system at room temperature", *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp 37-43.
- [17] P. Chaiyasith, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, S. Kongteweelert, S. Woramongkonchai and B. Boonchom, "A Simple Route to Synthesize Ferromagnetic Binary Calcium Iron Pyrophosphate CaFeP_2O_7 Using Aqueous-Acetone Media", *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp 44-48.
- [18] S. Kongteweelert, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, P. Chaiyasith, and S. Woramongkonchai, "Facile, alternative synthesis of spherical-like $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoparticle by aqueous-methanol media", *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp 49-53.
- [19] **C. Ruttanapun**, P. Jindajitawat, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, "Thermoelectric properties of Sn^{2+} -substituted CuFeO_2 delafossite-oxide", *Advanced Materials Research*, Volume 802, 2013, Pages 17-21.
- [20] S. Kahatta, N. Chaiyo, **C. Ruttanapun**, W. Techitdheera, W. Pecharapa, and N. Vittayakorn, "Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ powder", *Advanced Materials Research*, 802, 2013, pp. 84-88.
- [21] A. Charoenphakdee, A. Harnwungmoung, T. Seetawan, **C. Ruttanapun**, V. Amornkitbamrung, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, "Reinvestigation the thermal and electrical transport properties of Tl_7Sb_2 ", *Advanced Materials Research*, Volume 802, 2013, Pages 284-288.
- [22] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, A. Wichainchaia, C. Thanachayanont, and A. Charoenphakdee, "Thermoelectric properties of n-Type $\text{CuFe}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{O}_2$ delafossite type-oxide", *Journal of Material Science and Applied Energy* 2(2), pp. 1-5 (2013)
- [23] **C. Ruttanapun**, Y. Hongaromkid, W. Thowladda and A. Wichainchai, "Alcohol sensing of p-type CuFeO_2 delafossite oxide", *Proc. SPIE 8883, ICPS 2013, 88831L*; doi:10.1117/12.2021102.
- [24] **C. Ruttanapun**, M. Sa-nguan-cheep, S. Kahatta, P. Buranasiri and P. Jindajitawat, "Optical and electronic transport properties of p-type CuCoO_2 transparent conductive oxide", *Proc. SPIE 8883, ICPS 2013 88831O*; doi:10.1117/12.2021992.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[25] S. Wicharn, P. Buranasiri, C. Ruttanapun, and P. Jindajitawat, "Efficient third-harmonic generation in one-dimensional photonic crystals", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 8883, 2013,

[26] S. Plaipichit, P. Atta, P. Buranasiri, C. Ruttanapun, and P. Jindajitawat, "Fingerprint verification by using low coherence digital holography", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 8883, 2013.

[27] K. Sidakum, P. Buranasiri, S. Plaipichit, C. Ruttanapun, and P. Jindajithawat, "The generation of optical phase conjugation from cerium doped barium titanate at wavelength of 632.8 nm", Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 8883, 2013,

[28] S. Wicharn, P. Buranasiri, C. Ruttanapun, and P. Jindajitawat, "Optical parametric amplification in one-dimensional photonic bandgap structures", 52, 2013, pp. 6090-6099.

ปี 2555 (2012)

[29] 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" Current Applied Physics, Vol 12, No1, (2012), pp.166-170. (Corresponding author: C. Ruttanapun).

ปี 2554 (2011)

[30] C. Ruttanapun*, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan", Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide", Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), pp. 4588-4594. (Corresponding author: C. Ruttanapun).

[31] P. Poopanya, A. Yangthaisong, C. Ruttanapun, and A. Wichainchai "Theoretical Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Doped CuAlO_2 ", Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 40, (2011), pp. 987-991.

Invited speaker

[1] "**Fabrication of thermoelectric materials and devices in sub-nanometer-sized empty cages C12A7 cement-based compound**", The 1st international conference on applied science engineering and interdisciplinary studies (ASEIS), 5 July 2018, Rajamangala university of Technology Thanyabury, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[2] “**RECENT TRENDS IN ELECTRODE MATERIALS FOR ENERGY STORAGE SYSTEMS**” The Future Energy Show Thailand 2019, 27 - 28 November, IMPACT Convention Center, Bangkok. Thailand.

การเสนอผลงานวิชาการ

International conferences

2019

[1] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, Worawat Meevasana, Santi Maensiri, and Chesta Ruttanapun, Prototype of Graphene Oxide and reduced Graphene Oxide Fabrications Machine for Small Industrials, The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference) 10-12 July 2019 The Zign Hotel, Pattaya, Thailand.

[2] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong and Chesta Ruttanapun, Supercapacitor Properties of $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Cement/ Reduced Graphene Oxide nanocomposite for Energy Storage Applications, The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference) 10-12 July 2019 The Zign Hotel, Pattaya, Thailand.

[3] Keerati Maneesai and Chesta Ruttanapun, Simulation of a single leg CaMnO_3 TEG module in thermal insulator, The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference) 10-12 July 2019 The Zign Hotel, Pattaya, Thailand.

[4] W. Thongsamrit, P. Wongjom, C. Phrompet, S. Jantrasee, C. Sriwong, C. Ruttanapun, Enhancing thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ by adding reduce Graphene oxide (rGO), The Second Materials Research Society of Thailand International Conference (2nd MRS Thailand International Conference) 10-12 July 2019 The Zign Hotel, Pattaya, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[5] Chesta Ruttanapun, “Optical and thermal properties of glass $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ mayenite prepared by rapid high frequency electromagnetic induction heating method”, International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN9), the National Museum of New Zealand Te Papa Tongarewa, Wellington, New Zealand, 10th - 14th February 2019, poster presentation.

2018

[1] C. Ruttanapun, P. Srepusharawoot and S. Maensiri, “Effect of Cu-Doped $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14-x}\text{O}_{33}$ Cement on Thermal and Electronic Properties”, the 11th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-11, 2018), the International Convention Center Hiroshima, Hiroshima, Japan from May 27 - June 1, 2018, with 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP2018) (Poster presentation).

2017

[1] Chesta Ruttanapun and Santi Maensiri, “Thermoelectric properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ cement prepared by hot press sintering”, The first materials research society of Thailand international conference, Convention center, The empress hotel, Chiang Mai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. (Oral presentation)

[2] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, Santi Maensiri, and Chesta Ruttanapun, “Thermoelectric properties of $3\text{Ca}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{H}_2\text{O}$ / reduce graphene oxide hybrid base on cement composite fabrication by hot press sintering”, The first materials research society of Thailand international conference, Convention center, The empress hotel, Chiang Mai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. (Poster)

[3] Sakwiboon Jantrasee, Direk Boonthum and Chesta Ruttanapun, “Microwave-assisted hydrothermal technique synthesis of C_{12}A_7 Nanostructures”, The first materials research society of Thailand international conference, Convention center, The empress hotel, Chiang Mai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. (Poster).

[4] Direk Boonthum ,Chesta RUTTANAPUN, and Mudtorlep NISOA, “Design of a high-temperature microwave furnace for preparation of highly efficient thermoelectric materials”
SiamPhysicsCongress2017, Siam Physics Congress 2017 (24-26 May 2017)

2016

- [1] Chaiwat Phrompeta, Chaval Sriwongb, Chesta Ruttanapun, and Santi Maensiric
Preparation and characterization of cement $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ /reduced graphene oxide hybrid composites and their electrical properties, NanoThailand 2016, 27-29 November 2016, THE GREENERY RESORT KHAO YAI
- [2] S. Chanprateep, C. Phrompet, C. Rudradawong, J. Gobpant and C. Ruttanapun, “Al-doped ZnO thermoelectric module”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Oral presentation, Book of abstracts p. 24,
- [3] C. Ruttanapun and S. Maensiri, “Effect of Fe-doped C12A7 cement on thermal and optical properties”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Poster presentation, Book of abstracts p. 58.
- [4] J. Gobpant, C. Phrompet, C. Rudradawon, S. Chanprateep, P. Tapsanit, and C. Ruttanapun , “High-temperature thermoelectric concrete block from CaMnO_3 ”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Poster presentation, Book of abstracts p. 75.
- [5] C. Ruttanapun and S. Maensiri, “Thermoelectric electronic and optical properties of Sn-doped CuCrCo_2 delafossite”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Poster presentation, Book of abstracts p. 99.

[6] Chesta Ruttanapun, "Photo Seebeck effect in delafossite CuFeO₂", SiamPhysicsCongress2016, Siam Physics Congress 2017 (8-10 Jun 2016) Ubon Ratchathani, Thailand.

ประชุมวิชาการในประเทศ

[1] ชัยวัฒน์ พรหมเพชร, จักรกฤษ กอบพันธ์ และเชษฐา รัตนพันธ์, "ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง" การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13 (13th Conference On Energy Network of Thailand) 31 พฤษภาคม - 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรมดิเอ็มเพรส เชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ (Oral presentation)

[2] ศฤงคาร จันทร์ประทีป และเชษฐา รัตนพันธ์, "เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็กจากวัสดุ Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO" การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13 (13th Conference On Energy Network of Thailand) 31 พฤษภาคม - 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรมดิเอ็มเพรส เชียงใหม่ จังหวัดเชียงใหม่ (Oral presentation)

ปี 2558-2560

[1] Chesta Ruttanapun and Santi Maensiri, "Thermoelectric properties of Ca₁₂Al₁₄O₃₃ cement prepared by hot press sintering", The first materials research society of Thailand international conference, Convention center, The empress hotel, Chiang Mai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. (Oral presentation)

[2] Chaiwat Phrompet, Chaval Sriwong, Santi Maensiri, and Chesta Ruttanapun, "Thermoelectric properties of 3Ca)-Al₂O₃-6H₂O/ reduce graphene oxide hybrid base on cement composite fabrication by hot press sintering", The first materials research society of Thailand international conference, Convention center, The empress hotel, Chiang Mai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. (Poster)

[3] Sakwiboon Jantrasee, Direk Boonthum and Chesta Ruttanapun, "Microwave-assisted hydrothermal technique synthesis of C12A7 Nanostructures", The first materials research society

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of Thailand international conference, Convention center, The empress hotel, Chiang Mai, Thailand, October 31 – November 3, 2017. (Poster).

[4]Direk Boonthum ,Chesta RUTTANAPUN, and Mudtorlep NISOA, “Design of a high-temperature microwave furnace for preparation of highly efficient thermoelectric materials”

SiamPhysicsCongress2017, Siam Physics Congress 2017 (24-26 May 2017)

[5]Chaiwat Phrompeta, Chaval Sriwongb, Chesta Ruttanapuna, and Santi Maensiric

Preparation and characterization of cement $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ /reduced graphene oxide hybrid composites and their electrical properties, NanoThailand 2016, 27-29 November 2016, THE GREENERY RESORT KHAO YAI

[6] S. Chanprateep, C. Phrompet, C. Rudradawong, J. Gobpant and C. Ruttanapun, “Al-doped ZnO thermoelectric module”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Oral presentation, Book of abstracts p. 24,

[7] C. Ruttanapun and S. Maensiri, “Effect of Fe-doped C12A7 cement on thermal and optical properties”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Poster presentation, Book of abstracts p. 58.

[8] J. Gobpant, C. Phrompet, C. Rudradawon, S. Chanprateep, P. Tapsanit, and C. Ruttanapun , “High-temperature thermoelectric concrete block from CaMnO_3 ”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Poster presentation, Book of abstracts p. 75.

[9] C. Ruttanapun and S. Maensiri, “Thermoelectric electronic and optical properties of Sn-doped CuCrCo_2 delafossite”, The 4th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2016 (SACT 2016), 15-18 December 2016, Da Nang City, Vietnam, Poster presentation, Book of abstracts p. 99.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[10] Chesta Ruttanapun, "Photo Seebeck effect in delafossite CuFeO_2 ", SiamPhysicsCongress2016, Siam Physics Congress 2017 (8-10 Jun 2016) Ubon Ratchathani, Thailand.

ปี 2557

[1] The effect of Mg^{2+} doped into Cr^{3+} sites for CuCrO_2 delafossite in spin and charge carrier strong correlation on thermoelectric properties. .

[2] Effect of Mn substitution for Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity

[3] Thermoelectric and electric properties of p-type delafossite oxide $\text{CuAl}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_2$

[4] Improvement of thermoelectric materials reduction thermal conductivity of Sn-doped CuFeO_2

ปี 2557 เป็นต้นไป

[1] Phonlakit Khowjalern, Thanyaluck Lungprasert and Chesta Ruttanapun*, "*Finite element computation of p-type Mg-doped CuCrO_2 Uni-leg thermoelectric module*", March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.

[2] Wattana Kosawat*, Chalermopol Rudradawong, Adul Harnwungmoung, 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.

[3] C. Ruttanapun*, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, W. Thowladda, W. Neeyakorn, D. Naenkieng, A. Harnwungmoung, N. Boonyopakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, "High temperature thermoelectric Properties of Delafossite CuBO_2 ", The forth joint international conference on information and communication technology , electronic and electric al engineering, March 5-8, 2014, Chiang Rai, Thiland.

[4] Chesta Ruttanapun*, Phumin Jindajitawat, Prathan Buranasiri, Daengdesh Naenkieng, Narongchai Boonyopakorn, Adul Harnwungmoung, Warawoot Thowladda, Worakarn Neeyakorn,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Chachana Thanachayanont, Anek Charoenphakdee, Aree Wichainchai, "Thermal transport properties and ZT value of delafossite Sn-doped CuFeO₂ thermoelectric materials", March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.

[5] C. Ruttanapun*, W. Kosalwata, C. Rudradawonga, P. Jindajitawata, P. Buranasiria, D. Naenkiengb, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorna, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, A. Wichainchai, "Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO₂", The 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th EMSSES) 18-21 December, 2013 Phuket, Thailand.

[6] Chesta Ruttanapun and Anek Charoenphakdee, "Preparation, Characterization and Finite Element Computing of Cu(Al_{1/2}Fe_{1/2})O₂ Delafossite-oxide Thermoelectric Generator Module", The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), Nakhon Ratchasima, Thailand, July, 23 – 28, 2013.

[7] C. Ruttanapun, D. Naenkieng, A. Harnwungmoung, and A. Charoenphakdee, "Temperature dependence of thermoelectric properties of p-type CuCoO₂ delafossite oxide", The 32nd international conference on thermoelectrics, Jun 30 to July 4, 2013, Kobe, Japan.

[8] A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, C. Ruttanapun, A. Kosuga, M. Ishimaru, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of (Ga, In) double-filed skutterudites", The 32nd international conference on thermoelectrics, Jun 30 to July 4, 2013, Kobe, Japan.

[9] A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, A. Harnwungmoung, S. Maensiri, C. Ruttanapun, H. Muta, and S. Yamanaka, "Thermoelectric properties of gold telluride: AuTe₂", The 32nd international conference on thermoelectrics, Jun 30 to July 4, 2013, Kobe, Japan.

[10] C. Ruttanapun, S. Kahatta, "Synthesis and Characterization of CuBO₂ delafossite oxide", Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 278.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [11] A. Charoenphakdee, A. Harnwungmoung, T. Worrakitpoonpon, N. Wongdamnern, T. Plirdpring, J. Junpha, S. Pol-in, S. Musikajaroen, A. Marutaphan, D. Nankaeng, **C. Ruttanapun**, T. Sreetawan, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanka, “**Thermoelectric properties of the Ag-xTe ternary compounds with low thermal conductivity**”, Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 36.
- [12] S. Plaipichit, R. Nuansri, P. Buranasiri, **C. ruttanapun**, and P. Jindajitawat, “**The effect of incorehent in muti-higher-oder anisotropic self diffraction on Ce:BaTiO3 crystal**”, Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 356.
- [13] **C. Rudradawong**, **C. Ruttanapun**, Y. Hongaromlid, A. SaKulkalavek, “**The effect of Sn Substitution on the structure and electrical properties of CuFeO2**”, Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 284.
- [14] **Chesta Ruttanapun**, Sagulthai Kahatta, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn, Montree Thongkam, Samart Kongteweelert, Somsak Woramongkonchai, and Pachernchaipat Chaiyasith, “**Optical Properties of $Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O_2$ for p-type Transparent Conducting Oxide Materials**”, 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 11. (Abstract book)
- [15] Banjong Boonchom, **Chesta Ruttanapun**, Montree Thongkam, Pachernchaipat Chaiyasith, Somsak Woramongkonchai, Samart Kongteweelert and Naratip Vittayakorn, “**A new synthesis of $BaHPO_4$ precipitated by $BaCO_3$ - H_3PO_4 - $NaOH$ system at room temperature**”, 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 2. (Abstract book)
- [16] Pachernchaipat Chaiyasith, **Chesta Ruttanapun**, Montree Thongkam, Samart Kongteweelert, Somsak Woramongkonchai and Banjong Boonchom, “**A Simple Route to Synthesize**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Ferromagnetic Binary Calcium Iron Pyrophosphate CaFeP_2O_7 Using Aqueous- Acetone Media”, 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 2. (Abstract book)

[17] Samart Kongteweelert, Chesta Ruttanapun, Montree Thongkam, Pachernchaipat Chaiyasith, and Somsak Woramongkonchai, “Facile, alternative synthesis of spherical-like $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nanoparticle by aqueous- methanol media”, 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 2. (Abstract book)

[18] Chesta Ruttanapun*, Sagulthai Kahatta, Wicharn Techitdheera, Naratip Vittayakorn, Banjong Boonchom, Montree Thongkam, Samart Kongtaweelert, Aree Wichainchai, Adul Harnwungmoung, Anek 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”, The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF8), 9- 14 Dec 1012, Pattaya, Thailand, pp. 48-49.

[19] Sagulthai Kahatta, Nopsori Chaiyo, Chesta Ruttanapun, Wicharn Techitdheera, Wisanu pecharapa, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn,” Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ Ceramics by microwave-assisted solution combustion synthesis”, The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF8), 9-14 Dec 1012, Pattaya, Thailand, pp. 141.

[20] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, A. Wichainchai, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, “Thermoelectric properties of n-Type $\text{CuFe}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{O}_2$ Delafossite type-oxide”, 2nd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2012 (SACT 2012), 30th October, 2012, Sakon Nakhon Rajabhat University, Sakon Nakhon, Thailand. (Oral) (abstract book)

[21] Sagulthai Kahatta, Nopsiri Chaiyo, Chesta Ruttanapun, Wicharn Techitdheera, Wisanu Pecharapa, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn,” *Reparation and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ceramics by microwave-assisted solution combustion method*”, 38th

Congress on Science and Technology of Thailand, October 17-19 2012 Empress convention centre, Chiang Mai, Thailand (STT 38). (abstract book)

[22] A. Plodkeaw, M. Nisoa, P. Kerdtongmee, C. Ruttanapun, S. Siridejachai, "*Design of Large Scale Microwave Oven by FEM*", 1st International Symposium on Technology for Sustainability, (ISTS 2011), 26-29 January, 2012, KMITL, Bangkok Thailand.

[23] Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, and Aree Wichainchai, "*Synthesis and Thermoelectric Properties of p-type CuFeO_2 Delafossite-Type Oxide*" 6th Thailand Materials Science and Technology Conference, MSAT-6, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand, 26- 27 September 2010, pp. 135-137. (Oral) (Proceeding book)

[24] Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, and Aree Wichainchai, "*Synthesis and Thermoelectric, Electrical and Optical properties of p-type CuAlO_2 Delafossite*", 36th Congress on Science and Technology of Thailand, STT.36, Bangkok International Trade & Exhibition Center (BITEC), Bangkok, Thailand, 26-28 October 2010. (Oral) (abstract book & Full only)

[25] Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, and Aree Wichainchai, "*Synthesis, Thermoelectric Properties of $\text{CuFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ Delafossite and Finite Element Computing for Power Generator on Its Module*", SPC2011: Siam Physics Congress, The 6th Annual Conference of the Thai Physics Society, Pattaya, Chonburi, Thailand, 23-26 March, 2011, pp. 196- 199. (Oral) (abstract book)

[26] Chesta Ruttanapun* and Aree Wichainchai, "*Preparation and Comparison of Thermoelectric Properties of CuFeO_2 , CuAlO_2 and $\text{CuFe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$ Delafossite Structure*", The 1st Southeast Asia Conference on Thermoelectrics, Krungsri River Hotel, Ayutthaya, Thailand, 20-21 July 2011, pp. 34. (Oral) (abstract book)

[27] Sopon Budngam, Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthaisong, and Aree Wichainchai, "*THERMOELECTRIC PROPERTIES OF N- AND P-TYPE OF CuAlO_2* ", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2010), Sunee Grand Hotel and Convention Center, Ubonratchathani, Thailand, 21-23 January 2010, (Oral) (abstract book)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [28] เชษฐา รัตนพันธ์ อาธารณ์ วรวัตต์ สงกรานต์ ศิริเดชาชัย ศรีเทพ วรณรัตน์ ทศวรรษ สีตะวัน "การวิเคราะห์ n-type $SrTiO_3$ และ p-type $Ca_2Co_2O_5$ โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับตัวกำเนิดไฟฟ้าและตัวสร้าง ความเย็นด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์", งานประชุมวิชาการพลังงานแห่งชาติ ครั้งที่ 1 ณ ศูนย์การประชุมไบเทค บางนา 18-19 กพ. 2552.
- [29] Chesta Ruttanapun, Songkarn Siridejachai, Sornthep Vannarat, Athorn Vora-ud, Tosawat Seetawan, "Finite Element Analysis of the n-type $SrTiO_3$ and p-type $Ca_2Co_2O_5$ Thermoelectric Generator", The 3rd Technology and Innovation for Sustainable Development International Conference (TISD2010) Faculty of Engineering Khon Kaen University, Royal Mekong Nongkhai Hotel, Nong Khai, Thailand, 4-6 March 2010, pp 738-741.
- [30] Chesta Ruttanapun, Suriya Srichai, Kunchit Singsoog, Songkran Siridejachai, Phitak haenkaew, Tosawat Seetawan and Sornthep Vannarat, "ANALYSIS OF n- $CaMnO_3$ AND p- $Ca_3Co_4O_9$ THERMOELECTRIC GENERATOR BY USING FINITE ELEMENT TECHNIQUE", The 25th International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications (ITC-CSCC 2010), Ambassador City Jomtien Hotel, Pattaya, Thailand, July 4-7, 2010, pp 867-869.
- [31] ปิยวัฒน์ ทัพสนิท, เชษฐา รัตนพันธ์, สงกรานต์ ศิริเดชาชัย, ศรีเทพ วรณรัตน์ และ ทีปานีส ชาติโย, "ผลเฉลยเชิง วิเคราะห์และเชิงตัวเลขของตัวทำ ความเย็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนเทอร์โมอิเล็กทริกในสภาวะคงตัว", NECTEC Technical Journal, NECTEC-ACE2010 Special Edition, No. 22, July-October, 2010, pp. 218-223.
- [32] S. Srichai, T. Seetawan, C. Ruttanapun, S. Siridejachai, S. Vannarat., "Analysis of thermoelectric modules by Finite Element method", (Poster) SPC2011: Siam Physics Congress, The 6th Annual Conference of the Thai Physics Society, March 23-26, 2011 Pattaya, Thailand.
- [33] S. Srichai, C. Ruttanapun, S. Siridejachai, T. Seetawan, "simulation thermoelectric generator by finite element method", (Oral), The 1st Southeast Asia Conference on hermoelectrics, 20-21 July 2011, Krungsri River Hotel, Ayutthaya, Thailand.

- [34] A. Vora-ud, P. Tapsanit, C. Ruttanapun, S. Siridejachai, S. Vanarat Using and T. Seetawan, "*Finite Element Method to Analyze Thermoelectric Device*", The Second Nation Conference on Science and Technology (NCST 2009), 9-12 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University.
- [35] Apinun Plodkeaw, Mudtorlep Nisoa, Praiwan Kerdthongmee, Chesta Ruttanapun, Songkran Siridejachai, "*Design of Large Scale Microwave Oven by FEM*", 1st International Symposium on Technology for Sustainability, (ISTS 2011), 26-29 January, 2012, KMUTL, Bangkok Thailand.
- [36] Siridejachai S., Ruttanapun C., Vannarat S., "*A numerical study of the waveguide length affects Power distribution inside the microwave oven*", 13th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering, 2009, p.374-378.
- [37] Chesta Ruttanapun, Songkran Siridejachai, Sornthep Vannarat, Priwan Keardthongmee and Mudtorlep Nisoa, "*Simulation of Microwave Oven for Drying Sea Fish using FEM*", Proceedings of the 2009 International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP 2009), Imperial Queen's Park Hotel, Bangkok, Thailand, October 20-23, 2009, p.1071-1074.
- [38] S. Siridejachai, C. Ruttanapun, S. Vannarat, and M. Nisoa, "*A numerical study on ,microwave oven with multiple waveguide*", 15th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE15), Bangkok University, Thailand, 30 March to 2 April 2011, pp 177-182.
- [39] Ruttanapun C., Siridejachai S., Vannarat S., Pattanadech N., "*Simulation of electric field in stator bar by using finite element method*", 31st Electrical Engineering Conference, 2008, p.323-326.
- [40] Ruttanapun C., Siridejachai S., Vannarat S., Pattanadech N., "*Finite element simulation of electric Field patterns inside the high voltage underground cable*", 6th International Joint Conference on Computer Science and Software, 2009.

[41] Siridejachai S., Ruttanapun C., Vannarat S., Tuantranont A., Wisitsoraat A., “*3D Finite element modeling of MEMS gas sensor*”, 10th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering, 2006, p.296-301.

[42] Ruttanapun C., Siridejachai S., Vannarat S., “*A comparison of preconditioners effect to the large system FEM problems*”, 11th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering, 2007, p.1-5.

[43] Siridejachai S., Ruttanapun C., Vannarat S., “*The behavior study of piezoelectric transformer by using finite element method*”, 12th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering, 2008, p.336-339.

[44] Songkran Siridejachai, Chesta Ruttanapun and Sornthep Vannarat, “*Filling Incomplete Wind Speed Data by Using Kriging Interpolation*”, 14th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE14), Mae Fah Luang University, Chiang Rai, Thailand, 23 - 26 March 2010, pp 229-233.

[45] C. Ruttanapun, S. Siridejachai, S. Vannarat, A. Tuantranont, “*Finite Element Modeling of Micromirror*,” 9th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE- 9), pp. 233-239, 2005.

[46] S. Siridejachai, C. Ruttanapun and S. Vannarat, “*Finite Element Model of Thermal Multimorph Actuator*”, 8th Annual National Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE-8), 2004.

[47] **เชษฐา รัตนพันธ์**, สงกรานต์ ศิริเดชาชัย, ศรเทพ วรณรัตน์, นรเศรษฐ พัฒนเดช และ เรืองยุทธ เรืองสกุล “*การประยุกต์ใช้วิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เพื่อวิเคราะห์สนามไฟฟ้าในสายส่งไฟฟ้าแรงสูงแบบชิงอากาศและแบบใต้ดิน*”, งานสัมมนาวิชาการสายงานระบบส่ง ปี 2552, 5-7 สิงหาคม 2552, ณ ศูนย์ฝึกอบรมบางประกง จ. ฉะเชิงเทรา.

๗.๒ งานสร้างสรรค์ ด้านศิลปะหรือสิ่งประดิษฐ์พร้อมรายละเอียดให้ชัดเจน.....

๗.๓ การจดทะเบียนทรัพย์สินทางปัญญา(ระบุรายละเอียดอ้างอิงให้ชัดเจน).....

1) ยื่นขอสิทธิบัตร **เชษฐา รัตนพันธ์, ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์**, “ผนังสองชั้นชนิดทนความร้อนที่มีแท่ง

ผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน” วันยื่นจด 28 มกราคม 2559 เลขที่คำขอ 1601000523

2) ยื่นขอสิทธิบัตร **เชษฐา รัตนพันธ์, ขวาลย์ ศรีวงษ์, ชัยวัฒน์ พรหมเพชร, วรวัฒน์ มีวาสนา,**

สันติ แม้นศิริ “ต้นแบบเครื่องผลิต รีดิซ์กราฟีนออกไซด์ ต้นทุนต่ำสำหรับอุตสาหกรรม”, วันยื่นจด 27 สิงหาคม 2562 เลขที่คำขอ 1901005282

๗.๔ ผลงานวิชาการอื่นๆ หรืองานเขียนตำรา หรือหนังสือ

.....1) เทอร์โมอิเล็กทริกส์ “ศาสตร์แห่งการคู่ควบระหว่างไฟฟ้าและความร้อน”

๗.5 งานวิทยานิพนธ์ของนิสิตในความดูแลของศูนย์ฯ

เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาหลักระดับปริญญาเอก

1) ดร.ยุทธนา หงษ์อารมณกิจ จบการศึกษาระดับปริญญาเอก ปี 2560

2) ดร.เฉลิมพล รุจดาราวงค์ จบการศึกษาระดับปริญญาเอก ปี 2562

เป็นอาจารย์ที่ปรึกษาหลักระดับปริญญาโท

1) นายวรรณะ โกศลวัฒน์ จบการศึกษาระดับปริญญาโท ปี 2560

2) นายพลกฤษณ์ ไคว้เจริญ จบการศึกษาระดับปริญญาโท ปี 2560

3) นายจันทประทีป จบการศึกษาระดับปริญญาโท ปี 2560

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of *p*-Type Delafossite CuCrO₂

SAKWIBOON JANTRASEE^{1,2,3} and CHESTA RUTTANAPUN^{1,2,3,4,5}

1.—Smart Materials Research and Innovation Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. 2.—Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. 3.—Thailand Center of Excellence in Physics, Ministry of Higher Education, Science, Research and Innovation, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand. 4.—e-mail: chesta.ruttanapun@gmail.com. 5.—e-mail: chesta.ru@kmitl.ac.th

The effects of Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites on the thermoelectric and electronic properties of *p*-type delafossite CuCrO₂ have been studied. CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.01, 0.03$) samples were prepared via conventional solid-state reaction. The Seebeck coefficient results confirmed that all the samples exhibited *p*-type conduction. X-ray photoelectron spectroscopy verified the presence of Sn⁴⁺ ions and the appearance of mixed-state Cr³⁺/Cr²⁺ ions. The experimental results revealed that addition of Sn impacted the electrical conductivity due to the mixed Cu¹⁺/Cu²⁺ states while the Seebeck coefficient was affected by the mixed Cr³⁺/Sn⁴⁺ states. The electrical conductivity was governed by the polaron hopping mechanism, and the large Seebeck coefficient was controlled by the spin and orbital degeneracy of the mixed Cr³⁺/Sn⁴⁺ ions. The electrical conductivity activation energy values were 0.410 eV and 0.407 eV while the thermal activation energy values were 0.208 eV and 0.160 eV, for $x = 0.01$ and 0.03, respectively. The results confirm that Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites impacted the Seebeck coefficient and electronic behavior of delafossite CuCrO₂ oxide even for low dopant levels of $x = 0.01$ and 0.03, resulting in *p*-type conduction and optically conducting materials.

Key words: Sn⁴⁺-doped CuCrO₂, mixed valence, polaron conduction, *p*-type delafossite

INTRODUCTION

p-Type conducting oxide materials^{1–3} are required for many applications, such as thermoelectricity, conducting electrodes, light-emitting diodes, solar cells, and oxide sensors. *p*-Type conduction, in which holes are the major carriers, is indicated by a positive sign of the Seebeck coefficient. Many literature reports indicate that oxide compounds of the delafossite group are promising *p*-type conducting materials.³ Delafossite compounds display *p*-type conducting oxide properties and thus may be

used in thermoelectric, optoelectronic, and dye-sensitized solar cell applications. The structure of such compounds^{3–5} can be described as alternating two-dimensional layers of A¹⁺ cations, B³⁺ cations, and oxide blocks. The A¹⁺ cations are Cu, Ag, Pd, or Pt transition-metal ions in monovalent state, while the B³⁺ cations comprise a group of trivalent transition metals, group 3 and 13 elements, or rare-earth elements. Examples of delafossite compounds include CuAlO₂, AgFeO₂, CuCrO₂, PdCoO₂, and PtCoO₂. CuCrO₂ delafossite compounds are interesting because they display high electrical conductivity as *p*-type conducting oxide materials.^{6,7} CuCrO₂ compounds have the chemical formula Cu¹⁺Cr²⁺O₂.⁷ Their structure comprises alternately stacked layers of O–Cr–O dumbbell-like

(Received May 28, 2019; accepted October 29, 2019)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่อาจรณีได้ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
Published online: 12 November 2019

blocks along the *c*-axis with an edge-shared CrO_2 to form a CrO_6 octahedral block, as shown in Fig. 1a. Cr^{3+} ions are linearly coordinated with O^{2-} anions along the *c*-axis. The CrO_6 octahedral shape is formed by sharing of the CrO_2 edges. Cr^{3+} ions are located at the centers of the octahedral blocks, surrounded by eight O^{2-} anions. CuCrO_2 compounds have been investigated for use in many applications that require *p*-type conducting oxides, e.g., dye-sensitized solar cells⁸ magnetic,⁹ and photoelectrochemical applications,¹⁰ as well as ozone-sensing materials.¹¹

Additionally, many research groups have improved the material properties of CuCrO_2 using various methods. Guilmeau et al.¹² reported that the thermoelectric properties of CuCrO_2 can be improved by Mg doping. Li et al.¹³ studied Mn doping of CuCrO_2 to improve its *p*-type magnetic and electrical properties. Hua et al.¹⁴ worked on Ca-doped CuCrO_2 to obtain *p*-type conducting oxides. Elkhouni et al. studied the magnetic properties of Sc-doped CuCrO_2 .¹⁵ Rastogi et al.¹⁶ improved the optoelectronic properties of thin-film CuCrO_2 by Mg doping, employing a spray deposition method. Moreover, Mg/Ni codoping of CuCrO_2 has been studied to enhance its thermoelectric properties,¹⁷ while Fe/Mg codoping of CuCrO_2 has been investigated to enhance its alternating-current (AC) conductivity and dielectric properties.¹⁸ The magnetic behavior of CuCrO_2 delafossite has been studied with Mg^{2+} , Ca^{2+} , and Al^{3+} substitution for Cr^{3+} in its structure.^{19,20} In previous work,²¹ Ruttanapun revealed that Sn^{2+} can be substituted at Fe^{3+} sites in CuFeO_2 , resulting in a *p*-type conductor with enhanced electrical conductivity. However, to the

best of the authors' knowledge, there are no reports concerning the effect of Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites on the thermoelectric and electronic properties of CuCrO_2 delafossite.

The aim of the work presented herein is therefore to investigate the thermoelectric and electronic properties of CuCrO_2 delafossite with Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites. $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) samples were synthesized by solid-state reaction then characterized by x-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (SEM), x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric analysis (TGA), differential thermogravimetric analysis, ultraviolet/visible/near-infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy, and fluorescence spectroscopy. The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured. The effects of Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites of CuCrO_2 on the Seebeck coefficient, electrical conductivity, activation energy, and optical gap are reported.

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Materials and Methods

$\text{CuCr}_{(1-x)}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples were prepared. The starting powders of CuO (99.98%), Cr_2O_3 (99%), and SnCl_4 (99%) were weighed, mixed, and ball milled in alcohol (95%) for 24 h. The milled powder was heated in air at 1050°C for 6 h before being quenched and pelleted. The pellets were sintered in an Al crucible at 1050°C in air for 24 h then rapidly quenched to room temperature.

The phases in each sample were characterized by powder XRD analysis using a Philips X'Pert MPD diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation in the 2θ range

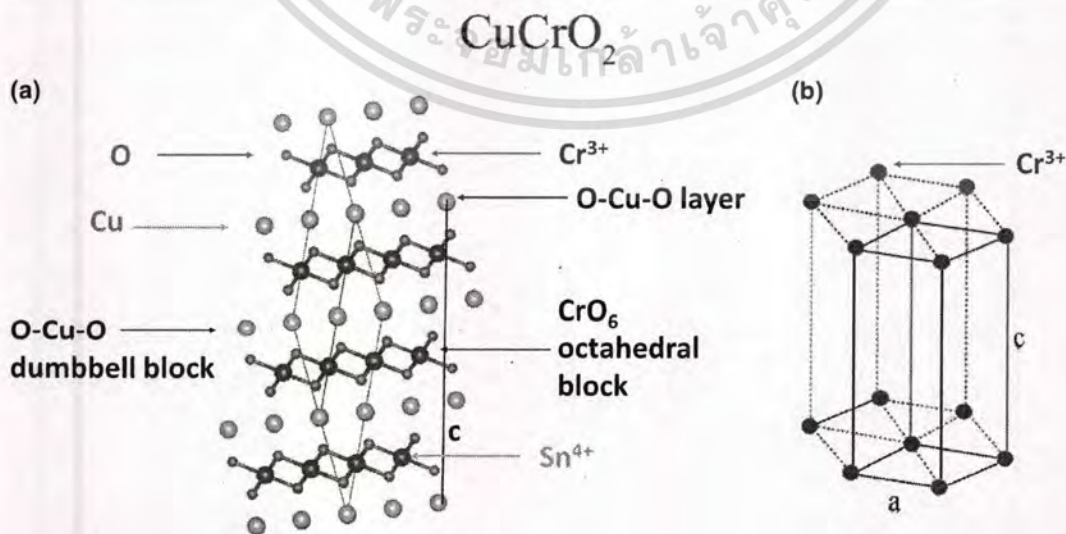


Fig. 1. (a) Structure of CuCrO_2 delafossite with stacking between Cu layers and CrO_6 octahedral blocks and Sn^{4+} ion substitution at Cr^{3+} site of CuCrSnO_2 , and (b) hexagonal structure in space group $R\bar{3}m$ of CuCrO_2 delafossite.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of p-Type Delafossite CuCrO₂

of 10° to 80°. The excess O was determined under air atmosphere using TGA with a PerkinElmer TGA7 instrument. XPS spectra were acquired on an AXIS Ultra DLD instrument with Al K_α radiation (150 W). The Seebeck coefficient and electrical resistivity were determined simultaneously on a bar-shaped sample using an ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoelectric measurement system under low-pressure He atmosphere. Optical absorption spectra were measured at room temperature using a UV-Vis-NIR spectrophotometer (UV-3101PC; Shimadzu).

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization

The x-ray spectra of the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) specimens are shown in Fig. 2, along with the reference peak positions from powder diffraction file (PDF) 39-0247 for delafossite CuCrO₂. All the peaks observed for the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) correspond to the characteristic phases in reference PDF 39-0247 for hexagonal structure in space group R $\bar{3}m$ (Fig. 1a, b). This confirms that the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples formed delafossite CuCrO₂ phase with hexagonal structure in space group R $\bar{3}m$. The x-ray spectra of the CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01) samples displayed no impurities, while the CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.03) sample showed SnO₂ and CuCr₂O₄ as impurity phases, occurring due to the presence of residual SnCl₄ starting material, which decomposed and Sn reacted with oxygen to form SnO₂ phase during sintering. The CuCr₂O₄ impurity phase formed from excess oxygen during sintering, being characteristic of the classical solid-state reaction method, as discussed in previous work.²²

The lattice parameters of the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples are displayed in Fig. 3. The lattice parameters of the undoped CuCrO₂ sample were 2.9677 Å for the a-axis and 17.0032 Å for the c-axis. For CuCr_(1-x)Sn_xO₂ with x = 0.01 and 0.03, they were 2.9740 Å and 2.9744 Å for the a-axis and 17.0604 Å and 17.0693 Å for the c-axis, respectively, as shown in Fig. 1b. The a-axis and c-axis lattice constants of CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) increased from that of CuCrO₂ with increasing Sn content. This occurs because of the partial substitution of Sn with large atomic radius (1.36 Å) at a smaller Cr³⁺ site (0.615 Å), implying that the increase in the lattice constants of the CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) delafossite is related to the larger atomic radius of the substituted Sn. The very slight expansion along the a-axis of the sample from x = 0.01 to x = 0.03 is due to the limited Sn content for substitution in the CuCrO₂ structure above x = 0.03.

Figure 4 shows the TGA results for the weight loss during a heating and cooling cycle from 250 K to 1500 K for the undoped CuCrO₂ and CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) powders. The weight loss in one cycle of heating and cooling was

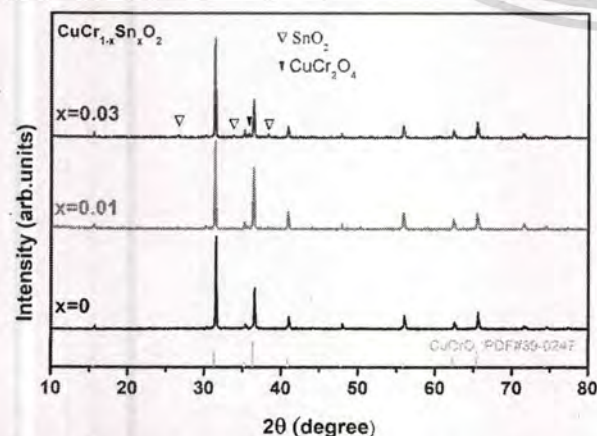


Fig. 2. XRD patterns of CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.0, 0.01, 0.03) samples, with data from PDF file 39-0247 for CuCrO₂ delafossite and impurity phases SnO₂ and CuCr₂O₄; spinel for CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.03).

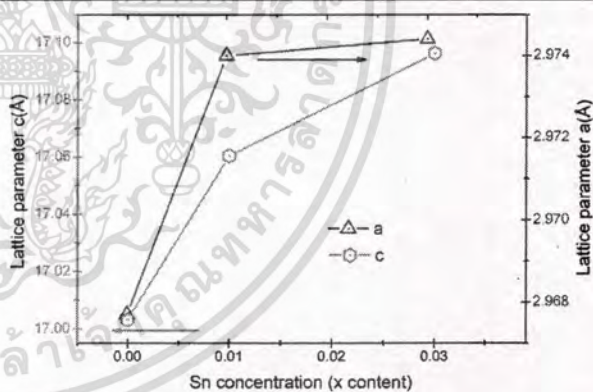


Fig. 3. Lattice parameters as functions of Sn concentration (x content) of CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.0, 0.01, 0.03) samples

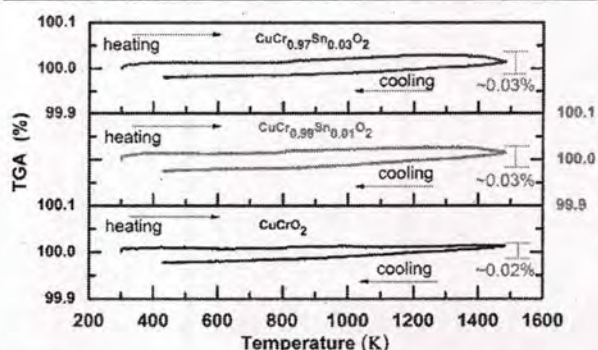


Fig. 4. TGA curves during heating and cooling cycle for CuCr_(1-x)Sn_xO₂ (x = 0.0, 0.01, 0.03) samples.

approximately 0.02% for the undoped CuCrO_2 , compared with 0.03% for the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The weight loss increased by approximately 0.01% with increasing Sn content. This implies that the CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structures are stable phases, as the change in the weight loss with increased temperature was small.

Figure 5 shows SEM analysis and EDS mapping of the undoped CuCrO_2 sample. Figure 5a shows an SEM image of the sintered undoped CuCrO_2 sample, revealing the hexagonal plate-like structure of CuCrO_2 delafossite as described by previous researchers.^{23,24} It contains a wide size distribution from 1 μm to 15 μm , and the thickness of the laminar plate-like structure was less than 10 μm . The largest hexagonal plate-like structure microcrystals correspond to the delafossite structure phase seen in Fig. 1b, while the small hillock-shaped crystals present on the surface of the plate-like structure are the CuCrO_2 spinel impurity. Figure 5b shows the EDS results, confirming the presence of Cu, Cr, and O atoms and indicating the formation of the CuCrO_2 phase structure. Figure 5c, d shows EDS mapping results for undoped CuCrO_2 powder, while Fig. 5e-g confirms a homogeneous distribution of Cu, Cr, and O atoms on the powder surface.

Figure 6 presents the binding energies for Cu, Cr, Sn, and O of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. XPS spectra were used to determine the oxidation state of the components of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples.

Figure 6a shows the XPS spectra for the Cu $2p_{3/2}$ and Cu $2p_{1/2}$ core levels of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The binding energy peaks for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples were located at 932.2 eV and 934.5 eV for the Cu $2p_{3/2}$ core level and at 952.1 eV for the Cu $2p_{1/2}$ core level. In literature,²⁵ the peak positions of the $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ and $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ ion states are reported to be 932.3 eV and 934.4 eV, respectively, while the $\text{Cu}^{1+} 2p_{1/2}$ and $\text{Cu}^{2+} 2p_{1/2}$ core levels lie at 952.2 eV and 954.2 eV, respectively. The results for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples show peak positions of the $\text{Cu}^{1+} 2p_{3/2}$ and Cu $2p_{1/2}$ core levels centered at 932.2 eV and 952.1 eV, respectively, whereas the $\text{Cu}^{2+} 2p_{3/2}$ core level was centered at 934.4 eV. These results confirm that the undoped CuCrO_2 exhibited a mixed state of $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions in the structure. Moreover, the peaks of the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples were related to those of the undoped CuCrO_2 , confirming that a mixed state of $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions was present in the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structure. The results indicate that the number of mixed-state $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) decreased with increasing Sn content. Mixed-state $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions of CuCrO_2 delafossite exhibit *p*-type conductivity dominated by hole carriers.

Figure 6b shows the binding energy peak positions of the Sn $3d_{5/2}$ and Sn $3d_{3/2}$ core levels for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$). The results show peaks located at 486.2 eV and 495 eV, respectively.

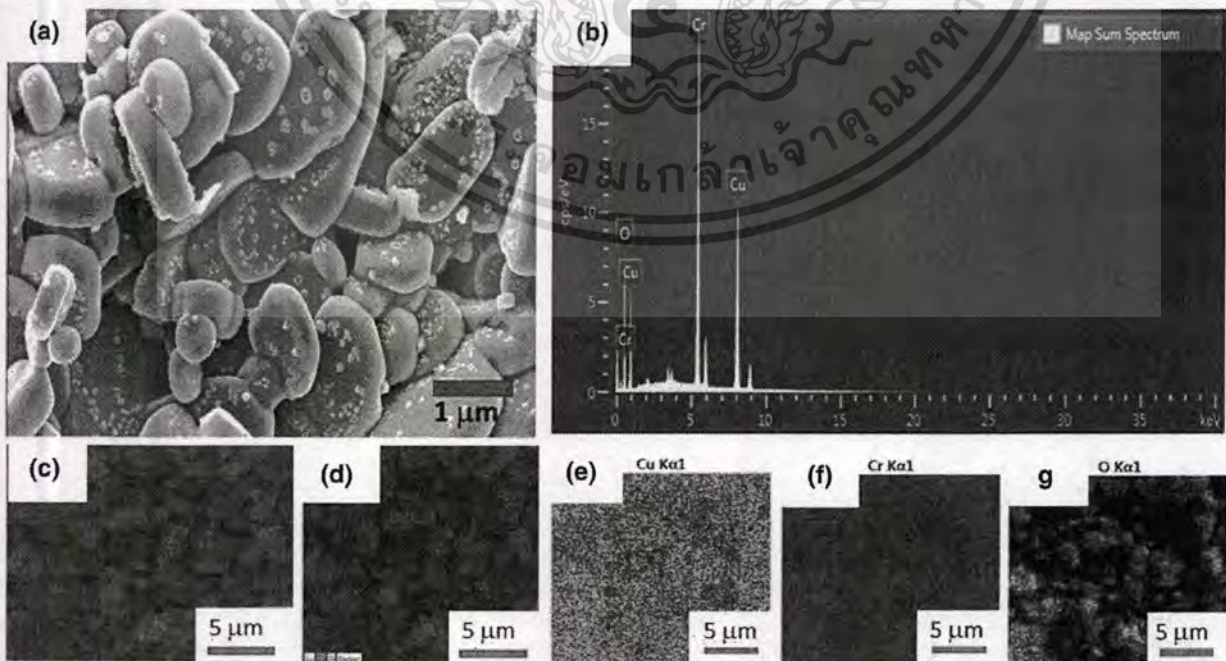


Fig. 5. (a) SEM image of sintered undoped CuCrO_2 powder, where the largest hexagonal plate-like microcrystals correspond to delafossite phase while the small hillock-shaped crystals present on the surface of the plate-like structure are attributed to small CuCrO_2 . (b) EDS results for CuCrO_2 . (c, d) EDS mapping of undoped CuCrO_2 powder (e-g) Homogeneous elemental distribution of Cu, Cr, and O atoms on powder surface.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of p-Type Delafossite CuCrO₂

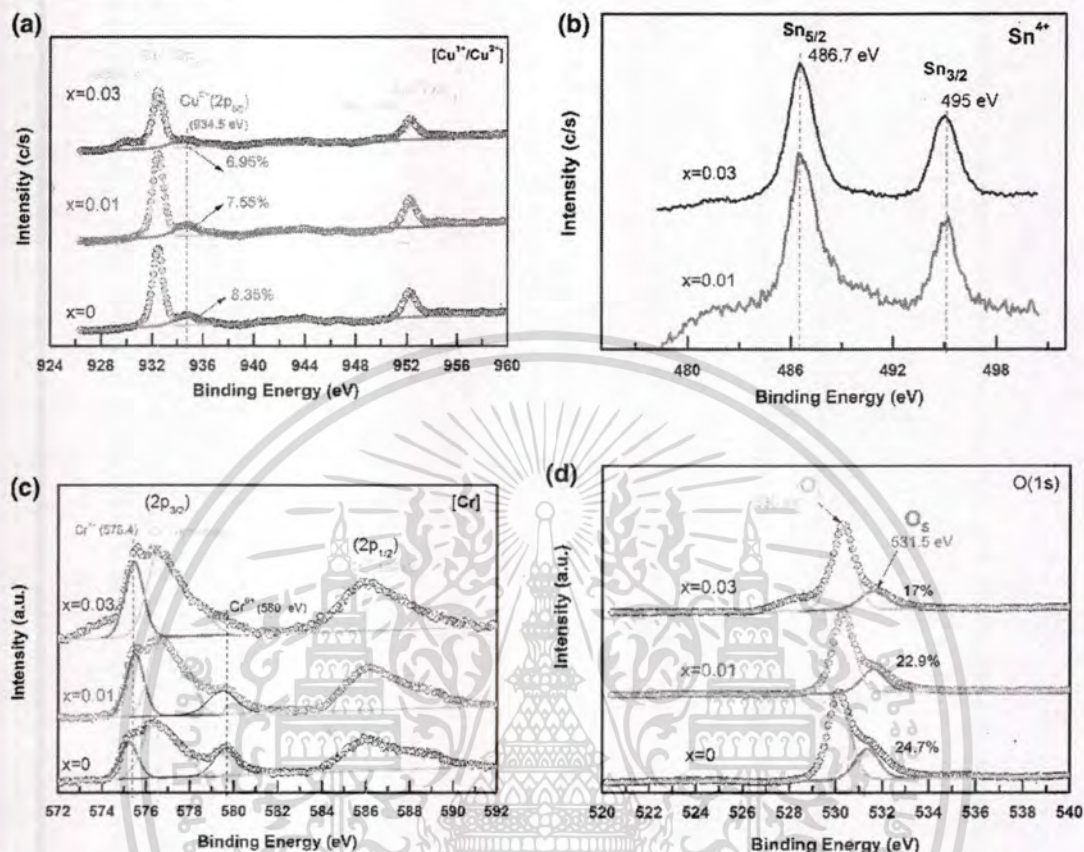


Fig. 6. XPS spectra for (a) Cu¹⁺ and Cu²⁺, (b) Sn⁴⁺, (c) Cr³⁺ and Cr²⁺, and (d) O in the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.0, 0.01, 0.03) samples.

In the report by Axnanda et al.,²⁶ the peak position of the Sn 3d_{5/2} core level was found to be 485.9 ± 0.1 eV for Sn²⁺ ions and 486.7 ± 0.1 eV for Sn⁴⁺ ions, with a binding energy difference of approximately 0.5 eV to 0.6 eV. This result confirms that CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) incorporated the Sn⁴⁺ state as a result of the Sn 3d_{5/2} peak being centered at 486.7 eV and the Sn 3d_{3/2} peak centered at 495.1 eV.

Figure 6c shows the XPS spectra for the Cr 2p_{3/2} and Cr 2p_{1/2} core levels of the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples. The results for the undoped CuCrO₂ sample show a double peak positioned at 575.4 eV and 576.5 eV for the 2p_{3/2} core level and a single peak positioned at 586 eV for the 2p_{1/2} core level, in good agreement with the reports of Yokobori et al.²⁷ and Zhou et al.⁷ The results for the undoped CuCrO₂ delafossite indicate a Cr³⁺ 3d³ ion state with minor Cr²⁺ ion state. Additionally, the fit curves for CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) show a peak position of 575.4 eV, which is characteristic of the Cr²⁺ ion state, according to literature.²⁸ These results reveal that the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples maintained a mixed-valence state of Cr³⁺/Cr²⁺ ions in their structure.

Figure 6d shows the XPS spectra of the O 1s core level of the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples. The results show peak for the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples centered at 530.1 eV and 531.5 eV. Literature²⁹ reports that lattice oxygen (O_L) appears at 530.23 eV and excess oxygen (O_E) at 531.69 eV. These results thus confirm that, in the undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) specimens, O²⁺ ions formed in the matrix of the lattice structure and allowed insertion of extra O into the structure. The peak areas for excess O were 24.7%, 22.9%, and 17% for undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03), respectively, confirming that the amount of excess O decreased with increasing Sn content.

From the XPS results in Fig. 6a–d, the chemical formulas representing undoped CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) can be written as [Cu^{1+y}Cu^{2+z}Cr³⁺O₂] and [Cu^{1+y}Cu^{2+z}][Cr³⁺_{1-2x}Cr²⁺_xSn⁴⁺]_zO_{2+z}, respectively, where y is the content of Cu²⁺ ions, x is the content of Cr²⁺ or Sn⁴⁺ ions, and z is the content of excess oxygen. This indicates the presence of mixed-valence Cu¹⁺/Cu²⁺ oxidation states in the Cu layer resulting from a small excess of oxygen, and a mixed-valence Cr³⁺/Cr²⁺ oxidation

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

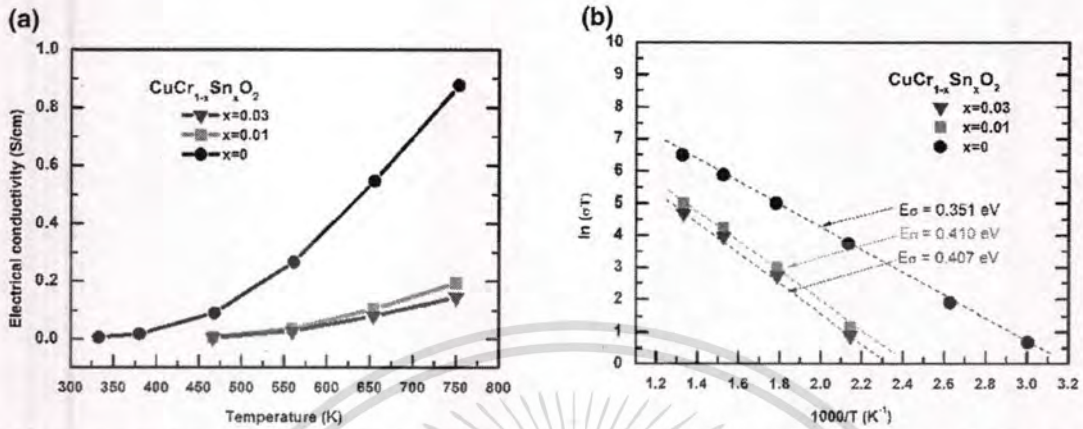


Fig. 7. (a) Electrical conductivity as function of temperature and (b) log of electrical conductivity as function of inverse temperature for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

state in the CrO_6 octahedral block arising from Sn^{4+} substitution at Cr^{3+} sites.

Thermoelectric Properties

Figure 7a shows the electrical conductivity (σ) as a function of temperature for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The σ results for the undoped CuCrO_2 ranged from 0.01 S/cm to 0.85 S/cm with temperature from 3250 K to 750 K. The σ values of the $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples were lower than that of the undoped CuCrO_2 . This result may arise from a small degree of polaron transport resulting from the Sn^{4+} charge carriers. Electrical conduction via transport of small polarons (as deeply trapped electrons) is a conduction mechanism based on charges having insufficient thermal energy to jump from a deep potential, using a multiphonon process for transport,³⁰ which can be expressed as

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right) \quad (1)$$

where E_σ denotes the activation energy for electrical conductivity, k_B is Boltzmann's constant, A is a constant, and T denotes the temperature. The E_σ value was thus obtained from the slope of a plot of the logarithm of σT versus the reciprocal of temperature. Small polaron behavior is indicated by the linearity of such a relationship. Figure 7b shows a plot of the logarithm of σT versus $1/T$ for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The results show a linear fit of the data for undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$), verifying the small polaron mechanism in these materials.

The total charge transport, σ , for undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) can be written as

$$\sigma = \sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{CrO}_6} = e n_{\text{Cu}} \mu_{\text{Cu}} + e n_{\text{CrO}_6} \mu_{\text{CrO}_6} \\ = e [\text{Cu}^{2+}] \mu_{\text{Cu}} - e [\text{Sn}^{4+}] \mu_{\text{CrO}_6} \quad (2)$$

where σ_{Cu} is the electrical conductivity of the Cu layer and σ_{CrO_6} is the electrical conductivity of the CrO_6 octahedral blocks. The σ value was thus separated into two parts, representing the influence of Cu^{2+} and Sn^{4+} ions. In Fig. 7, the σ values for the undoped CuCrO_2 are controlled by the Cu^{2+} carriers in the Cu layers, as shown by the first term in Eq. 2, while the σ values for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) are controlled by the Cu^{2+} ions in the Cu layers and the Sn^{4+} ions in the octahedral blocks, represented by both terms in Eq. 2. The XPS results in Fig. 6 show that the level of Cu^{2+} cations decreased while the Sn^{4+} cations increased, with increasing Sn content. This implies that the σ values of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ were strongly affected by the Cu^{2+} ions, but weakly affected by the Sn^{4+} ions. The Cu layers play a major role in the control of the electrical conduction in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.03$) delafossite.

From the XPS results, it is clear that the Cu^{2+} ions were produced by excess oxygen insertion into the Cu layer. The Cu^{2+} conduction mechanism was via polarons (hopping conduction),³⁰ which is easier than Sn^{4+} hopping in the octahedral block, resulting in the reduction of Cu^{2+} with increasing Sn content. From these results, it can be concluded that the Sn^{4+} -doped Cr^{3+} sites of CuCrO_2 delafossite were affected, decreasing its electrical conductivity.

Figure 8a shows the Seebeck coefficient (S) as a function of temperature for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The S values of all the samples had positive sign throughout the studied temperature range, suggesting that they are p -type conductor materials (hole carriers). The value of S decreased with increasing temperature, showing the behavior of a semiconductor material. The S value of the undoped CuCrO_2 was 950 $\mu\text{V/K}$ at 300 K and 625 $\mu\text{V/K}$ at 750 K. The S values for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01$ were greater than the S values of the CuCrO_2 sample, while the S values for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.03$ were less

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of p-Type Delafossite CuCrO₂

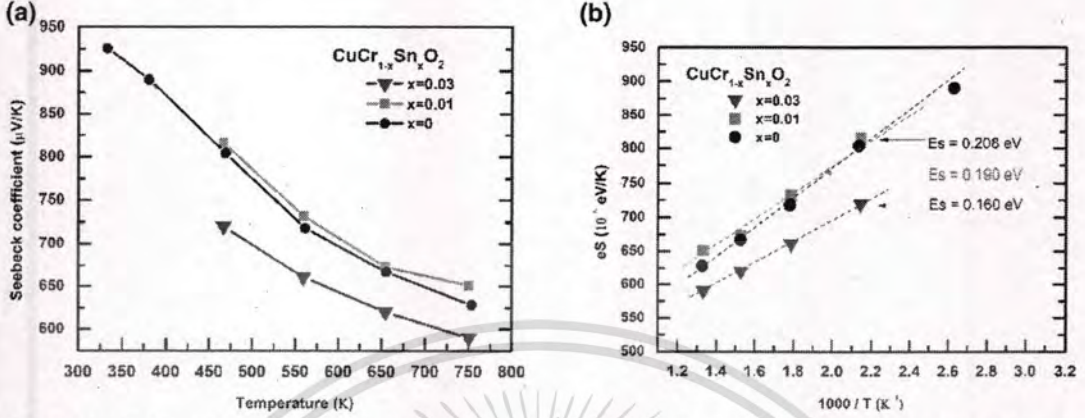


Fig. 8. (a) Seebeck coefficient as function of inverse temperature and (b) product of electronic charge and Seebeck coefficient as function of inverse temperature for CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.0, 0.01, 0.03) samples.

than that of the CuCrO₂ sample. The reasons for the above results are described below.

An expression for *S* can be written as follows:

$$S = \frac{S_{Cu}\sigma_{Cu} + S_{CrO_6}\sigma_{CrO_6}}{\sigma} \quad (3)$$

where *S*_{Cu} and *S*_{CrO₆} are the Seebeck coefficient affected by the Cu layers and by the octahedral CrO₆ blocks, respectively. For small polaron transport, the relationship for *S*_{Cu} is given by the Heikes formula⁵:

$$S_{Cu} = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{p_{Cu}}{1-p_{Cu}}\right) = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]/[Cu]}{1-[Cu^{2+}]/[Cu]}\right) = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^{1+}]}\right) \quad (4)$$

where *p*_{Cu} is the ratio of the number of hole carriers [Cu²⁺] to the available sites in the Cu layer [Cu]. Equation (4) implies that *S*_{Cu} decreases with increasing Cu²⁺ levels (hole carriers). In Fig. 6a, the [Cu²⁺]/[Cu] ratio is 22.5%, 21.29%, and 19.52% for CuCrO₂ and CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03), respectively. This reveals that the *S*_{Cu} value decreased with increasing Sn content.

For the CrO₆ octahedral blocks, the *S*_{CrO₆} relationship adheres to the extended Heikes formula³¹:

$$S_{CrO_6} = +\frac{k_B}{|e|} \ln\left(\frac{g^{3+} p_{Cr}}{g^{2+} 1 - p_{Cr}}\right) = +\frac{k_B}{|e|} \ln\left(\frac{g^{3+} [Cr^{2+}]/[Cr]}{g^{2+} 1 - [Cr^{2+}]/[Cr]}\right) = +\frac{k_B}{|e|} \ln\left(\frac{g^{3+} [Cr^{2+}]}{g^{2+} [Cr^{3+}]}\right) \quad (5)$$

where *g*³⁺ and *g*²⁺ represent the product of the spin and orbital degeneracy of the Cr³⁺ and Cr²⁺ states, respectively, and *p*_{Cr} is the ratio of the number of

carriers [Cr²⁺] to the available sites in the CrO₆ octahedral block [Cr]. The *g*^{*n*+} values can be obtained as *g*^{*n*+} = [Γ_{orbital}Γ_{spin}]^{*n*+}, where Γ_{spin} and Γ_{orbital} represent the spin degeneracy (Γ_{spin} = 2*S*_{spin} + 1) and orbital degeneracy (Γ_{orbital} = 2*L*_{orbital} + 1), respectively. *S*_{spin} is the total spin, which denotes the summation of the spin quantum number (*s*), and *L*_{orbital} is the total orbital, which is the summation of the orbital quantum numbers (*l*). From the chemical formula [Cu_{1-y}Cu_y²⁺][Cr_{1-2x}Cr_x²⁺Sn_x⁴⁺]O₂, Γ_{spin} is 4 (with *S*_{spin} = 3/2) for the Cr³⁺(3*d*³) state and 5 (with *S*_{spin} = 2) for the Cr²⁺(3*d*⁴) state.

From literature,³² the electrons of CuCrO₂ occupy a high-spin state, indicating that Γ_{orbital} was 1 for the Cr³⁺(3*d*³) state and 2 for the Cr²⁺(3*d*⁴) state. Consequently, *g*³⁺ is obtained as 9 for the 3*d*³⁺(3*d*³) state and *g*⁴⁺ as 10 for the Cr⁴⁺(3*d*²) state.

The total *S*_{CrO₆} relationship can then be expressed as

$$S_{CrO_6} = +\frac{k_B}{|e|} \left(\ln \frac{9}{10} + \ln \frac{[Cr^{2+}]}{[Cr^{3+}]} \right) \quad (6)$$

This equation is only valid when there is a mixed-valence state of Cr³⁺/Cr²⁺ ions in the octahedral block. In Fig. 6c, the results show the presence of mixed Cr³⁺/Cr²⁺ states only for the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples. However, the mixed Cr³⁺/Cr²⁺ state for the undoped CuCrO₂ sample shows only a small ratio of these ions. This implies that Eq. 6 is valid for the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.01, 0.03) samples but cannot be used to describe the undoped CuCrO₂ sample. Additionally, Eq. 6 can be simplified so that the first term is controlled by the + $\frac{k_B}{|e|} \ln \frac{9}{10}$ value while the second term decreases with increasing number of Sn⁴⁺ ions.

From Eq. 3, *S* is a combination of two terms: (1) the *S*_{Cu} fraction, which is affected by the combination of Cu¹⁺/Cu²⁺ in the Cu layer and σ and (2) the *S*_{CrO₆} fraction, which is affected by the Cr³⁺/Cr²⁺ ions

in the octahedral block and σ . In Fig. 8, the S value of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01$ is only slightly decreased, while the S value of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.03$ increases slightly compared with the S value of undoped CuCrO_2 . This reveals that the $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ion ratio in the Cu layer weakly controls the S value, exhibiting a decrease of the $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ratio with increasing Sn^{4+} content, as seen in Fig. 6a. Moreover, the results in Fig. 8 reveal that S is strongly controlled by the $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ ion ratio in the CrO_6 octahedral block. The minimal decrease in the S value for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01$ results from the value of the second term of S_{CrO_6} due to the Sn^{4+} content, while the slight increase in the S value for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.03$ results from the remaining SnO_2 impurity. This suggests that the S value of the undoped CuCrO_2 delafossite was primarily controlled by the CrO_6 octahedra and was decreased by Sn doping into the CrO_6 octahedra.

Electronic Properties

The linear curves in Fig. 7a indicate that the charge transport of undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) was dominated by the polaronic mechanism.³⁰ From Mott's theory, the S in polaronic transport is given by

$$S = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{E_s}{k_B T} + B \right) \tag{7}$$

where E_s denotes the thermopower activation energy and B is a material-dependent constant. The E_s value can be obtained from the slope of the S versus $1/T$ plot. The large difference between the activation energies for electrical conductivity (E_σ) and thermopower (E_s) as $E_\sigma > E_s$ is due to the polaronic charge carriers. By Mott's theory of conduction in a polaronic system, E_σ is determined by the relationship

$$E_\sigma = W_H + \frac{1}{2} W_D, \tag{8}$$

where W_H denotes the polaron hopping energy and W_D is the disorder energy. W_H is obtained as the difference between the activation energies, E_σ and E_s , as $(W_H = E_\sigma - E_s)$. The E_σ and E_s values of undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) were obtained by plotting the logarithm of σT versus the reciprocal of temperature, as shown in Fig. 7b, and S versus the reciprocal of temperature, as shown in Fig. 8b. The E_σ values were 0.313 eV, 0.410 eV, and 0.407 eV while the E_s values were 0.205 eV, 0.208 eV, and 0.160 eV, for undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01, 0.03$, respectively. Thus, W_H was 0.108 eV, 0.202 eV, and 0.147 eV for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ with $x = 0.01, 0.03$, respectively. This suggests that W_H increased with the Sn content, implying that the Sn-doped Cr^{3+} site of

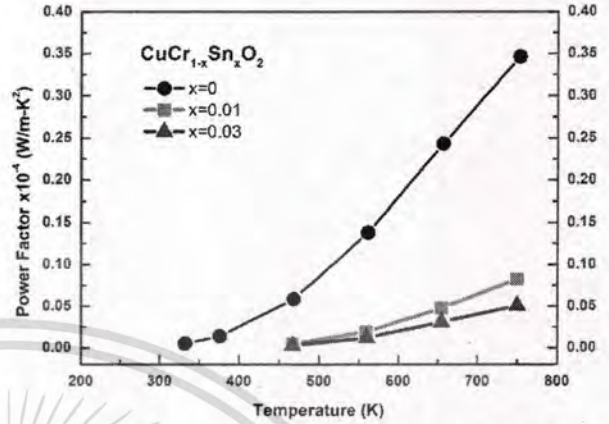


Fig. 9. Power factor as function of inverse temperature for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

CuCrO_2 weakly supported the energy for transport via carrier hopping.

Figure 9 shows the power factor as a function of temperature for the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The power factor is a thermoelectric property obtained as $S^2\sigma$, indicating the conversion of energy. The results show that the power factor of the undoped CuCrO_2 was larger than that of the Sn-doped CuCrO_2 samples. This implies that Sn^{4+} substitution at the Cr^{3+} site does not effectively enhance the thermoelectric properties of CuCrO_2 delafossite.

Figure 10a shows the absorption coefficient (α) of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. The α spectra were recorded at room temperature. The results show that the highest peak absorption for all samples was found at 250 nm, while the lowest absorption for all samples occurred in the 2500 nm (near-IR) region. Thus, such materials could be used in applications requiring IR transparency, such as IR windows.

The direct optical gap of the materials can be written as^{21,33}

$$(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu - E_g), \tag{9}$$

where E_g is the optical gap, $h\nu$ is the photon energy, and K is a constant that does not depend on h . E_g was taken as the value of the intercept with the photon energy axis.

Figure 10b shows the direct optical gap (E_g) of the undoped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples. These results show that E_g was 3.56 eV for the undoped CuCrO_2 but 3.76 eV for $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$). This implies that Sn^{4+} substitution for Cr^{3+} in CuCrO_2 effectively widened the direct energy gap. Such an increase in the direct energy gap is characteristic of optical materials, being similar to findings for Co-doped CuCrO_2 and $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ delafossite materials.^{34,35} The shift of the conduction band of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ is caused by exchange and correlation among the electrons.

Impact of Sn⁴⁺ Substitution at Cr³⁺ Sites on Thermoelectric and Electronic Properties of *p*-Type Delafossite CuCrO₂

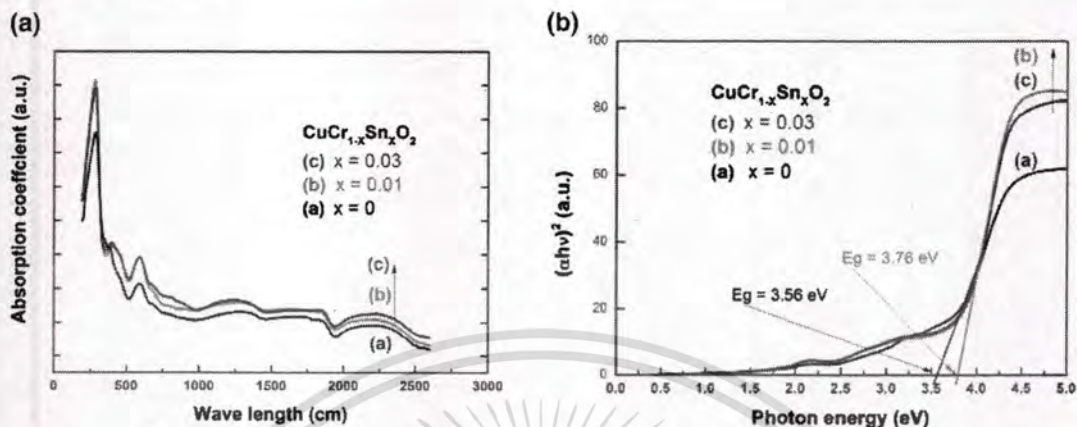


Fig. 10. (a) Absorption coefficient and (b) direct energy gap of CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0.0, 0.01, 0.03$) samples.

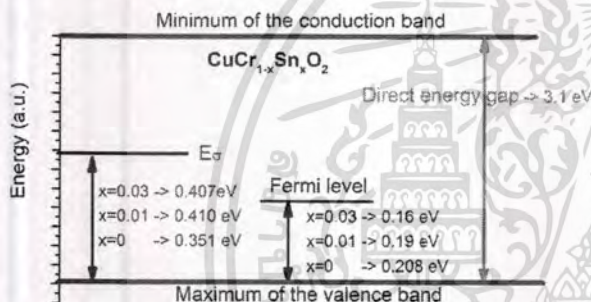


Fig. 11. Energy level diagram for CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0, 0.01, 0.03$) samples showing the obtained E_g , E_σ , and E_F values.

The interaction between electrons and impurities distorts the band and changes the band tailing. The result of Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites of CuCr_{1-x}Sn_xO₂ is similar to that of Ti⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites of CuCr_{1-x}Ti_xO₂ delafossite.³⁵ This results in a significant decrease in the Seebeck coefficient due to the decreased conduction of hole charge carries. According to Ref. 35, optical excitation can take place from Cu 3d + O 2p to Cu 3dz² + 4s for the absorption energy, as an indication of Cu–O hybridization. Meanwhile, the occupied t_{2g} and empty e_g bands of Cr 3p do not support the valence-band maximum and conduction-band minimum. Also, the change in E_g resulting from Sn⁴⁺ substitution in Cr_{1-x}Sn_xO₂ is affected by the change in the Cu¹⁺–O²⁻ hybridization. This indicates that one impact of substitution of Cr³⁺ with Sn⁴⁺ was redistribution of the valence of the cations. Sn caused hybridization between Cr³⁺ and Cu¹⁺ with O²⁻. Thus, the gap in CuCr_{1-x}Sn_xO₂ was tuned by changing the Cu¹⁺–O²⁻ hybridization, as shown in Fig. 10b. Additionally, these results reveal that the E_g of all the samples was greater than 3.1 eV, indicating that they are optically conducting materials.

Figure 11 shows the obtained values of E_g, E_σ, and E_F on an energy level diagram for CuCr_{1-x}Sn_xO₂ ($x = 0, 0.01, 0.03$). The obtained

results illustrate that the Fermi level remained above the upper band edge but decreased with increasing Sn⁴⁺ content. Simultaneously, the E_g (> 3.1 eV) and E_σ values increased with increasing Sn content. This implies that substitution of Sn⁴⁺ for Cr³⁺ in CuCrO₂ caused an increase in the optical gap, enhancing the optical properties along with the electrical conduction. This was activated by thermal energy due to the increased value of the lattice constant.

The CuCrO₂ compound displays *p*-type (hole) conductivity dominated by *d*-orbital holes in Cu⁺ (3d₉ 4s₁) with electric charge compensation of Cu²⁺ (3d₉).³⁶ This structure is dominated by majority hole carriers with an E_g value of 3.56 eV. On Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites in the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ structure, small amounts of free electron carriers are supplied to the CuCrO₂ structure, as indicated by the negative value of the Seebeck coefficient. The reduced positive value of the Seebeck coefficient leads to a reduced Seebeck value for the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ samples, as seen in Fig. 8a. However, the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ compound retains its majority hole carriers, as indicated by the *p*-type Seebeck coefficient for the electrically conducting material. The *p*-type CuCr_{1-x}Sn_xO₂ was impacted by Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites, causing a reduced Seebeck value and increased optical energy gap. The chemical formula of this compound can be written as Cu[Cr³⁺]_{1-2x}[Cr²⁺]_x[Sn⁴⁺]_xO₂. This formula reveals that Sn⁴⁺ substitution at Cr³⁺ sites produced free electrons, resulting in a reduced Seebeck value due to the hole carriers in the *p*-type CuCr_{1-x}Sn_xO₂ samples. The free electron carriers recombine with hole carriers, thereby reducing the electrical conductivity of the CuCr_{1-x}Sn_xO₂ samples, as seen in Fig. 7a. In summary, the reduced electrical conductivity and Seebeck values of the *p*-type CuCr_{1-x}Sn_xO₂ samples was caused by the presence of free electron carriers resulting from Sn⁴⁺ substitution in the structure of the material.

CONCLUSIONS

The thermoelectric and electronic properties of *p*-type conducting oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) samples with Sn^{4+} substituted at Cr^{3+} sites of CuCrO_2 delafossite synthesized by solid-state reaction were investigated. Their crystal structure and elemental composition were characterized by XRD analysis, TGA, and XPS. Their thermoelectric, optical, and electronic properties were investigated by considering the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and optical absorption values. XRD analysis confirmed the delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ structure, while XPS confirmed the Cu, Cr, O, and Sn constituents with mixed states of $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Cr}^{3+}/\text{Sn}^{4+}$ in the structure caused by Sn^{4+} substitution at the Cr^{3+} sites of CuCrO_2 delafossite. The Seebeck values confirmed that the compounds were *p*-type conductive oxides, showing an increase with small changes in the Sn content, while the electrical results verified conduction by the small polaron mechanism. The experimental results verified that the electrical transport was affected by the mixed-state $\text{Cu}^{1+}/\text{Cu}^{2+}$ ions in the Cu layers while the Seebeck transport was strongly controlled by the fraction of mixed $\text{Cr}^{3+}/\text{Sn}^{4+}$ ions in the CrO_6 octahedral block. The direct optical gap increased with the Sn content and displayed the characteristics of conductive oxide materials. These results suggest that such Sn^{4+} substitution at the Cr^{3+} site of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.01, 0.03$) delafossite compounds impacts the thermoelectric and electronic properties, resulting in *p*-type optical conduction and thermoelectric properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KREF145906).

REFERENCES

- H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature* 389, 939 (1997).
- C. Ruttanapun, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee, and V. Amornkitbamrung, *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 437 (2015).
- S. Nandy, A.N. Banerjee, E. Fortunato, and R. Martin, *Rev. Adv. Sci. Eng.* 2, 1 (2013).
- E. Mugnier, A. Barnabe, and P. Taihades, *Solid State Ionics* 177, 607 (2006).
- C. Ruttanapun, W. Kosalwat, C. Rudradawong, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, and A. Wichainchai, *Energy Proc.* 56, 65 (2014).
- R. Nagarajan, A.D. Draeseke, A.W. Sleight, and J. Tate, *J. Appl. Phys.* 89, 12 (2001).
- S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, and X. Zhu, *J. Cryst. Growth* 310, 5375 (2008).
- S. Power and D. Xiong, *J. Phys. Chem. C* 118, 16375 (2014).
- M. Frontzek and G. Ehles, *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 016004 (2012).
- Y. Ma, *Catal. Lett.* 144, 1487 (2014).
- S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Yao, G. Meng, and T. Wang, *Sens. Actuators B Chem.* 143, 119 (2009).
- E. Guilmeau, M. Poienar, S. Kremer, S. Marinell, S. Hébert, R. Frésard, and A. Maignan, *Solid State Commun.* 151, 1798 (2011).
- D. Li, X. Fang, W. Dong, Z. Deng, R. Tao, S. Zhou, J. Wang, T. Wang, Y. Zhao, and X. Zhu, *J. Phys. D Appl. Phys.* 42, 055009 (2009).
- H. Hua, Z. Changfei, and L. Wei, *Chin. J. Chem. Phys.* 17, 161 (2004).
- T. Elkhouni, M. Amami, P. Strobel, and A. Ben Salah, *World J. Condens. Matter Phys.* 3, 1 (2013).
- A.C. Rastogi, *J. Appl. Phys.* 104, 023712 (2008).
- K. Hayashi, K. Sato, T. Nozaki, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 59 (2008).
- M. Lalanne, P. Demont, and A. Barnabe, *J. Phys. D Appl. Phys.* 44, 18541 (2011).
- T. Okuda, Y. Beppu, Y. Fujii, T. Kishimoto, K. Uto, T. Onoe, N. Jufuku, S. Hidaka, N. Terada, and S. Miyasaka, *J. Phys. Conf. Ser.* 150, 042157 (2009).
- F. Jlaiel, M. Amami, P. Strobel, and A.B. Salah, *Cent. Eur. J. Chem.* 9, 953 (2011).
- C. Ruttanapun *J. Appl. Phys.* 114, 113108 (2013).
- C. Rudradawong and C. Ruttanapun, *Phys. B Phys. Condens. Matter* 526, 21 (2017).
- A. Maignana, C. Martin, R. Frésard, V. Eyert, E. Guilmeau, S. Hébert, M. Poienar, and D. Pelloquin, *Solid State Commun.* 149, 962 (2009).
- S. Zhou, X. Fang, Z. Deng, D. Li, W. Dong, R. Tao, G. Meng, T. Wang, and X. Zhu, *J. Cryst. Growth* 310, 5375 (2008).
- T.K. Le, *J. Solid State Chem.* 184, 2387 (2011).
- S. Axnanda, W. Zhou, and M.G. White, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 10207 (2012).
- T. Yokobori, M. Okawa, K. Konishi, R. Takei, K. Katayama, S. Oozono, T. Shinmura, T. Okuda, H. Wadati, E. Sakai, K. Ono, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Sugiyama, E. Ikenaga, N. Hamada, and T. Saitoh, *J. Phys. Rev. B* 87, 195124 (2013).
- B. Zhang, Q. Zhao, A. Chang, Y. Li, Y. Liu, and Y. Wu, *Appl. Phys. Lett.* 104, 102109 (2014).
- M. Tanaka, M. Hasegawa, T. Higuchi, T. Tsukamoto, Y. Tezuka, S. Shin, and H. Takei, *Phys. B Condens. Matter* 245, 157 (1998).
- D. Salazar, D. Arias, O.J. Dura, and M.A. Lopez de la Torre, *J. Alloys Compd.* 583, 141 (2014).
- W. Koshibae, K. Tsutsui, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* 62, 6869 (2000).
- D.C. Ling, C.W. Chiang, Y.F. Wang, Y.J. Lee, and P.H. Yeh, *J. Appl. Phys.* 109, 07D908 (2011).
- S.H. Lim, S. Desu, and A.C. Rastogi, *J. Phys. Chem. Solids* 69, 2047 (2008).
- A. Bera, K. Deb, K. Sarkar, and B. Saha, *AIP Conf. Proc.* 1832, 120010 (2017).
- M.K. Majee, P.A. Bhoje, U.P. Deshpande, and A.K. Nigam, *J. Appl. Phys.* 122, 225111 (2017).
- C. Ruttanapun, *J. Solid State Chem.* 215, 43 (2014).

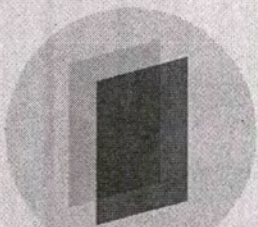
Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

PAPER

Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results

To cite this article: Sakwiboon Jantrasee *et al* 2019 *Mater. Res. Express* **6** 045047

View the [article online](#) for updates and enhancements.



IOP ebooks™

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับ...
ไม่อาจเผยแพร่ได้โดยไม่ได้รับอนุญาตจาก...
สงวนลิขสิทธิ์ | พิกัด: ยี่สิบห้า ถนนวิภาวดีรังสิต กรุงเทพมหานคร 10160

Materials Research Express



PAPER

Enhancing thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing with comparing to calculation results

RECEIVED
11 October 2018REVISED
30 December 2018ACCEPTED FOR PUBLICATION
7 January 2019PUBLISHED
23 January 2019Sakwiboon Jantrasee^{1,2}, Pirot Moontragoon^{3,4}, Supree Pinitsoontorn^{3,4} and Chesta Ruttanapun^{1,2,4} ¹ Smart Materials Research and Innovation Unit (SM-RIU), Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand² Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Road, Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand³ Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy (IN-RIE), Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand⁴ Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

E-mail: chesta.ruttanapun@gmail.com and chesta.ru@kmitl.ac.th

Keywords: Ga-doped ZnO, nanomaterials, microwave-hydrothermal, first principle

Abstract

In this work, $Zn_{1-x}Ga_xO$, ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) powders were prepared using the hydrothermal method with accelerated-microwave heating system. The nanostructure $Zn_{1-x}Ga_xO$ were successfully fabricated via microwave heating method with presenting of the anisotropic hexagonal prism shape in perpendicular to c -axis and self-aggregated nano-particle. The Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM) technique reveled the nanostructure particle size sample of the ZnO and the Ga-doped ZnO as in the range of 80–100 nm and 50–100 nm, respectively. The computer simulation showed the thermoelectric properties of ZnO enhancing by doping Gallium ZnO. The experimental results of thermoelectric properties for nanostructures Ga-doped ZnO nanomaterials was enhanced electrical conductivity and reduced thermal conductivity. The Seebeck value of the Ga-doped ZnO nanomaterials was difference from the ZnO-based. All ZT value of the Ga-doped ZnO nanomaterials were higher than that the ZnO-based. The highest ZT value of 0.08 was obtained from 2% Ga-doped ZnO at 773 K. The nanostructure of the $Zn_{1-x}Ga_xO$ nanomaterials were completely prepared by the hydrothermal-microwave heating with enhancing thermoelectric properties. The Ga-doped ZnO nanomaterials are potential materials for moderate temperature thermoelectric applications.

1. Introduction

Thermoelectric materials have been charming of interest for their capability applications in energy changing from thermal. Many research groups studied these materials because of their potentials for beneficial energy conversion of waste heat and replaced from fossil fuels that depletion and producing greenhouse gas emissions [1]. The energy conversion process approximately 50% of energy is waste heat. The waste heat can be directly converted into electricity by the thermoelectric generator and its efficiency is largely governed by the properties of thermoelectric materials. In the process of changing, it is usual to use temperatures above 500 °C, the poor chemical stability and the easily fragile of conventional thermoelectric materials such as Bi_2Te_3 , $PbTe$ (high toxicity and cost), $SiGe$ have limited to use at low temperatures [2]. Oxides materials such as ZnO are considered fixing the problems as high temperature thermoelectric materials because of its outstanding oxidation resistance and high thermal stability. Oxide materials are assuring competitors for working in high temperature conditions. Abundant natural resources in general, nontoxic components are further benefits of their practical applications and easily integrated into present semiconductor manufacturing methods.

In the recent years, ZnO is known as an important II–VI semiconductor. ZnO-based materials have significant potential in transparent conductive oxides caused their transparency under visible light and wide

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของ IOP Publishing Ltd. การนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตถือว่าผิดกฎหมาย

ไม่ว่ากรณีใดๆ กรุณาแจ้งให้ทราบล่วงหน้าเพื่อปรับปรุงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

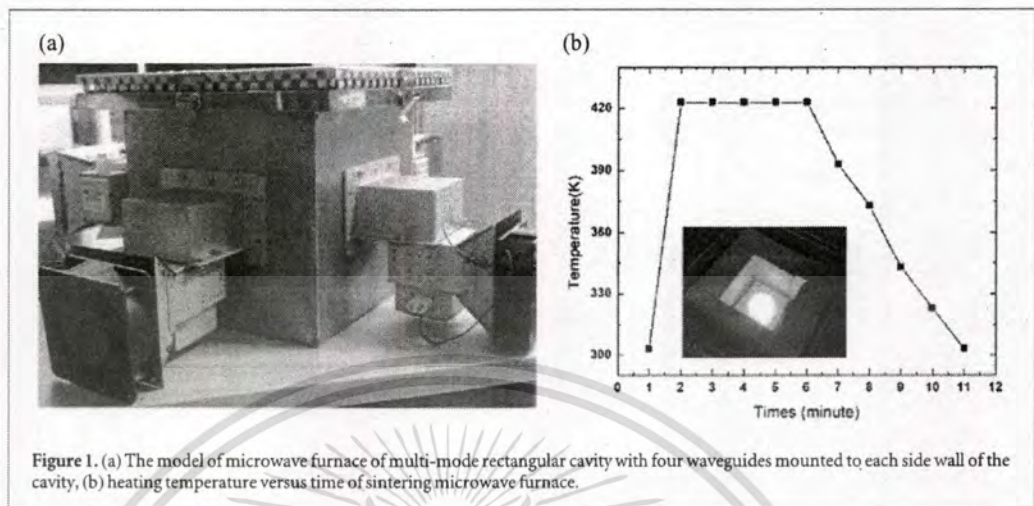
band gap (3.37 eV). Undoped ZnO does not only show great chemical and physical properties, but is also identified by well-supplied raw materials, environmental amiability and low cost [3, 4]. The bearing of intrinsic defects, including interstitial zinc atoms or oxygen vacancies causes ZnO to display n-type conduction. The major trends in making the thermoelectric performance better, of doped-ZnO has been extending the solubility limit of dopant cations of Al, Ga and In. The toxicity of In and its consequences on the environment and health of people have also appealed to concern first [5]. The Al doping in ZnO structure, when the subject matter surpasses at 3%, interstitial Al atoms are clearly arranged, which originates located gap states. In consequence, the resistivity of Al-doped ZnO does not drop away consistently [6]. While gallium doping in ZnO, Ga^{3+} be able to replace Zn^{2+} without any lattice distortion caused ionic radius of gallium smaller than zinc [7]. The ionic radius of Ga^{3+} and Zn^{2+} is 0.047 and 0.06 nm, respectively, meanwhile the covalent bond lengths of Ga-O and Zn-O are 0.192 and 0.197 nm, respectively [8]. Therefore, the greatly electrical and optical properties of ZnO can be finished by replacing Zn^{2+} ions with Ga^{3+} . Many years, the use of the microwave radiation has been investigated for synthesizing materials. Among several advantages, the sintering system of microwave radiation is advantages in short time, low temperature, existing of anisotropic grain growth and rapid diffusion energy. Thus, the microwave radiation can provide rapid processing samples at shorter times and lower temperatures and for material synthesizing. The microwave heating in materials science and engineering is used for the synthesis of alloys or intermetallic compounds as suitable nanostructures for complicating works [9]. The chemical solution method has become an interesting approach and can use the microwave radiation technique for producing nanomaterials. Over the years, the hydrothermal synthesis has allured due to its own preferences such as simplicity, low cost, repeatability, no pollution and specially to synthesize nanostructure materials [10, 11]. Firstly, Cook and Haringa published the thermoelectric properties of 0.25–3.0 at% Ga in ZnO synthesizing by mechanical alloying. The highest ZT was 0.26 occurring in the 0.25 at% Ga-doped specimen (ZOG-10) at 1000 °C when the thermal conductivity is estimated C_p from Kopp's Rule [12]. Next, X Liang reported 18 mol% $\text{GaO}_{1.5}$ -doped ZnO preparing by wet combustion method and shown the Seebeck coefficient about $270 \mu\text{V K}^{-1}$ and very low thermal conductivity about 1 W mK^{-1} at 800 °C. However, the figure of merit is shown 0.01 because the low electrical conductivity [13]. Recently, S H Lee *et al* reported their 1%–10% Ga-doped ZnO thin films sample preparing by atomic layer deposited method. The efficient Ga doping in ZnO showed a Seebeck coefficient of $60 \mu\text{V K}^{-1}$ and an electrical conductivity of $1808.32 \text{ s cm}^{-1}$, with a maximum power factor of 0.66 mW mK^{-2} [14].

This work, therefore, aims to enhance thermoelectric properties of nanostructure Ga-doped ZnO prepared by microwave-hydrothermal synthesizing method. The experimental results of ZnO and Ga-doped ZnO with different concentrations of Gallium were compared to calculation results by first principles approach. The electronic structure (energy bandgap and band structure) and optical properties of Ga-doped ZnO were studied by first principles calculations based on the density functional theory (DFT) using the local density approximation (LDA) as the exchange-correlation function plus $U(\text{LDA} + U)$ procedure. The nanostructure of Ga-doped ZnO powder were characterized. The thermoelectric properties were measured and reported with comparing to the first principles method.

2. Experimental procedure

2.1. Synthesis details

$\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$, where ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) powders were prepared using the hydrothermal method with accelerated-microwave heating system. Zinc acetate dehydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (AR grade, Sigma-Aldrich)) and gallium (III) nitrate hydrate ($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (AR grade, Sigma-Aldrich)) were used as starting raw materials. Firstly, we mixed aqueous solutions of zinc and gallium compounds in de-ionized water solution in the ratio of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03). Secondly, the solution was filled with 1 mol NaOH solution to precipitate. Thirdly, the precursor was put in the autoclave and then it was put inside microwave chamber between SiC as heat absorb microwave radiation. The microwave furnace was consisted of cavity dimension of $28 \text{ cm} \times 28 \text{ cm} \times 28 \text{ cm}$ with mounted by 4 waveguides in 800 W, 2.45 GHz and TE mode for multi-mode rectangular cavity system by opposite waveguides (Henan Xinhang Microwave Technology CO, LTD) in 90 degree in relative angle as shown in figure 1(a). The maximum electric of the microwave furnace distributed at the center of the microwave cavity for heating of the material. The ceramic fiber insulator was covered all inner wall of the cavity to preserve the high temperature. The SiC as absorber microwave radiation material was used heated source in the chamber and the infrared sensor was used for detect temperature at bottom carbon crucible and feedback for controlling power. The precursor as in the autoclave was synthesized by hydrothermal method with heating by microwave furnace system using an air atmospheric microwave cavity furnace, with a temperature program to 2 min for rising from room temperature to constant temperature (423 K) and then maintenance for 5 min as shown in figure 1(b). After the procedure, the products were cooled



off to ambient temperature. The solid materials were separated from the solution by centrifugation and washed several times with deionized water to remove any soluble salts. Then the precipitates at each Ga concentration were dried at 353 K for 6 h. Finally, the Ga-doped ZnO materials were kept in humidity controlled cabinet at room temperature before characterizations.

2.2. Characterizations

The morphologies and phase composition of $Zn_{1-x}Ga_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) nanoparticles were identified by x-ray diffraction (XRD, PW3040), Scanning Electron Microscopy (SEM, LEO 1450VP) and Transmission Electron Microscopy (TEM, FEI Tecnai G2). The optical properties of Ga-doped ZnO powders were investigated by using UV-Visible Spectroscopy (UV-vis). The static DC method (ULVAC, ZEM-3) was used for measuring Seebeck coefficient and electrical resistivity under helium (He) atmosphere from ambient temperature up to 773 K and temperature gradients of 20 K, 30 K, and 40 K. The Seebeck coefficient and electrical resistivity were measured repeating two times to ensure and got similar values, suggesting that the samples are thermally and chemically stable after short intervals at 773 K. The density of the samples was measured by the Archimedes method. To find out the thermal conductivity, the specific heat at room temperature was measured by using a transient heat pulse method with increasing small temperature in the system. Then, thermal diffusivity coefficient and the relative specific heat were given from laser flash method when measuring from 323 K to 773 K (ULVAC TC-7000). The thermal conductivity is defined as the product of the density, specific heat, and thermal diffusivity coefficient.

2.3. Computational

Electronic properties for $Zn_{1-x}Ga_xO$ were calculated through the first principle method based on the local density approximation (LDA + U) scheme of ABINIT software [15], with coulomb interaction (U_{eff} of Zn and Ga are 9.0 and 6.88 eV, respectively). The $Zn_{1-x}Ga_xO$ with $x = 0.0000$ and 0.0625 were formed using a $2 \times 2 \times 2$ supercells with the hexagonal wurtzite structure (space group P63mc). The lattice parameters of the supercell were obtained from the x-ray diffraction result in the experimental portion ($a = b = 6.504 \text{ \AA}$ and $c = 10.424 \text{ \AA}$) with structural optimization. The supercells contain 32 atoms which correspond to eight fold expanding from a primitive wurtzite unit cell in the base plane direction. The orbitals of Ga ($4s^2 3d^{10} 4p^1$), Zn ($3d^{10} 4s^2$), and O ($2s^2 2p^4$) were treated as valence electrons. A $9 \times 9 \times 5$ Monkhorst-Pack k-point mesh was set for the ZnO supercells simulation. A projected augmented plane wave (PAW) was used in *ab initio* electronic structure calculations with cutoff energy of 16 Hartree (435.2 eV). The wavefunctions were expanded in a plane-wave basis set with a self-consistent convergence precision of 5×10^{-6} eV for each atom. The structural optimizations gave from Gamma-centered $17 \times 17 \times 11$ k-point grid. BoltzTrap program version 1.2.2 [16] was used to calculate the thermoelectric properties. The Brillouin zone with 3179 k-points were utilized to certify the convergence of the transport properties without mending the doping level.

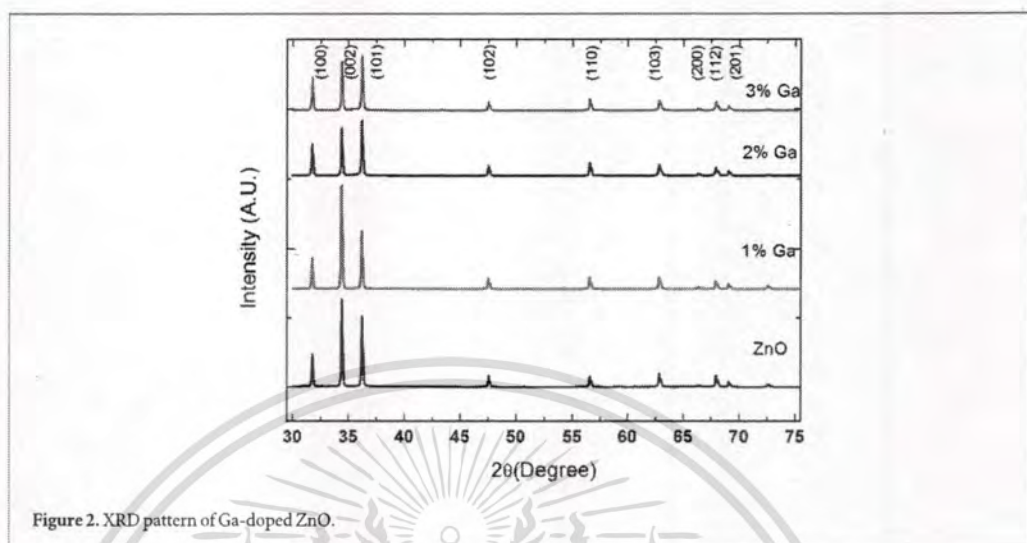


Figure 2. XRD pattern of Ga-doped ZnO.

3. Results and discussion

3.1. XRD

The crystal structure of ZnO and Ga-doped ZnO are shown in figure 2. The XRD patterns of 0% to 3% Gallium doped in ZnO samples indicated that all of the samples had a polycrystalline phase based on the Wurtzite (Hexagonal) structure, which is ascribed to the relative slowly increase temperature pending the hydrothermal process. Major peaks were observed at $2\theta = 31.9^\circ, 34.5^\circ, 36.1^\circ, 47.5^\circ, 56.8^\circ$ and 62.8° , which correspond to the (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0) and (1 0 3) plane reflections of a hexagonal ZnO, respectively. From these data was signified by International Center for Diffraction Data (JCPDS 00-036-1451) for ZnO phase with lattice parameter $a = 3.25 \text{ \AA}$ and $c = 5.21 \text{ \AA}$. The transformation of the crystal position was observed in agreement with the Ga doping concentration. When doping with 1% Ga, (002) peak, highly grew than others. No impurity peaks were shown in XRD pattern, proposing that Ga^{3+} has been totally merged into the ZnO lattice except 3% Ga doping was found spinel phase at broadening (101) peak. From these discoveries was related to the report by Wang *et al* [17], who presents a limit of Gallium solubility in ZnO is 2.7 mol% in the maximum temperature 1473 K recommend that the Gallium can soluble in ZnO is approximately 2 mol%. The formation of ZnGa_2O_4 spinel phase (cubic structure) well-matched to the ZnAl_2O_4 phase when doping with Aluminum, maybe observe with surpassing the dissoluble of Ga in ZnO [18]. Our XRD investigations suggest that a finding out portion of ZnGa_2O_4 spinel phase forms in 3 mol% Ga-doped ZnO. The Ga-doped ZnO materials formed naturally in the solution when the Zn^{2+} , Ga^{3+} and OH^- ions surpass saturation, then the anisotropic nanoparticles of Gallium mixed together with ZnO to generate pyramid structures under hydrothermal-microwave heating conditions as shown in figure 3.

3.2. SEM and EDS

Some results from the micro structure analysis by SEM are presented in figure 3. Scanning electron microscope analysis of the powders synthesized under hydrothermal-microwave heating conditions show the effect of the gallium dopant content on the distribution and nanoparticles morphology [19]. The morphology and size of particles were observed at high magnifications of SEM measurement. The figure of Ga-doped ZnO was magnified with 3k times, the average particle size was around 100–200 μm . With gallium content increasing, the morphology of Ga-doped ZnO changes from hexagonal prism shape, become more spherical shape. The hexagonal prism shape of samples was affected from microwave heating process. The figure present that the hydrothermal-microwave heating process promoted the layered structure and grains anisotropic of the sample. The grain was growth in perpendicular to c -axis.

The energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) technique can be used to determine the composition of a specimen as a whole as well as the composition of individual components. X-rays that have sufficient energy to escape the material surface can be detected, resulting in a spectrum with peaks at the characteristic energies for the Ga-doped ZnO elements present. The EDS allows the elemental composition of the specimen to be measured and shown in figure 4. The inset shows an inspection field within which the EDS data were collected by rastering of the incident electron beam to produce the spectrum shown. The tabulated results provide a qualitative view (Atom %). The sample x-ray energy values from the EDS spectrum are compared with known

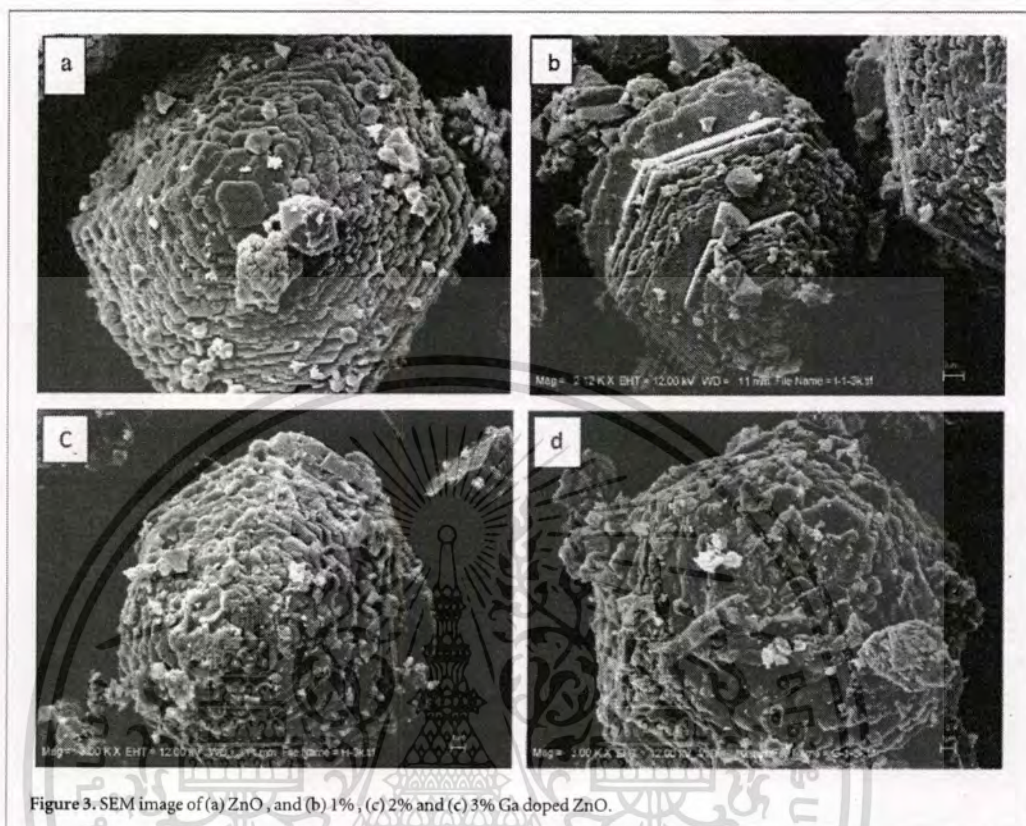


Figure 3. SEM image of (a) ZnO, and (b) 1%, (c) 2% and (d) 3% Ga doped ZnO.

characteristic x-ray energy values to determine the presence of an element in the sample) and quantitative (weight %). the relative x-ray counts at the characteristic energy levels for the sample constituents) of the Ga-doped ZnO composition in the inspection field in units of both weight percent and atomic percent. The results reveal that Zn, O, and Ga are the main elements present within the inspection field, with Zn being the most abundant. The result indicates that Ga has been successfully introduced into ZnO. According to the stoichiometric ratios of Ga, Zn and O, the atomic percent of Ga showed 0.98%, 2.03% and 3.34% agree with the proportion of doping. Next, the elemental mapping of Ga-doped ZnO is shown in figure 5. Characteristic x-ray intensity is measured relative to lateral position on the sample. In order to visually observe Ga-doping, the EDS is used to verify the existence of Ga in as-prepared ZnO and analyze the molar ratio of O, Zn and Ga elements.

3.3. TEM

The specimens were prepared by dropping dilute products onto copper grids and evaporating the solvent before measuring. The samples were stable under the electron beam and did not degrade. The TEM images, the high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images and the selected-area electron diffraction (SAED) images of ZnO and Ga-doped ZnO powders are shown in figure 6. From these TEM images, the shape of particles of pure and doped ZnO was the same and liked the ellipse. The particle size of the pure ZnO sample as shown in figure 6(a) was in the range of 80–100 nm while the particle size of the Ga-doped ZnO samples as shown in figures 6(b)–(d) was in the range of 50–100 nm. The TEM micrographs showed that Ga-doped ZnO nanoparticles were self-aggregated during the process of synthesis and more combined together when gallium increasing in ZnO. Figures 6(e)–(h) are shown HRTEM images and the lattice fringes of interplanar spacing that corresponding to the planes of all the four samples. The ZnO and Ga-doped ZnO nanoparticles are composed of nanocrystals and the size corresponds approximately to that indicated by the SEM images. The selected-area electron diffraction (SAED) pattern in figures 6(i)–(l) reveals the polycrystalline nature of ZnO, 2% and 3% Ga-doped ZnO nanoparticles and single crystalline of 1% Ga-doped ZnO nanoparticles, which is well resolved and in agreement to (100: ($d = 2.81$ nm)), (002: ($d = 2.60$ nm)), (101: ($d = 2.47$ nm)), (111: ($d = 2.35$ nm)) and (102: ($d = 1.91$ nm)) planes, as indicated by XRD.

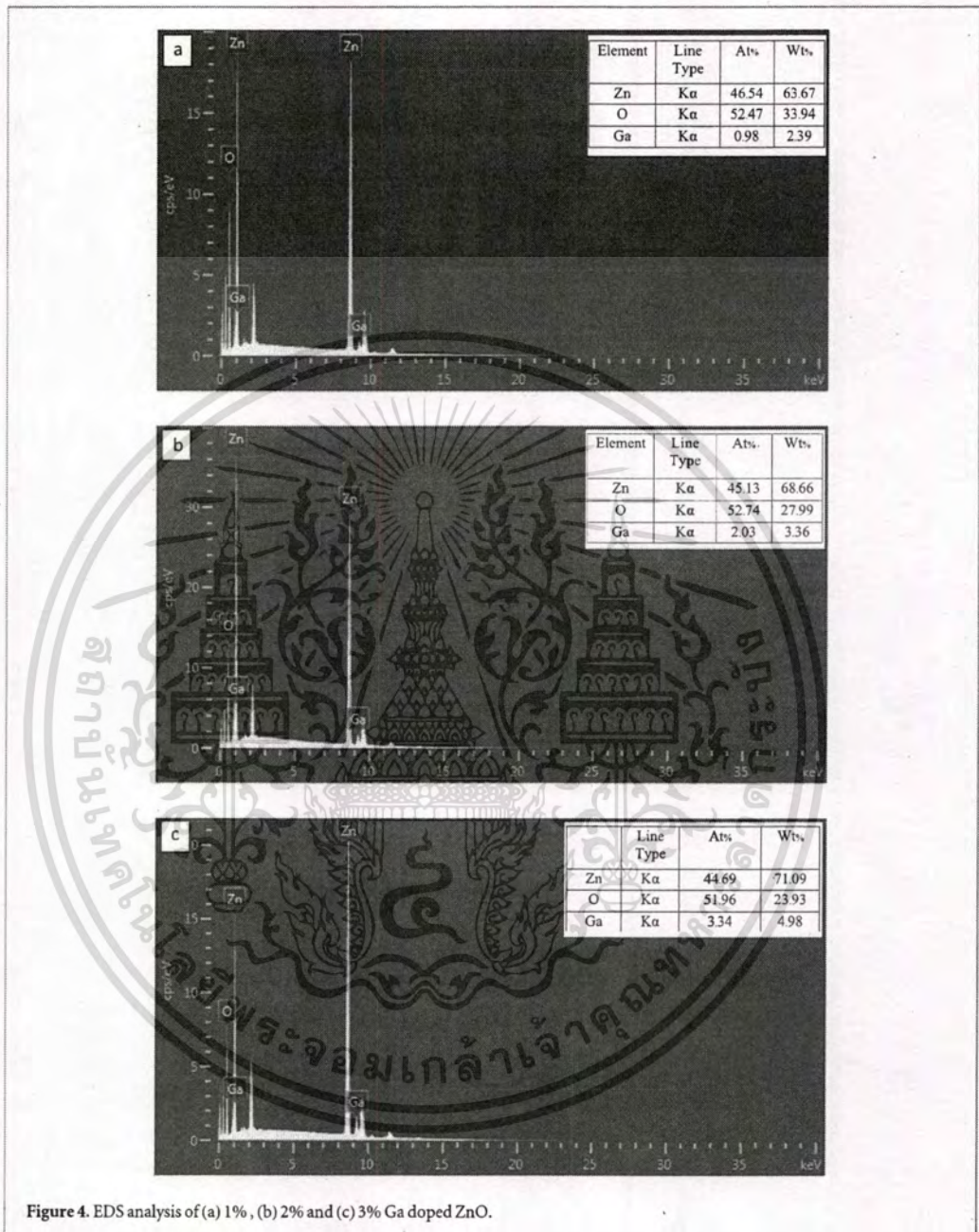


Figure 4. EDS analysis of (a) 1%, (b) 2% and (c) 3% Ga doped ZnO.

3.4. Micro x-ray fluorescence (μ -XRF)

By the limitation of XRD measurement, which cannot detect materials under 5%wt doping, the Micro x-ray fluorescence (μ -XRF) can resolve this problem caused the elemental was found and investigated of very small sample areas, and was the component element in the sample. Like conventional XRF instrumentation for elemental analysis, the Micro x-ray fluorescence uses direct x-ray activation to convince characteristic x-ray fluorescence emission from Ga-doped ZnO sample. To confine beam size or focus the activation beam to a small spot on the Ga-doped ZnO sample surface, x-ray optics is used as the result small appearances on the sample can be analyzed.

Qualitative micro-XRF analyses were complete using Beam Line 6b: μ -XRF (The Synchrotron Light Research, Thailand). The Ga-doped ZnO sample was selected small size and flat areas to spot the x-ray beam with keeping away from corroded areas and minimizing surface effects, respectively. The x-ray resource was performed at 50 kV and 0.5 mA with the attainment time was 60 s of exposure time with 9 point on the sample (3

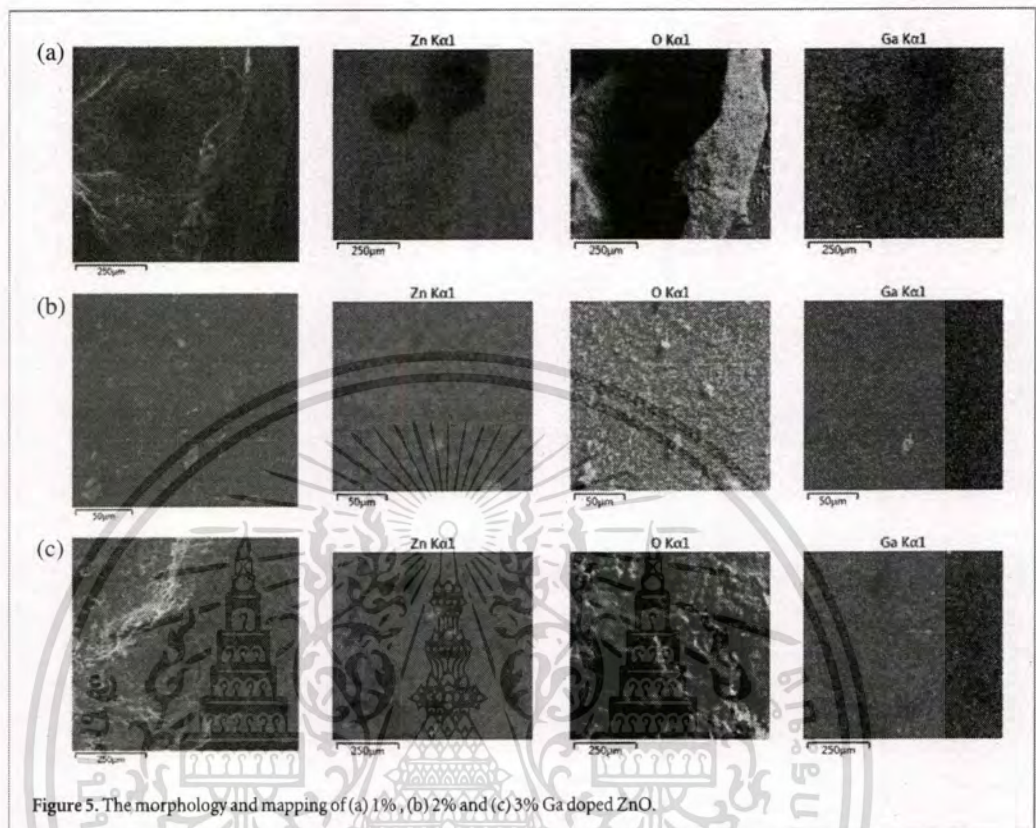


Figure 5. The morphology and mapping of (a) 1%, (b) 2% and (c) 3% Ga doped ZnO.

columns \times 3 rows). The Silicon Drift x-ray detector in this device has an active area of 0.1 mm^2 , the x-ray beam was concentrated on the interesting spot, which are affixed to the spectrometer.

Characteristic μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO showing prominence of Zn and Ga are shown in figure 7. In figures 7(a)–(c) was not seen as minor elements, all peak of Zinc- K_β show higher than Zinc- K_α while all peak of Gallium- K_α showed higher than Gallium- K_β . This confirmed that the process of hydrothermal-microwave heating process caused to excite the Ga-doped ZnO under 5%wt doping. The details of μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO was shown in table 1.

3.5. Optical properties of ZnO

The optical properties of the ZnO and Ga-doped ZnO were measured and investigated the band gap that influence by doping. The UV–VIS absorption spectra of doped ZnO powders as seen in figure 8 is shown similar characteristic with the typical pure ZnO phase. The absorption edge of Ga-doped ZnO samples ($\lambda = 380 \text{ nm}$) were very similar to that of the undoped one with the absorption edge at 376 nm [20]. The optical band gap can calculate with Tauc approach using the equation [21]:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

where α , $h\nu$, A and E_g are the absorption coefficient, the photon energy, the relation constant and the optical band gap, respectively. The calculation band gap for semiconductors using different of n variable, $n = 2$ where the direct band gap, and $n = 0.5$ where the indirect band gap. In this study, the optical band gap was calculated with the direct band gap. The band gap value can get from plotting $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy ($h\nu$) axis, extrapolation of the linear part and the point of intersection to the photon energy. The optical band gap of pure and Ga-doped ZnO are 3.17, 3.08, 3.06 and 3.06 eV, respectively. The redshift of the band gap with incorporating Ga into ZnO was observed. The decrease in the energy gap occurs from the working transitions concerning 3d levels in Ga^{3+} ions, intense sp-d exchange interaction between the travelling 'sp' carriers and the localized 'd' electrons of the dopant [22].

3.6. Thermoelectric properties of ZnO

From the previous reports, the thermoelectric material was improved by the nanoparticles sized of the bulk sample. Figure 9 shows the comparison of thermoelectric properties of the nanoparticles ZnO prepared by the conventional hydrothermal method [23]. The comparing of ZnO with the previous work [23], the Seebeck

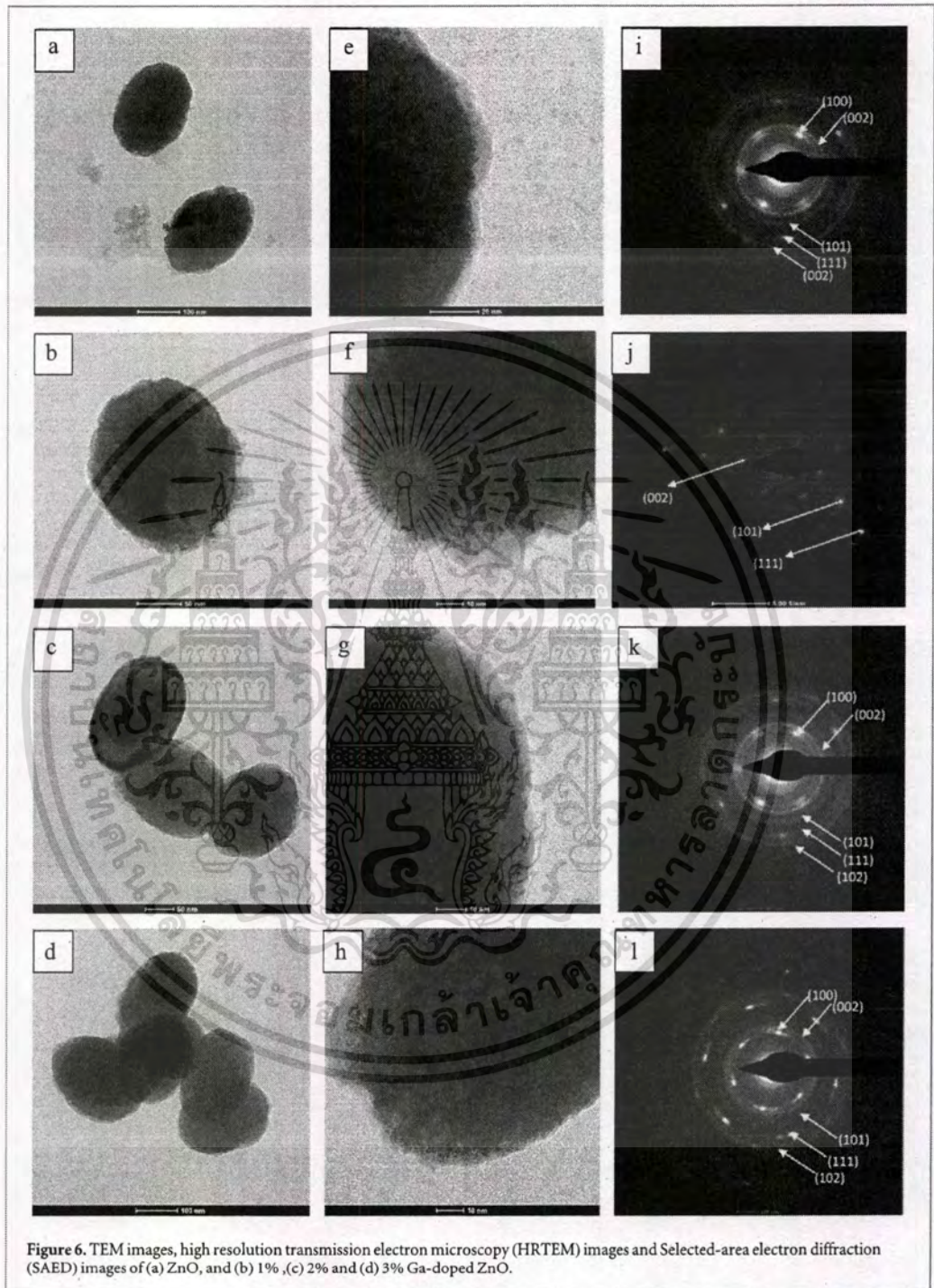


Figure 6. TEM images, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images and Selected-area electron diffraction (SAED) images of (a) ZnO, and (b) 1% , (c) 2% and (d) 3% Ga-doped ZnO.

coefficient (figure 9(a)), electrical conductivity (figure 9(b)) and thermal conductivity (figure 9(c)) were compared. The almost of values were similar but ZnO nanomaterials from this work as better values of thermoelectric properties. In addition, the time of synthesis in this study was less because microwave radiation, helping the growing up to ZnO from solution as fast a.s.

3.7. Computational results

For improvement ZnO by doping with Gallium in thermoelectric properties, computer simulation was handed on. The Ga-doped ZnO on thermoelectric properties (Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and the figure of merit ZT) were investigated. Evidently, the Ga-doped ZnO materials have proven

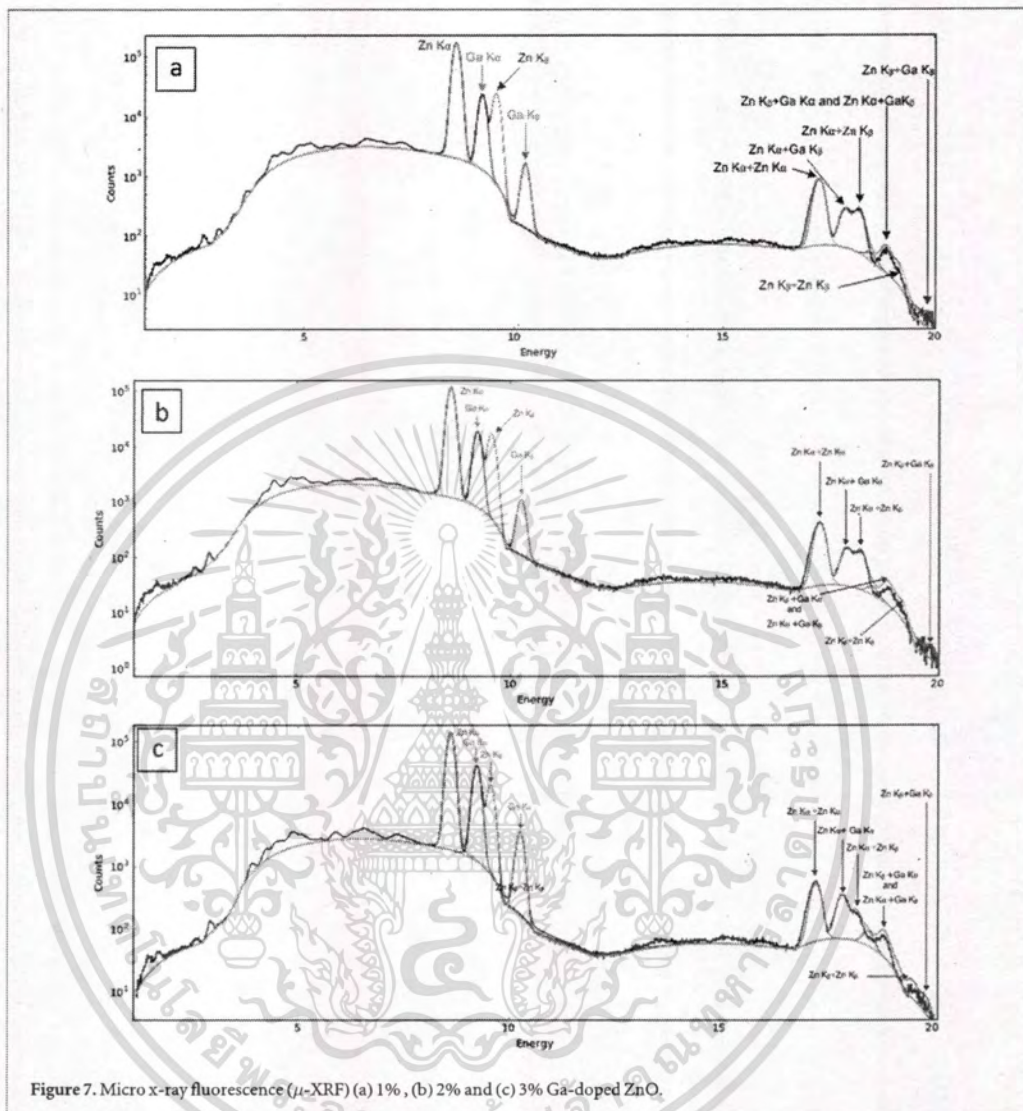


Figure 7. Micro x-ray fluorescence (μ -XRF) (a) 1%, (b) 2% and (c) 3% Ga-doped ZnO.

Table 1 Details of μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO

			Counts	Sigma	Total counts
1%Ga	Zn	K_{α}	3.48×10^6	1.95×10^3	3.98×10^6
		K_{β}	5.05×10^5	7.54×10^2	
	Ga	K_{α}	4.68×10^5	7.41×10^2	4.99×10^5
		K_{β}	3.15×10^4	1.96×10^2	
2%Ga	Zn	K_{α}	2.32×10^6	1.59×10^3	2.67×10^6
		K_{β}	3.51×10^5	6.28×10^2	
	Ga	K_{α}	3.72×10^5	6.53×10^2	3.93×10^5
K_{β}	2.11×10^4	1.63×10^2			
3%Ga	Zn	K_{α}	2.79×10^6	1.74×10^3	3.20×10^6
		K_{β}	4.08×10^5	6.87×10^2	
	Ga	K_{α}	8.31×10^5	9.58×10^2	9.04×10^5
K_{β}	7.29×10^4	2.86×10^2			

much developed thermoelectric efficiency over the pure ZnO, and shown agreeable thermoelectric properties with another element doing in ZnO [23].

When doping Gallium in ZnO system, it looks like to be the most hopeful caused its similar both covalent radius (Ga = 0.62 Å and Zn = 0.74 Å) and ionic radius (Ga = 1.26 Å and Zn = 1.34 Å). The dopant atoms

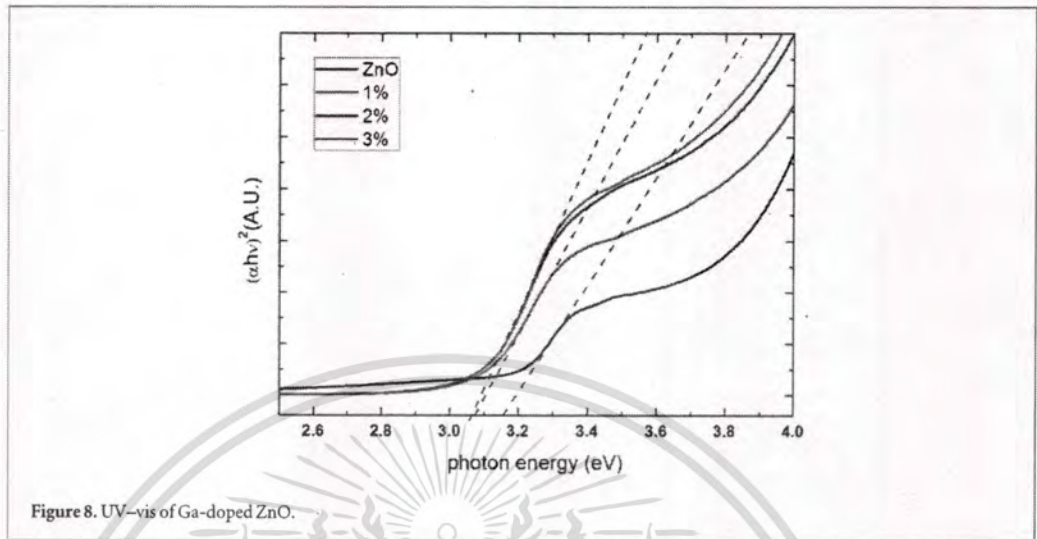


Figure 8. UV-vis of Ga-doped ZnO.

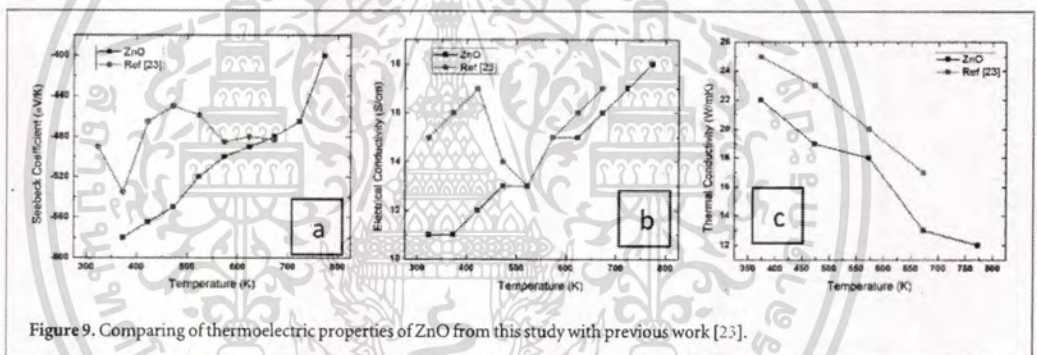


Figure 9. Comparing of thermoelectric properties of ZnO from this study with previous work [23].

join into ZnO structure, they seem to replace Zn former atoms, which can liberate free electrons and improved carrier mobility or lead to high conducting in ZnO materials. Meanwhile the metal doping in ceramic structure, the composition of electronic of semiconductor materials might be powerfully embarrassed by the impurities of dopant [24]. Figures 10(b)-(c) give the band structure and the density of states (DOS) of the Ga-doped ZnO system. ZnO is a regularly direct band gap semiconductor [1, 2]. According to the density of states (DOS) from previous work, the LDA + U method was calculated and mentioned that ZnO materials showing energy band gap about 1.75 eV [25], which is in well approval with the other research groups [26, 27]. Nevertheless, the direct band gap value from the experiment (3.17 eV) is as it was higher than the calculated value. The low energy area of the conduction band is near the valence band due to increasing of the states, due to the interplay between Ga4s and Zn4s orbitals, which integrated with the conduction band minimum. The energy band gap of calculation Ga-doped ZnO is about 2.05 eV that few lower than 3.06 eV from experiment.

The partial density of states (PDOS) is investigated how energy band gap changing when Gallium doping in ZnO system. From the figures 11(a)-(c), the valence band is able to separate into two parts, the lower valence band from -8 to -3.5 eV and the upper valence band from -2 to 10 eV. Furthermore, the higher valence band is largely from O2p states and the lower valence band provided by Zn3d states. The Zn4s and Zn4p states, joined by O2p states are the remarkable feature boost to the conduction band. Next, the substitution of a Ga atom in Zn atom position, the electrons living in the lowest level of the conduction band make the Fermi level to shift up into the conduction band. An insignificantly shorter bond length of Ga-O than bond length of Zn-O is hoping to create the distortion of the ZnO lattice small. From the result in a simple donor level of the conduction band caused the Ga atoms substituted by Zn atoms, the Fermi level shifts up from the valence band to the conduction band minimum. J D Ye *et al* [28, 29] reported that at higher Ga doping concentration than 3.8%, the adjusting process is reason Ga³⁺ ions have more positive charges than Zn²⁺, acceptor status in the conduction band and decrease carrier concentrations [30, 31].

The thermoelectric properties of Ga-doped ZnO as computed by BoltzTraP throughout the investigated temperature range (50–1000 K) is shown in figure, 12. All the Seebeck coefficient (S) values for Ga-doped ZnO

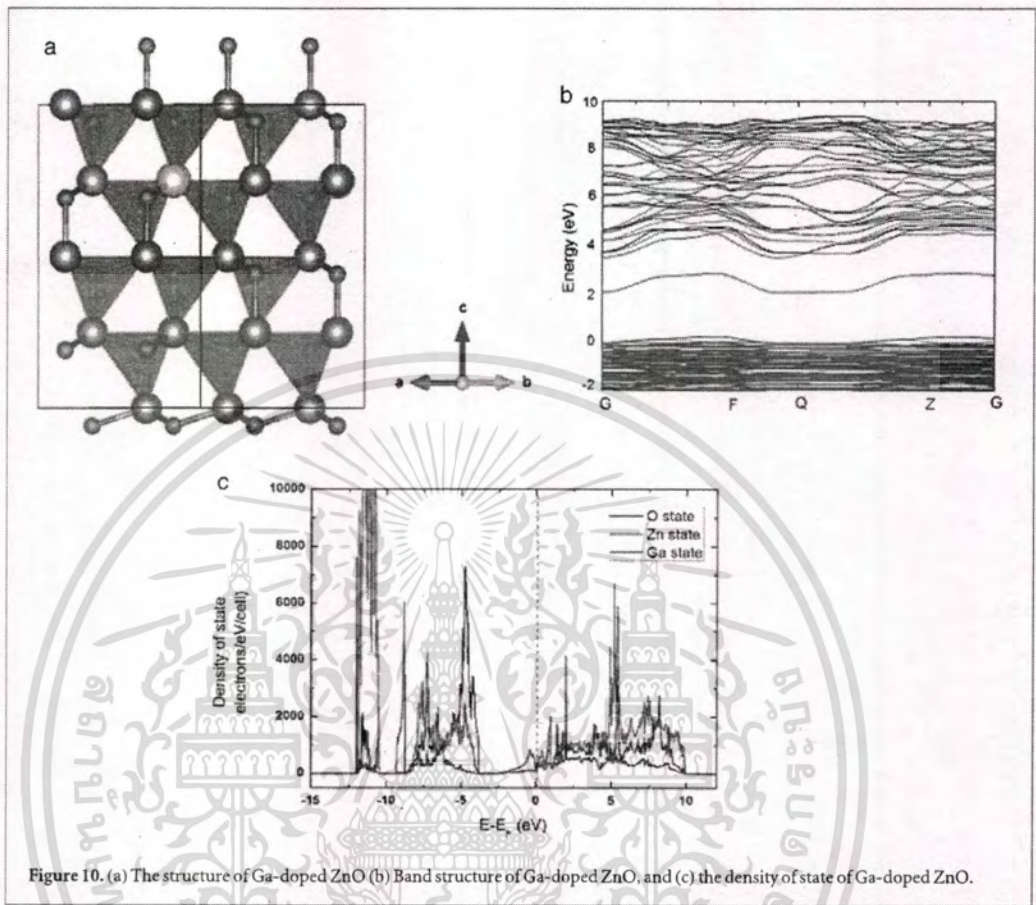


Figure 10. (a) The structure of Ga-doped ZnO (b) Band structure of Ga-doped ZnO, and (c) the density of state of Ga-doped ZnO.

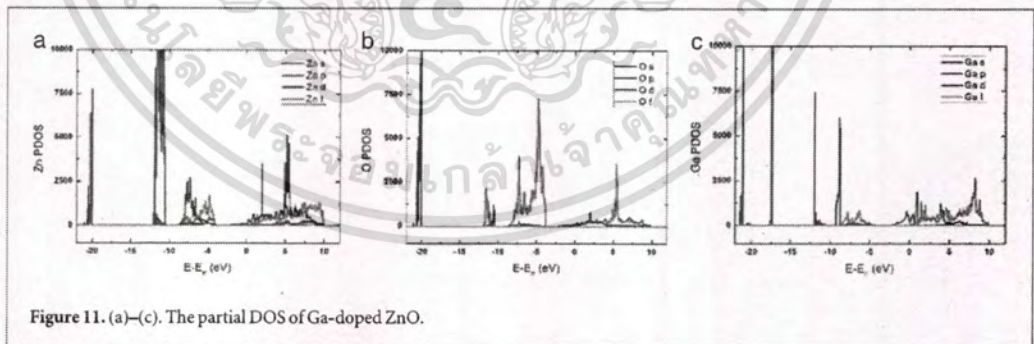


Figure 11. (a)–(c). The partial DOS of Ga-doped ZnO.

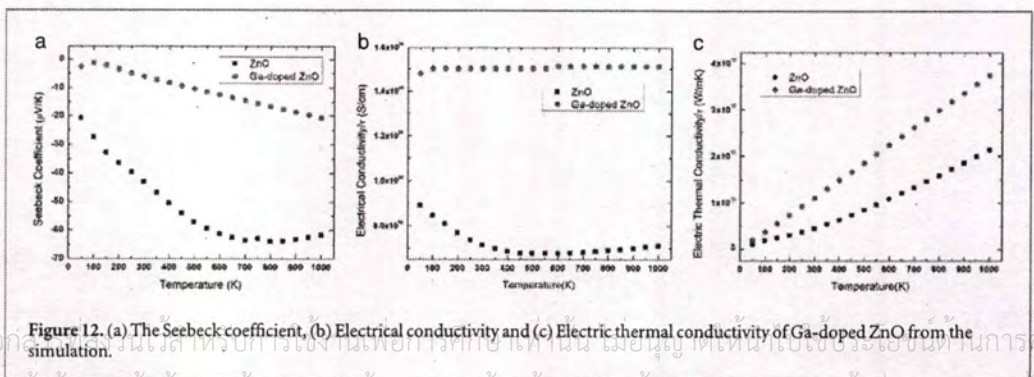


Figure 12. (a) The Seebeck coefficient, (b) Electrical conductivity and (c) Electric thermal conductivity of Ga-doped ZnO from the simulation.

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับสำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อเผยแพร่ให้ปรากฏในวารสารวิชาการ
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

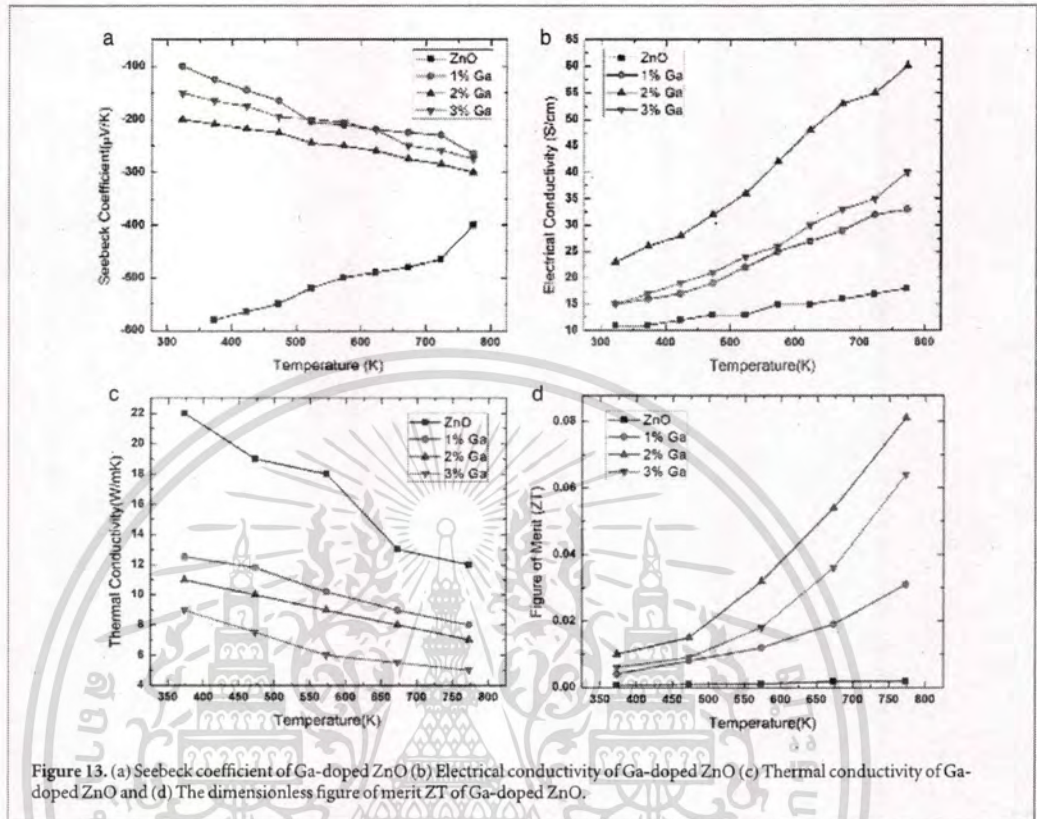


Figure 13. (a) Seebeck coefficient of Ga-doped ZnO (b) Electrical conductivity of Ga-doped ZnO (c) Thermal conductivity of Ga-doped ZnO and (d) The dimensionless figure of merit ZT of Ga-doped ZnO.

are negative, showing n-type thermoelectric materials. The Seebeck coefficient of Ga-doped ZnO presents an increasing with temperature and show values about -20 to -65 $\mu\text{V/K}$ as shown in figure 12(a). The electrical conductivity of Ga-doped ZnO as shown in figure 12(b), it can be observed that, the value of σ shows a maximum at 50 K degree of temperature and decrease when the temperature increasing. Around 500–600 K, the electrical conductivity of the Ga-doped ZnO exhibit stable and after that slightly increase with temperature. In figure 12(c), the electronic thermal conductivity of the Ga-doped ZnO system shows enlargement with temperature. This observation able to explained using the Wiedemann–Franz law: $k_e = L_0\sigma T$, where L_0 is the Lorenz factor = $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$. From this equation, k_e is depending on σ and T values. The computer simulation pointed out that the doping Gallium in ZnO can be enhanced thermoelectric properties.

3.8. Thermoelectric properties of Ga-doped ZnO

From results of computer simulation, the ZnO is doped with Gallium by increasing the amount of Ga from 1% to 3% in the structure.

3.8.1. Seebeck conductivity

The values of the Seebeck coefficient of the Ga-doped ZnO is shown in figure 13(a), it is noted that the magnitude of Seebeck coefficient increasing with temperature, especially the 2% Ga-doped ZnO showing the maximum value is -300 $\mu\text{V/K}$ at 773 K. From this observing, the Seebeck coefficient of ZnO materials decreases with rising temperature. Equation (2) present the Seebeck coefficient of semiconductor material that figure on temperature and energy band gap (E_g) as follows [32, 33],

$$S \approx \left(\frac{k_B}{e} \right) \frac{E_g}{k_B T} \quad (2)$$

where k_B is the Boltzmann's constant and e is the electronic charge. The thermopower of Gallium doping in ZnO not be in line with equation (2) which depend on temperature suggest that might not live longer, be non-degenerate behavior of semiconductor of the Ga-doped ZnO. The Fermi level is influenced to the Seebeck coefficient value, although it is changed very small position. For the n-type semiconductor, the Seebeck coefficient is calculated by equation (3) which related with Fermi level and conduction band edge [34].

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[\frac{E_C - E_F}{k_B T} + A_C \right] \quad (3)$$

where E_C is conduction band edge, E_F is the Fermi level (dependent in temperature) and the A_C is a temperature independence constant. The energy band gap E_g changes in temperature due to the influence which transform relations of conduction band edge E_C , while the Fermi level comes to be rapidly incapable like carrier concentration increasing [35].

3.8.2. Electrical conductivity

The electrical conductivity is shown in figure 13(b) for exhibiting of the comparison between the doped and undoped Gallium in ZnO. This results display Gallium ions from doping offer the donor electrons and as a result enlarge the charge carrier concentration. Nevertheless, the electrical conductivity reduction is shown with Ga summing up. With 1% Ga-doped ZnO shows the minimal of conductivity, sigma few increases when 3% Ga doping from the former, while 2% Ga doping shows the highest electrical conductivity. The orderly reduction of electrical conductivity with Ga doing can also be related with the variation in phase compositions and structure. Although $ZnGa_2O_4$ spinel phase formed in 3% Ga-doped ZnO, but it is a much valued of electrical conductive than undoped ZnO cause its small band gap of 3.08 eV as collated with the band gap of 3.3 eV for ZnO [23]. This result is about the same to the researches on Al-doped ZnO where electrical conductivity primarily increases with Al supplement, but falls quickly when the Al interstitial blending in ZnO lattice is getting to and a fewer conducting $ZnAl_2O_4$ spinel phase patterns or non-conducting Ga_2O_3 phase [4, 23]. The consolidation of Ga ions into the ZnO lattice concerning the substitution of a divalent cations (Zn^{2+}) by a trivalent one (Ga^{3+}) matched with a free electron, trustworthy for the electrical conductivity increasing. The Zn ions could replace by Ga ions due to ionic radius of Zn was larger than ionic radius of Ga. As a result, an inordinate electron was liberated from the valence band to the conduction band while each ion of Ga got in the lattice, the carrier concentration and mobility of Ga addition is increased with the rise of the Ga concentration. Furthermore, the content of the agglomerate increases with Ga supplement, these nanostructures of Ga-doped ZnO can scatter electrons and convince to increase in electrical resistivity.

3.8.3. Thermal conductivity

The thermal conductivity is the major factor for great thermoelectric properties. The thermal conductivity of Ga doping in ZnO is investigated and shown value lower than undoped ZnO indicating the presentation of defects induce the phonon scatterings. Moreover, the thermal conductivity can be reduced with Ga doping in ZnO suggests the suddenly changing of superior phonon scattering from phonon-phonon interactions closer to point defect. Even though, the less conductive $ZnGa_2O_4$ spinel phase is observed in 3% Ga-doped ZnO and small grain size about 100 nanometers. This proposes that the $ZnGa_2O_4$ spinel phase character on influencing the transport of phonon is less important as compared to the point defects that Ga-doped ZnO nanomaterials showing.

The thermal conductivity (κ) of thermoelectric materials has two main parts, the lattice (phonon) part (κ_l) plus with the electronic (or hole) part (κ_e). The electronic contribution to the thermal conductivity is written as

$$\kappa_e = \left(\frac{k}{e} \right)^2 L_0 \sigma T \quad (4)$$

where L_0 is Lorentz factor varies with the level of doping (semiconductors), that depends upon reduced Fermi energy $\xi = \frac{E_F}{kT}$. σ is electrical conductivity and T is the temperature. Nevertheless, the electronic contribution is not sufficient to determine the thermal conductivity across the measurement temperatures. For example, $\kappa_e = 7.2 \times 10^{-2} \text{ W mK}^{-1}$ on temperature 773 K of 2% Ga-doped ZnO taks from the maximum electrical conductivity of $\sim 60 \text{ s cm}^{-1}$, which is very lower than the measured total thermal conductivity about ten times. Therefore, this study pays attention only lattice or phonon thermal conductivity in the successive analyzing. From the simple Debye theory, the thermal conductivity can be written in terms of specific heat C_{ph} , sound velocity v_{ph} and phonon mean free path l_{ph} that is usually used for describing phonon modes.

$$\kappa_l = \frac{1}{3} C_{ph} v_{ph} l_{ph} \quad (5)$$

Next, the Debye-Callaway equation is used to calculate the phonon part of thermal conductivity, which is investigated about the phonon scattering process.

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v_{ph}} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_{ph} \frac{x^4 \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} dx \quad (6)$$

where k_B is Boltzmann constant, \hbar is reduced Plank constant, θ_D is Debye temperature, T is absolute temperature and τ_{ph} is phonon relaxation time. From equation (6), the total phonon scattering can be written in

terms of summation of Umklapp phonon-phonon scattering ($\frac{1}{\tau_U}$), grain boundary scattering ($\frac{1}{\tau_B}$), point defect scattering ($\frac{1}{\tau_D}$) and the couple mode of vibration ($\frac{1}{\tau_\omega}$)

$$\frac{1}{\tau_{ph}} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_\omega} = B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + \frac{v}{L} + A\omega^4 + \frac{1}{\tau_0} \left[\frac{\omega^2}{(\omega^2_\Omega - \omega^2)^2} \right] \quad (7)$$

where A, B and τ_0 are the constant, ω is the phonon frequency, v is the phonon velocity and ω_Ω is resonance frequency. According to equations (6)–(7), the Ga-doped ZnO nanomaterials can be reduced the thermal conductivity by phonon scattering process whether it is a point defect scattering that parameter, depends on defect type and concentration, grain boundary scattering that depends on grain size, the Umklapp phonon-phonon scattering that depends on the colliding of phonon with other phonon or the couple vibration of phonon. Nanostructure approach has proven to be a very efficient way to reduce the lattice contribution to the thermal conductivity in many thermoelectric material systems [36, 37]. The total thermal conductivity is shown in figure 13(c), the 3% Ga-doped ZnO decreases from 11.6 to 3.1 W mK⁻¹ on 773 K, which is about a fourfold reduction, confirming the nanosize manufacturing as the succeeding method to promote lower the thermal conductivity.

The temperature dependence figure of merit ZT is shown in figure 13(d) for the ZnO and Ga-doped ZnO nanostructured samples. The ZT of pure ZnO is very low, while increases with 1%, 3% and 2% Ga doping in ZnO, respectively. The optimal ZT value reaching 0.08 at 773 K in 2% Ga-doped ZnO is much higher than ZT 0.01 at 373 K about eightfold increasing for the same samples. Though the high electrical conductivity and low in thermal conductivity contributes of Gallium doping in ZnO to the increase in ZT. One feature worth indicating is that the ZT curve in Ga-doped ZnO is enlarged necessarily over that of the un-doped ZnO, which is much more useful for applications between 373 and 773 K.


4. Conclusions

The nanomaterials Ga-doped ZnO was synthesized by hydrothermal-microwave heating method for enhancing thermoelectric properties. The nanostructure of the Zn_{1-x}Ga_xO (x = 0, 0.01, 0.02 and 0.03) powder were successfully prepared by the hydrothermal-microwave heating. The SEM image revealed morphology of anisotropic hexagonal prism shape in perpendicular to c-axis of Ga-doped ZnO affecting from the hydrothermal-microwave heating process. The nanostructure was confirmed by the TEM images as showing the particle size of ZnO as in the range of 80–100 nm and the Ga-doped ZnO as in the range of 50–100 nm. The revealed that Ga-doped ZnO nanoparticles were self-aggregated during the process of synthesis and more combined together when gallium increasing in ZnO. The μ -XRF spectra of a Ga-doped ZnO confirmed the existing of Zn and Ga element. The experimental results of ZnO and Ga-doped ZnO with different concentrations of Gallium were compared to calculation results by first principles approach. The moderate temperature thermoelectric properties through a nanostructure approach of Ga-doped ZnO is observed and compared with the simulation. The highest ZT value of 0.08 was obtained from 2% Ga-doped ZnO at 773 K. The capability of adjusting electrical properties and achieving low thermal conductivity with nanostructures makes the Ga-doped ZnO materials potential for moderate temperature thermoelectric applications. This point out that the nanostructure of the Zn_{1-x}Ga_xO nanomaterials were successfully fabricated by the hydrothermal-microwave heating with enhancing thermoelectric properties.

Acknowledgments

The authors would like to express their appreciation for the financial support from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. The Synchrotron Light Research Institute (BL6b) (Public Organization), Nakhon Ratchasima, Thailand for μ -XRF facilities. C Ruttanapun would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) (Contract Number: MRG6080236) for financial support. Moreover, we would like to thank the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) for funding our research grant.

ORCID iDs

Chesta Ruttanapun  <https://orcid.org/0000-0001-5756-2555>

References

- [1] Koumoto K and Mori T 2013 *Thermoelectric Nanomaterials: Materials Design and Applications (Springer Series in Materials Science vol 182)* (Heidelberg: Springer) (<https://doi.org/10.1007/978-3-642-37537-8>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุเปลี่ยนแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [2] Qu X R, Wang W, Lv S C and Jia D C 2011 Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO *Solid State Commun.* 151 332–6
- [3] Sharma P, Gupta A, Rao K V, Owens F J, Sharma R, Ahuja R, Osorio Guillen J M, Johansson B and Gehring G A 2003 Ferromagnetism above room temperature in bulk and transparent thin films of Mn-doped ZnO *Nature Mater.* 2 673–7
- [4] Guilmeau E, Maignan A and Martin C 2009 Thermoelectric oxides: effect of doping in delafossites and zinc oxide *J. Electron. Mater.* 38 1104–8
- [5] Major S and Chopra K L 1988 Indium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for solar cells *Sol. Energy. Mater.* 17 319
- [6] Janotti A and Van C G 2009 de Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor *Rep. Prog. Phys.* 72 126501
- [7] Han N, Tian Y, Wu X and Chen Y 2009 Improving humidity selectivity in formaldehyde gas sensing by a two-sensor array made of Ga-doped ZnO *Sensors Actuators B-Chem.* 138 228–35
- [8] Kim K, Song Y-W, Chang S, Kim I-H, Kim S and Lee S Y 2009 Fabrication and characterization of Ga-doped ZnO nanowire gas sensor for the detection of CO *Thin Solid Films* 518 1190–3
- [9] Jozwik P, Polkowski W and Bojar Z 2015 Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys-current stage and potential perceptivities *Materials* 8 2537–68
- [10] Wang H, Xie J, Yan K P and Duan M 2011 Growth mechanism of different morphologies of ZnO crystals prepared by hydrothermal method *J. Mater. Sci. Technol.* 27 153–8
- [11] Tam K H et al 2006 Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method *The Journal of Physical Chemistry B* 110 20865–71
- [12] Cook B A and Harringa J L 1998 Electrical properties of Ga and ZnS doped ZnO prepared by mechanical alloying *J. Appl. Phys.* 83 5858–61
- [13] Liang X 2016 Thermoelectric transport properties of naturally nanostructured Ga–ZnO ceramics: effect of point defect and interfaces *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 1643–50
- [14] Lee S H, Lee J H, Choi S J and Park J S 2017 Studies of thermoelectric transport properties of atomic layer deposited gallium-doped ZnO *Ceram. Int.* 43 7784–8
- [15] Gonze X et al 2009 ABINIT: first-principles approach to material and nanosystem properties *Computational Physics Communication* 180 2582–615
- [16] Madsen G K H and Singh D J 2006 BoltzTraP: a code for calculating band-structure dependent quantities *Comput. Phys. Commun.* 175 67–71
- [17] Wang R P, Sleight A W and Cleary D 1996 High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders *Chem. Mater.* 8 433–9
- [18] Ohtaki M, Tsubota T, Eguchi K and Arai H 1996 High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O *J. Appl. Phys.* 79 1816–8
- [19] Deng J, Wang M, Zhang P and Ye W 2016 Preparing ZnO nanowires in mesoporous TiO₂ photoanode by an *in situ* hydrothermal growth for enhanced light-trapping in quantum dots-sensitized solar cells *Electrochim. Acta* 200 12–20
- [20] Bouloutdenine M, Vjart N, Colis S and Dinia A 2004 *Chem. Phys. Lett.* 397 73
- [21] Deng J, Wang M, Ye W, Fang J, Zhang P, Yang Y and Yang Z 2017 CdS/CdSe-sensitized solar cell based on Al-doped ZnO nanoparticles prepared by the decomposition of zinc acetate solid solution *Solid-State Electronics* 127 38–44
- [22] Bahadur N, Srivastava A K, Kumar S, Deepa M and Nag B 2010 *Thin Solid Films* 518 5257
- [23] Jantrasee S, Moontragoon P and Pinitsoontorn S 2016 Thermoelectric properties of Al-doped ZnO: experiment and simulation *J. Semicond.* 37 092002 1–8
- [24] Katsuyama S, Takagi Y, Ito M, Majima K, Nagai H, Sakai H, Yoshimura K and Kosuge K 2002 Thermoelectric properties of (Zn_{1-y}Mg_y)_{1-x}Al_xO ceramics prepared by the polymerized complex method *J. Appl. Phys.* 92 1391–8
- [25] Jantrasee S, Pinitsoontorn S and Moontragoon P 2013 First-principles study of the electronic structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO *J. Electron. Mater.* 43 1689–96
- [26] Zhou A, Liu L S, Zhai P C, Zhao W Y and Zhang Q J 2009 Electronic Structures and Transport Properties of Single-Filled CoSb₃. *J. Electron. Mater.* 39 1832–6
- [27] Wen J Q, Zhang J M, Chen G X, Wu H and Yang X 2018 The structural, electronic and optical properties of Nd doped ZnO using first-principles calculations *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 98 168–73
- [28] Ko H J, Chen Y F, Hong S K, Wenisch H, Yao T and Look D C 2000 Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy *Appl. Phys. Lett.* 77 3761–3
- [29] Lee M-H, Peng Y-C and Wu H-C 2014 Effects of intrinsic defects on electronic structure and optical properties of Ga-doped ZnO *J. Alloys Compd.* 616 122–7
- [30] Ye J D, Gu S L, Zhu S M, Liu S M, Zheng Y D, Zhang R, Shi Y, Yu H Q and Ye Y D 2005 Gallium doping dependence of single-crystal n-type ZnO grown by metal organic chemical vapor deposition *J. Cryst. Growth* 283 279–85
- [31] Du S, Tian Y, Liu H, Liu J and Chen Y 2006 Calcination effects on the properties of gallium-doped zinc oxide powders *J. Am. Ceram. Soc.* 89 2440–3
- [32] Snyder G J and Toberer E S 2008 Complex thermoelectric materials *Nat. Mater.* 7 105–14
- [33] Tritt T M 2011 Thermoelectric phenomena, materials, and applications *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 433–48
- [34] Fritzsche H 1971 A general expression for the thermoelectric power *Solid State Commun.* 9 1813–5
- [35] Nguyen T H and O'Leary S K 2000 The dependence of the Fermi level on temperature, doping concentration, and disorder in disordered semiconductors *J. Appl. Phys.* 88 3479–83
- [36] Yan X et al 2011 *Nano Lett.* 11 556
- [37] Wang Z, Alaniz J E, Jang W, Garay J E and Dames C 2011 *Nano Lett.* 11 2206

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้