

การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเดลาลอสไซต์ฐานทองแดง ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน

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

เชษฐา รัตนพันธ์

Chesta Ruttanapun

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520 ประเทศไทย

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้กล่าวถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในสารประกอบเดลาลอสไซต์ฐานทองแดง ($\text{Cu}^+ \text{B}^{3+} \text{O}_2$) ด้วยวิธีการแทนที่บางส่วนของไอออน M^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม B โดยในกรณีการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในกรณีของอะตอม B ควรเป็นธาตุในกลุ่มของธาตุทรานซิชันเพราะจะเกิดการสับสนของสปินอย่างเข้มระหว่าง Spin และ Orbital ของประจุไฟฟ้า มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงขึ้น และเพื่อให้เกิดการลดต่ำลงของค่าสภาพนำความร้อนต่ำ ควรเลือกธาตุ M ที่มีมวลอะตอมขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้น้ำหนักของสารประกอบเพิ่มขึ้น มีผลต่อการลดลงของค่าสภาพนำความร้อน เมื่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกทั้ง 3 ค่าถูกปรับปรุงขึ้นแล้ว จะให้ค่า ZT ของสารประกอบเดลาลอสไซต์ฐานทองแดงสูงขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้สามารถเพิ่มค่า ZT ของสารประกอบ CuFeO_2 เดลาลอสไซต์ ด้วยการแทนที่บางส่วนของไอออน Sn^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม Fe ตามสูตร $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ โดยเพิ่มค่า ZT เป็น 0.06 ใน $x=0.03$ และ 0.12 ใน $x=0.05$ ที่อุณหภูมิ 950 K จากที่ CuFeO_2 มีค่า ZT 0.025 ที่ 950 K

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก, เดลาลอสไซต์, การแทนที่บางส่วน

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

Abstract

This article concerns with the thermoelectric properties improvement of Cu-based delafossite ($\text{Cu}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$) by M^{2+} cations partial substitution for B sites. By substitution, ionic radii of M^{2+} ions should smaller than ionic radii of B^{3+} cations for a resulting of increasing the electrical conductivity. In case of B sites, it should be selected in the transition element for enhancing the Seebeck coefficient as a resulting from the strong correlation between spin and orbital of charge carriers. For reducing the thermal conductivity, the M should be selected in large atomic mass element for raising molecule weight. Totally, when the 3 values of thermoelectric properties are improved, the ZT value of the Cu-based delafossite is enhanced. By the reason, the ZT values, which are 0.06 and 0.12 for $x=0.03$ and 0.05 respectively at 950 K, of CuFeO_2 delafossite can be improved by partial substitution of Sn^{2+} cation for Fe sites ($\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$) as referencing with $ZT = 0.025$ of at 950 K for CuFeO_2 .

Keywords: Thermoelectric, Delafossite Oxide, Partial Substitution

1. บทนำ

จากกิจกรรมในการดำรงชีวิตมนุษย์มักจะมีการใช้พลังงานความร้อนในรูปแบบต่างๆ ซึ่งส่วนใหญ่แล้วมีความร้อนสูญเสียและเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก เช่นความร้อนจากท่อไอเสียของรถยนต์ ความร้อนเหลือทิ้งจากเครื่องใช้ในบ้านเรือน ความร้อนสูญเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ หรือแม้แต่ความร้อนจากแสงแดดที่มีเกือบตลอดทั้งปีของประเทศไทยเอง จากที่ได้กล่าวมาจะเห็นได้ว่ามีแหล่งพลังงานความร้อนสูญเสียเปล่ามากมาย จึงควรให้ความสนใจ คิด วิจัย และพัฒนาอุปกรณ์ประยุกต์ เพื่อที่จะนำความร้อนดังกล่าวกลับมาใช้ประโยชน์ได้ เช่นการนำมาใช้เพื่อผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า

วัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเอง เรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [1] โดยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเกิดขึ้นเป็นในวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความแตกต่างของอุณหภูมิบนวัสดุเป็นให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ทันทีในตัวเองและยังสร้างปรากฏการณ์ผกผันกลับได้ ซึ่งสามารถประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนได้ และยังประยุกต์เป็นตัวสร้างความเย็นจากพลังงานไฟฟ้าได้ ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการนำมาผันความร้อนสูญเสียเปล่าให้เป็นพลังงานไฟฟ้า

2. เทอร์โมอิเล็กทริก

2.1 หลักการเทอร์โมอิเล็กทริก

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

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

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

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค V คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า T คือ ค่าอุณหภูมิ ΔT คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ΔT คือ ค่าความต่างอุณหภูมิ สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) มีค่าเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริก เช่นในสารกึ่งตัวนำจะมีค่าเป็นบวกเมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type และมีค่าเป็นลบ เมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type

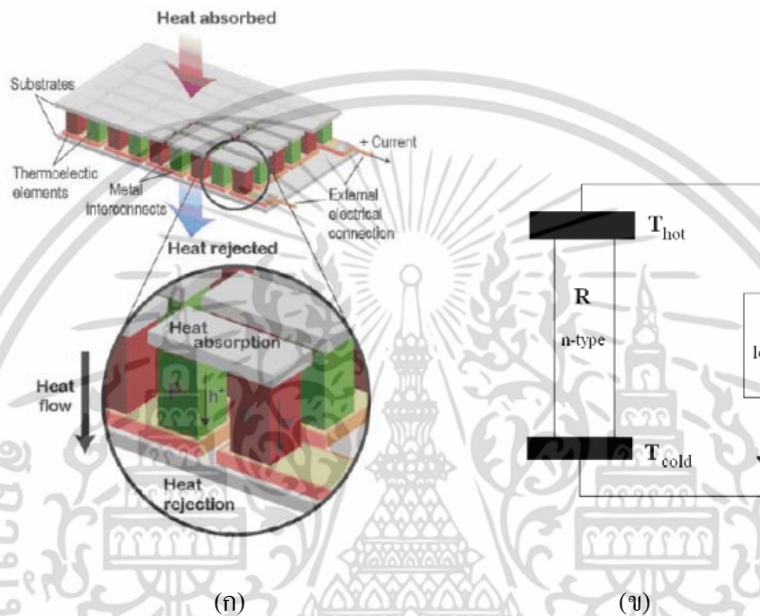
ปรากฏการณ์ที่ 2) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ เป็นปรากฏการณ์ที่มีค่าคงที่เป็นสัดส่วนระหว่างความร้อนที่เกิดขึ้นในวัสดุกับกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไปให้แก่วัตถุ ถูกค้นพบโดย Jean Peltier มีสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ (2)

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

เมื่อ Q คือ ค่าความร้อน Π คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ I คือ ค่ากระแสไฟฟ้า

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

หลากหลาย เช่น ประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ ประยุกต์สร้างตู้เย็นขนาดเล็กพกพาเคลื่อนที่ได้ ประยุกต์สร้างไฟฟ้าจากความร้อนของแสงแดดโดยการรวมความร้อนจากแสงแดดไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังของมนุษย์



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

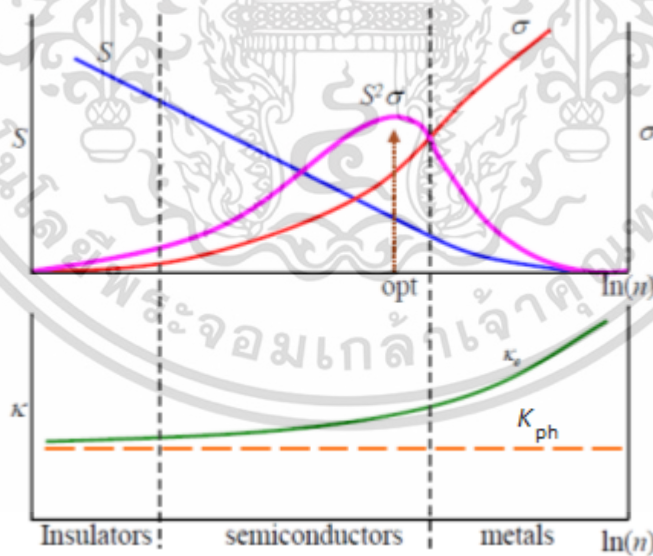
ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของตัวกำเนิดไฟฟ้าของเทอร์โมอิเล็กทริก 1 เซลล์นั้น Cox [3] ได้อธิบายไว้ว่าจะเกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการผันพลังงานเมื่อความต้านทานภายนอก (R_{load}) เท่ากับความต้านทานภายใน (R_{in}) ของตัวกำเนิดไฟฟ้า สามารถเขียนเป็นสมการของประสิทธิภาพ (η) การผันพลังงานของตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกดังสมการ (3)

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

เมื่อ η คือ ค่าประสิทธิภาพของตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก P_o คือ พลังงานไฟฟ้าที่ออกมา Q_i คือ พลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับเทอร์โมอิเล็กทริก T_h และ T_c คืออุณหภูมิด้านร้อนและเย็นของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ตามลำดับ และ Z คือ Figure of merit

2.2 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ

จากสมการที่ (3) จะเห็นได้ว่ามี 2 ปัจจัยที่จะทำให้ η มีค่าสูงขึ้น [1] ได้แก่ 1) $\frac{T_h - T_c}{T_c}$ มีค่าสูงขึ้นอยู่กับรูปร่างและรูปแบบของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถสร้างความแตกต่างของอุณหภูมิได้สูงสุด และ 2) $ZT = Z \left(\frac{T_c + T_h}{2} \right)$ มีค่าสูง โดยที่ $Z = \frac{\sigma S^2}{K}$ เมื่อ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค σ คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า และ K คือ ค่าสภาพนำความร้อน T คือ ค่าอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่างร้อนกับเย็น จะเห็นได้ว่า ค่า Z นั้นเป็นค่าของสมบัติวัสดุเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงให้ ZT เป็นค่าสมบัติวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริก เรียกว่า ค่า Dimensionless Figure of Merit เป็นค่าที่ไม่มีหน่วย ถ้า ZT ในวัสดุใดมีค่ามาก ก็จะสามารถในผันพลังงานได้มาก ซึ่ง ZT มีค่าสูงก็ต่อเมื่อ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีค่า S และ σ สูง แต่มีค่า K ที่น้อยๆ จึงจะเป็นวัสดุที่ดีที่สุดสำหรับเทอร์โมอิเล็กทริก โดยความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ นั้นได้แสดงในรูปที่ 2

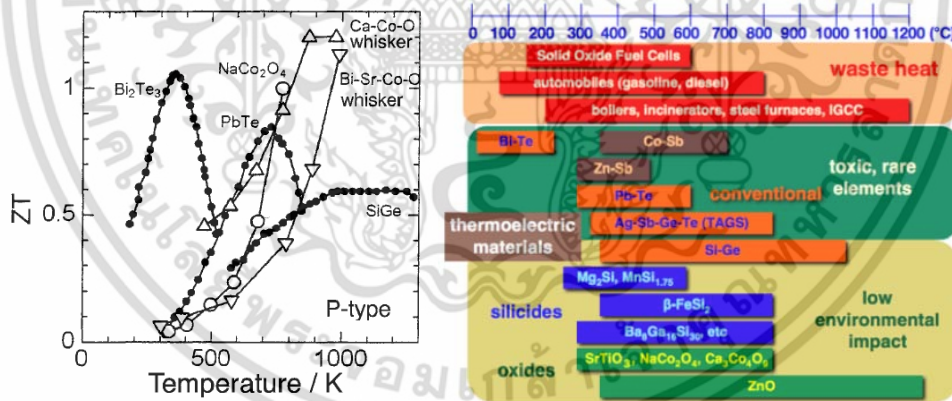


รูปที่ 2. ค่าความสัมพันธ์และค่าสูงสุดที่จะเป็นได้ของ ZT เมื่อ K_c คือค่าสภาพนำความร้อนจากพาหะนำไฟฟ้า K_{ph} คือค่าสภาพนำความร้อนจากโฟนอน n คือจำนวนความหนาแน่นของประจุพาหะ [4]

2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูง ที่รู้จักดีคือสารประกอบ Bi_2Te_3 [1, 5] มีค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกดังนี้คือ S ประมาณ $200 \mu\text{V/K}$ σ ประมาณ $50 \times 10^3 \text{ S/m}$ ถึง $100 \times 10^3 \text{ S/m}$ และ K ประมาณ 1.5 W/mK ที่อุณหภูมิห้อง คือเป็นค่า ZT ได้ประมาณ 1 ดังแสดงในรูปที่ 3 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ZT ของ Bi_2Te_3 กลับมีค่าตกลงเรื่อยๆ ซึ่งสะท้อนเห็นว่าไม่เหมาะสมกับการใช้ประโยชน์ในฝันเป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง โดยในความเป็นจริงแล้วความร้อนที่เหลือทิ้งมักมีค่าสูงมากกว่าอุณหภูมิห้อง อาจเกินกว่า 1,000 K ดังนั้นสารประกอบ Bi_2Te_3 จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาสร้างอุปกรณ์กำเนิดเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับผันไฟฟ้าจากความร้อนเหลือทิ้ง

งานวิจัยของ Ohtaki [5] รายงานว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารประกอบออกไซด์มีค่า ZT สูงเกือบถึง 1 ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 K เช่นสารประกอบ NaCo_2O_4 , CaCoO [5] ดังแสดงในรูปที่ 3 รายงานดังกล่าวนี้เองที่เป็นแรงดึงดูดให้กลุ่มวิจัยต่างมีความสนใจในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากสารประกอบออกไซด์ เพราะสารประกอบออกไซด์ นั้นสามารถทนอุณหภูมิสูงมาก (ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิของความร้อนเหลือทิ้ง) มีราคาถูก ไม่มีพิษ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังแสดงแผนภาพไว้ในรูปที่ 3



รูปที่ 3. ค่า ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทต่างๆ[5]

นอกเหนือจากที่กล่าวข้างต้นแล้ว Kajitani และคณะ [6] ได้รายงานอีกว่าในสารประกอบออกไซด์ตระกูลเดลาฟอสไซต์ (Delafossite) แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สารประกอบตระกูลนี้ได้แก่ CuFeO_2 มีค่า S อยู่ในช่วง 300 ถึง $550 \mu\text{V/K}$ [6] และค่า ZT เป็น 0.04 ที่ 960 K และยังมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่า 1,200 °C อีกด้วย สามารถที่จะนำไปผันไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิของความร้อน

เหลือทิ้งได้ ข้อดีสารประกอบดังกล่าวคือสามารถเตรียมได้ง่าย จากวัตถุดิบราคาถูก และสารประกอบในตระกูลดังกล่าวยังมีอีกหลายตัว เช่น CuAlO_2 , CuCrO_2 , CuPdO_2 ที่แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นสารประกอบเคลาฟอสไฟท์จึงน่าสนใจที่จะนำมาเป็นสร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อน

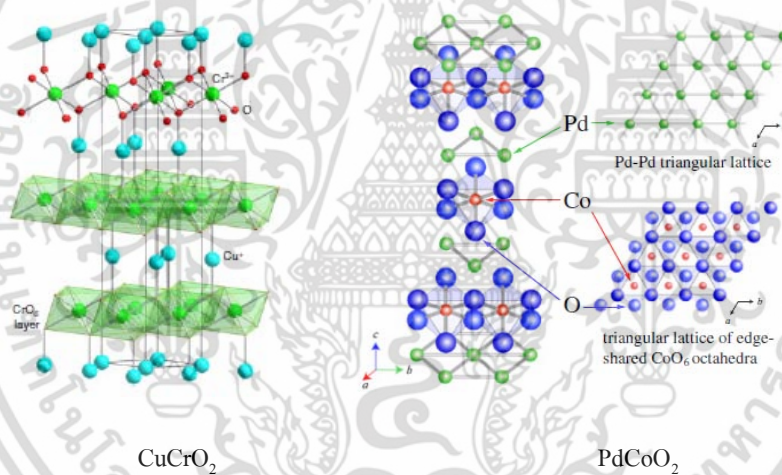
3. สารประกอบเคลาฟอสไฟท์

Prewitt กับคณะ [7] และ Marquardt กับคณะ [8] ได้อธิบายโครงสร้างของประกอบเคลาฟอสไฟท์ไว้ว่าเป็นสารประกอบประเภทออกไซด์แบบ 3 องค์ประกอบ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_2 และ สูตรทางเคมีคือ $\text{A}^+\text{B}^{3+}(\text{O}^{2-})_2$ เมื่อไอออน A ประกอบด้วยธาตุ Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ และ Pd^+ ส่วน ไอออน B^{3+} จำแนกได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้ กลุ่ม1 เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ธาตุ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh เป็นต้น กลุ่ม2 เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ธาตุ Sc, Y, La กลุ่ม3 เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ธาตุ B, Ga, Al, In, Tl และ กลุ่ม4 เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ธาตุ Pr, Nd, Sm, Eu เป็นต้น ตัวอย่างสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ เช่น CuFeO_2 , CuRhO_2 , CuCrO_2 , CuCoO_2 , PdCoO_2 and PtCoO_2 เป็นต้น

Maignan กับคณะ [9] และ Takatsu กับคณะ [10] ได้อธิบายโครงสร้างผลึกของสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ว่ามี Unit Cell เป็นแบบ Hexagonal ใน Space Group $R\bar{3}m$ มี Primitive Cell เป็นแบบ Rhombohedral โดยโครงสร้างจะเรียงสลับกันแบบซ้ำๆ ในแนวแกน Z โดยมี ชั้น ของ O-A-O คล้ายดัมเบล สลับกับชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ BO_6 โดยชั้นของดัมเบลมีไอออน A ซิดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 2 ไอออน ในลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear Coordination) เรียงในแนวแกน Z ส่วนชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า BO_6 เกิดจากการแชร์กันหกหน้าของ $[\text{BO}_2]^{1-}$ ที่มี ไอออน B^{3+} อยู่ตรงกลางของบล็อก โดยที่ไอออน B จะซิดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 6 ไอออน มุมทั้งแปดของโครงสร้างทรงเหลี่ยมถูกซิดเกาะติดกับไอออน A ในแนวขนานกับ แกน Z สำหรับระนาบของไอออน A นั้นทำหน้าที่เชื่อมชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าเข้าด้วยกันระนาบของชั้นไอออน O^{2-} ขณะที่ไอออน O นั้นทำหน้าที่เชื่อมชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าเข้าด้วยกันกับไอออน B จำนวน 3 ไอออน ไอออน O จึงมีลักษณะเชื่อม 4 แขน (Tetrahedral Coordination) ในรูปที่ 4 แสดงตัวอย่างโครงสร้างสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ของ CuCrO_2 และ PdCoO_2

Rogers และ คณะ [11] ได้อธิบายการนำไฟฟ้าในโครงสร้างเคลาฟอสไฟท์ สามารถแบ่งสมบัติการนำไฟฟ้าได้เป็น 2 พวก คือพวกโลหะ กับ พวกสารกึ่งตัวนำ โดยสารประกอบจะเป็นโลหะเมื่อ $A = \text{Pt}$ หรือ Pd เช่น PdCoO_2 หรือ PtCoO_2 เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนใน d Orbital ของไอออน A^+ (Pt^+ หรือ

Pd^+) มีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เต็มชั้นเป็น $4d^9$ หรือ $5d^9$ แต่จะเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อ $A = \text{Ag}$ และ Cu เช่น CuFeO_2 หรือ AgCoO_2 เนื่องจากในชั้น d Orbital ของไอออน A^+ (Ag^+ หรือ Cu^+) มีจำนวนอิเล็กตรอนอยู่เต็มชั้นเป็น $3d^{10}$ หรือ $4d^{10}$ ดังนั้นสารประกอบ CuFeO_2 จึงมีสภาพนำไฟฟ้าเป็นแบบสารกึ่งตัวนำ มีค่า σ ประมาณ 3 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง และ ประมาณ 5 S/cm ที่อุณหภูมิ 600°C มีค่า S ประมาณ 300 ถึง $500 \mu\text{V/K}$ ที่อุณหภูมิห้องถึง 600°C ซึ่งจะได้ค่า ZT น้อยกว่า 1 (ประมาณ 0.01 ที่อุณหภูมิห้อง และ 0.03 ที่อุณหภูมิ 600°C) แต่สำหรับสารประกอบ PdCoO_2 และ PtCoO_2 นั้นมีค่า σ ที่สูงมาก แต่มีค่า S น้อยมาก ประมาณ 1 ถึง $5 \mu\text{V/K}$ มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสารประกอบ CuFeO_2 ในความเห็นของผู้เขียนคิดว่า สารประกอบ PdCoO_2 และ PtCoO_2 ไม่เหมาะสมที่จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นสำหรับการปรับปรุงสารประกอบเดลาฟอสไซต์ให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีนั้นจึงควรให้ความสนใจไปที่พวกสารกึ่งตัวนำที่เป็นฐาน Cu (Cu -Based) หรือ Ag เป็นฐาน (Ag -Based) เพราะมีค่า S ที่สูงมาก



รูปที่ 4. โครงสร้างของดีลาฟอสไซต์ของ CuCrO_2 [9] และ PdCoO_2 [10]

4. การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการปรับปรุงให้สารประกอบเดลาฟอสไซต์ที่มีสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี (ค่า ZT สูง) นั้นผู้เขียนจะพิจารณาเฉพาะสารประกอบเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดงเท่านั้น (Cu -based Delafossite) เพื่อให้เหมาะสมกับขนาดบทความ โดยได้แยกการพิจารณาออกเป็น 3 หัวข้อ คือ 1) การเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า 2) การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ 3) การลดค่าสภาพการนำความร้อน

4.1 การเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า

Lalanne และคณะ [12] ได้อธิบายว่าในธรรมชาติของสารประกอบเคลตาฟอสเฟตฐานทองแดง นั้น ถ้าโครงสร้างในชั้นของระนาบ Cu อะตอม มีไอออน Cu^{1+} ทั้งหมดจะแสดงสมบัติเป็นกลาง แต่โดยทั่วไปนั้นสารประกอบเคลตาฟอสเฟตฐานทองแดงแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าชนิดบวก เนื่องจากเกิด ความบกพร่องของโครงสร้างคือมีไอออน Cu^{2+} ในตำแหน่งอะตอมทองแดง โดยจำนวนประจุบวก (p) จะ ขึ้นอยู่กับจำนวนของไอออน Cu^{2+} สมบัติการนำไฟฟ้าจึงถูกควบคุมโดยสัดส่วนของประจุสมกันของ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ที่อยู่ในชั้นของระนาบ Cu ดังนั้นวิธีเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับสารประกอบเคลตาฟอสเฟตฐาน ทองแดง สามารถทำได้โดยการเพิ่มสัดส่วนของประจุวาเลนซ์สมกันของ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ให้มีมากขึ้น หมายถึงการเพิ่มจำนวนของไอออน Cu^{2+} และยังสามารถทำได้ โดยการแทนที่บางส่วนของไอออน 2 บวกลงในตำแหน่งของอะตอม B ที่อยู่ตรงกลางสี่เหลี่ยมหกหน้า ในชั้น $[\text{BO}_6]$ ตรงกลางอะตอม ออกซิเจน 6 ตัวอีกด้วย จากเหตุผลดังกล่าว Shibasaki และคณะ [13] ได้แสดงสมการสภาพการนำไฟฟ้า รวมในสารประกอบของโครงสร้างแบบเคลตาฟอสเฟต ฐานทองแดง ได้ดังสมการ (4)

$$\sigma = \sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{BO}_6} \quad (4)$$

เมื่อ σ_{Cu} ค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นของ Cu และ σ_{BO_6} ค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นของ BO_6

ในการอธิบายถึงวิธีการเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบเคลตาฟอสเฟตนั้น ผู้เขียนจึงขอ แยกการพิจารณาออกเป็น 2 วิธี คือ 1) โดยการแทรกออกซิเจนส่วนเกินเข้าไปตรงกลางสามเหลี่ยมของ อะตอม Cu เพื่อเพิ่มจำนวนของไอออน Cu^{2+} แทนที่ตำแหน่งของ Cu^{1+} และ 2) โดยการแทนที่ประจุ 2 บวกลงในตำแหน่งอะตอม B เพื่อเพิ่มจำนวนของไอออนบวก

4.1.1 การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน

สูตรเคมีของโครงสร้างของสารประกอบเคลตาฟอสเฟตคือ $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}^{2-}$ นั้นจะแสดงความเป็น กลางทางประจุไฟฟ้า แต่จากรายงานการทดลอง Mugnier และคณะ [14] พบสารประกอบดังกล่าว นั้น แสดงประจุไฟฟ้าเป็นบวก เป็นผลมาจากการมีออกซิเจนส่วนเกินแทรกตัวอยู่ตรงกลางสามเหลี่ยม อะตอม Cu ในชั้นของระนาบ Cu ทำให้มีไอออน Cu^{2+} แทนที่ตำแหน่งไอออน Cu^{1+} มีผลทำให้ สารประกอบแสดงการนำไฟฟ้าเป็นบวก โดยค่าการนำไฟฟ้าจะเป็นสัดส่วนกับจำนวนของ ไอออน Cu^{2+} นั้นหมายความว่า ถ้าสามารถทำให้ออกซิเจนสามารถแทรกตัวได้จำนวนมากก็จะทำให้ค่าสภาพการนำ ไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น โดยที่ความสามารถของการแทรกตัวของออกซิเจนลงตรงกลางสามเหลี่ยมที่เกิดขึ้น จาก 3 Cu จะขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ภายในสามเหลี่ยมต้องเพียงพอที่จะให้ไอออน O^{2-} เข้าไปอยู่ได้ เมื่อ

$r(\text{Cu}^+)$ คือ รัศมีไอออน (ionic radii) ของ Cu^+ มีค่า 0.46 Å เมื่อขนาด Unit Cell Parameter (a) มีค่าสัมพันธ์กับขนาดของไอออน B เพราะ ขนาดของ a เท่ากับขอบของทรงเหลี่ยมหกหน้าพอดี้ Mugnier และคณะ [14] ได้ทำการคำนวณค่ารัศมีไอออน (Ionic Radii) ของ B^{3+} $r(\text{B}^{3+})$ จากขนาดยังผล D_{eff} (Effective Size) ของรัศมีออกซิเจนในการแทรกตัวได้ ต้องมีค่ารัศมีไอออนของ O^{2-} $r(\text{O}^{2-})$ ซึ่งมีค่า 1.36 Å ทำให้ได้ค่า $r(\text{B}^{3+})$ มีประมาณ 0.7 Å ซึ่งเป็นค่าน้อยที่สุดหรือค่าวิกฤตที่จะยอมให้ออกซิเจนแทรกตัวได้ ความหมายคือ ถ้าสารประกอบใดที่มีค่า $r(\text{B}^{3+})$ น้อยกว่า 0.7 Å เช่น $\text{B}=\text{Fe}^{3+}$ ($r=0.645$ Å), Cr^{3+} ($r=0.615$ Å), Al^{3+} ($r=0.535$ Å), Ga^{3+} ($r=0.62$ Å) (ในสารประกอบ CuFeO_2 , CuCrO_2 , CuAlO_2 , CuGaO_2 ตามลำดับ) ความสามารถในการแทรกตัวของออกซิเจนจะได้น้อยมาก จึงเกิดไอออน Cu^{2+} น้อย เป็นผลให้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่น้อยดังแสดงในตารางที่ 1 แต่ในสารประกอบใดที่มีค่า $r(\text{B}^{3+})$ มากกว่า 0.7 Å เช่น Sc^{3+} ($r=0.745$ Å), Y^{3+} ($r=0.9$ Å) หรือ La^{3+} ($r=1.032$ Å) (ในสารประกอบ CuScO_2 , CuYO_2 , CuLaO_2 ตามลำดับ) จะทำให้การแทรกตัวของออกซิเจนเกิดขึ้นได้ง่ายดายมาก จึงมีผลทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงมาก ดังจะเห็นได้จากค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่รวบรวมโดย Maignan และคณะ [9] ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1. ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเตลาฟอสเฟตฐานทองแดง [9]

สารประกอบ	โครงสร้าง	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า(S/cm)
CuAlO_2	Crystal	6.3×10^{-4}
CuAlO_2	Bulk	0.36
CuAlO_2	Film	0.015 – 2.0
CuCoO_2	Crystal	5.0×10^{-6}
CuCrO_2	Bulk	3.5×10^{-5}
CuCrO_2	Film	1.0
CuEuO_2	Bulk	0.06
CuFeO_2	Crystal	2.0
CuFeO_2	Bulk	0.65
CuFeO_2	Bulk	1.9×10^{-5}
CuGaO_2	Bulk	5.6×10^{-3}
CuGaO_2	Film	5.6×10^{-3} – 6.3×10^{-3}
CuLaO_2	Bulk	6.0×10^{-3}
CuNdO_2	Bulk	1.8
CuPrO_2	Bulk	0.1
CuScO_2	Film	1.2×10^{-4}
CuSmO_2	Bulk	0.18
CuYO_2	Bulk	0.025

สำหรับค่าเปอร์เซ็นต์การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน(δ) นั้น Isawa และคณะ[15] ได้อธิบายว่าสามารถวิเคราะห์ได้จากการวัดค่าน้ำหนักที่สูญหายจากวิธีการสลายความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric (TG) โดยส่วนใหญ่ออกซิเจนส่วนเกินจะแยกองค์ประกอบเมื่อได้อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ซึ่งต่างจากออกซิเจนที่อยู่ตำแหน่งอะตอม โครงสร้างของสารประกอบ จะสลายตัวเมื่อถึงจุดหลอมละลายของสารนั้น (Melting Point) ค่า δ ในสารประกอบบ่งบอกถึงความสามารถการแทรกตัวของออกซิเจน ค่า δ ที่ได้จากวิธี TG ก็จะสามารถเขียนสูตรของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดงที่องค์ประกอบของออกซิเจนรวมทั้งหมดได้ตามสูตร $\text{CuBO}_{2+\delta}$ Isawa และคณะ [15] ได้รายงานผลของค่า δ ของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดงดังแสดงในตารางที่ 2 และในรูปที่ 5 ได้แสดงผลของการแทรกตัวของออกซิเจนนั้นมีผลต่อการลดลงของค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า

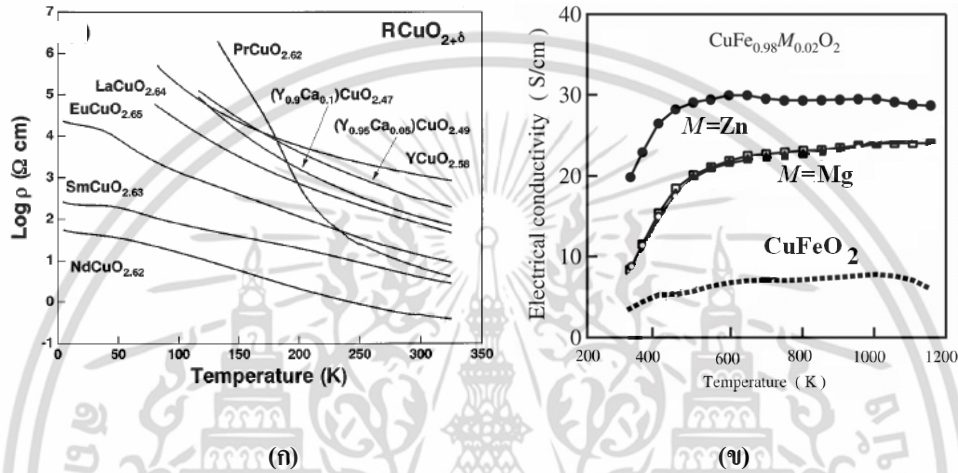
ตารางที่ 2. ค่าออกซิเจน $2+\delta$ ของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง $\text{CuBO}_{2+\delta}$ [15]

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

4.1.2 การแทนที่ไอออน 2 บวกลงในตำแหน่งอะตอม B

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

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



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

4.2 การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

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

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

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

n คือ ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า

จากสมการของ Heikes จะเห็นได้ว่าค่า S นั้นจะลดลงตามการเพิ่มของค่า n ดังนั้นในสารประกอบเตลาฟอสไฟต์นั้น ไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มประจุบวก Cu^{2+} ในชั้นของทองแดง หรือโดยการแทนที่บางส่วนของไอออน M^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม B ก็จะมีผลทำให้ค่า S ภายในวัสดุเตลาฟอสไฟต์ลดลงเช่นเดียวกัน

สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในชั้นของ BO_6 ซึ่งเป็นชั้นที่เป็นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ BO_6 มีหกหน้าของ $[\text{BO}_2]^{-1}$ ติดกัน มีไอออน B^{3+} อยู่ตรงกลางของบล็อกที่ยึดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 6 ตัว ในกรณีที่เป็นธาตุทรานซิชันเช่น B, Ga, Al, In ในสารประกอบ CuBO_2 , CuGaO_2 , CuAlO_2 , CuInO_2 เมื่อมีการแทนที่ไอออน M^{2+} ลงในตำแหน่ง B ซึ่งเป็นไปตามสูตร $[\text{Cu}][\text{B}^{3+}]_{1-x}[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ ในขณะที่ M นั้นไม่ได้เป็นธาตุทรานซิชันแล้ว ในกรณีนี้ จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในชั้นของ BO_6 ยังคงเป็นไปตามสมการของ Heikes แต่ในกรณีที่เป็นธาตุทรานซิชันแล้ว เช่น ในสารประกอบ CuFeO_2 , CuCoO_2 , CuRhO_2 ในรายงานของ Shibasaki และคณะ [17] ได้อธิบายไว้ว่า ในชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ BO_6 เมื่อ B เป็นธาตุทรานซิชัน และมีการผสมกันระหว่างประจุบวก B^{3+} กับประจุบวก B^{4+} จะทำให้เกิดการสับสนกันแบบแข็งแรงระหว่าง spin และ orbital เพราะโครงสร้างแบบทรานซิชัน B บล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าจะมีการแยกชั้นพลังงานของ d orbital เป็น 2 ระดับพลังงานของ $3e_g$ และ t_{2g} โดยปัจจัยที่ทำให้เกิดการผสมประจุบวกได้เนื่องจากการแทนที่บางส่วนของไอออนบวก M^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม B ที่เป็นไปตามสูตรเคมี $[\text{Cu}][\text{B}^{3+}]_{1-2x}[\text{B}^{4+}]_x[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ [20] เช่นการเจือ Mg^{2+} ลงในอะตอม Fe ในสารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ โดยมีสูตรสำหรับการผสมของประจุบวก คือ $[\text{Cu}][\text{Fe}^{3+}]_{1-2x}[\text{Fe}^{4+}]_x[\text{Mg}^{2+}]_x\text{O}_2$ สำหรับพฤติกรรมดังกล่าวนี้ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะเป็นไปตามสมการ Extended Heikes Formula [17-18] ดังสมการ (6)

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

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

จากสมการที่ 6 จะเห็นได้ว่าค่าของ S นั้นจะประกอบด้วย 2 เทอม โดยเทอมแรกนั้นเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์กันแบบแข็งแรงระหว่าง spin และ orbital ส่วนเทอมที่สองนั้นเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นประจุ โดยเทอมแรกทำให้ค่า S มีค่าสูงกว่าสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ทั่วไปที่ B ไม่เป็นธาตุทรานซิชัน เช่น CuCoO_2 เมื่อมีการผสมประจุบวกตามสูตร $[\text{Cu}][\text{Co}^{3+}]_{1-2x}[\text{Co}^{4+}]_x[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ โดยจะมีค่า g^{3+} และ $g^{4+} = 1$ และ 6 ตามลำดับ จากค่าดังกล่าวทำให้ S มีค่าสูงกว่ากรณีปกติที่ไม่มีการผสมประจุอีก

154 $\mu\text{V/K}$ หรือ ถ้าเป็นสารประกอบ CuFeO_2 เมื่อมีประจุบวกผสมตามสูตร $\text{Cu}[\text{Fe}^{3+}]_{1-2x}[\text{Fe}^{4+}]_x[\text{Sn}^{2+}]_x\text{O}_2$ ซึ่งเกิดจากการแทนที่บางส่วนด้วย Sn^{2+} ก็จะทำให้ค่า S สูงกว่าค่าปกติจากกรณีที่ไม่มีประจุบวกผสมขึ้นอีก 44.017 $\mu\text{V/K}$ ดังนั้นในการเลือกสูตรสารประกอบเตลาฟอสเฟตเพื่อให้มี S สูงขึ้นอีก จึงควรเลือกสูตรที่ B เป็นธาตุทรานซิชันและต้องมีการเจืออะตอม M^{2+} ด้วยเพื่อให้เกิดการผสมกันของประจุบวก เพราะจะส่งผลให้ค่า S สูงกว่าค่าปกติ

4.3 การลดค่าสภาพการนำความร้อน

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

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

เมื่อ K_e คือค่าสภาพนำความร้อนส่วนที่เกิดจากพาหะนำไฟฟ้า K_{ph} คือค่าสภาพนำความร้อนส่วนที่เกิดจากโฟนอน หรือ การสั่นของโครงผลึก

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

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

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

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

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

เมื่อ B คือ ค่าคงที่, T_m คือ อุณหภูมิหลอมละลาย, ρ คือความหนาแน่น, A คือ ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอม และ T คือ ค่าอุณหภูมิ

Sootsman และคณะ [20] ได้สรุปประเด็นการควบคุมให้ K_{ph} มีค่าต่ำลงออกเป็น 4 ข้อ คือ (1) ค่า K_{ph} จะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิสูงเพราะเป็นไปตามกฎ $1/T$ (2) ค่า K_{ph} จะมีค่าต่ำลง ถ้าวัสดุมีค่าอุณหภูมิหลอมละลายต่ำ (3) ค่า K_{ph} จะมีค่าต่ำลงถ้าน้ำหนักอะตอมของวัสดุมีค่าสูงขึ้น (4) ค่า K_{ph} จะมีค่าต่ำลงถ้าผลึกที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมที่มากขึ้น เมื่อพิจารณาข้อที่ (3) จะเห็นได้ว่า K_{ph} นั้นแปรผกผันกับค่า A ดังนั้นในสารประกอบใดที่มีค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอมสูง ก็จะมีผลให้ค่า K_{ph} มีค่าต่ำ เพื่อที่จะให้ค่า K_{ph} ในสารประกอบเตลาฟอสเฟตที่มีค่าลดลง ก็สามารถทำได้โดยการเพิ่มค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอมให้มากขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการแทนที่บางส่วนลงไปในตำแหน่งอะตอม B และควรเลือกอะตอมที่มีมวลอะตอมสูงๆ ด้วย เช่น Sn หรือ Pb แทนที่ในอะตอม $B=Y, La$ เช่นในสารประกอบ $CuY_{1-x}Sn_xO_2$ หรือ $CuY_{1-x}Pb_xO_2$ หรือ $CuY_{1-x}Sn_xO_2$ หรือ $CuY_{1-x}Pb_xO_2$

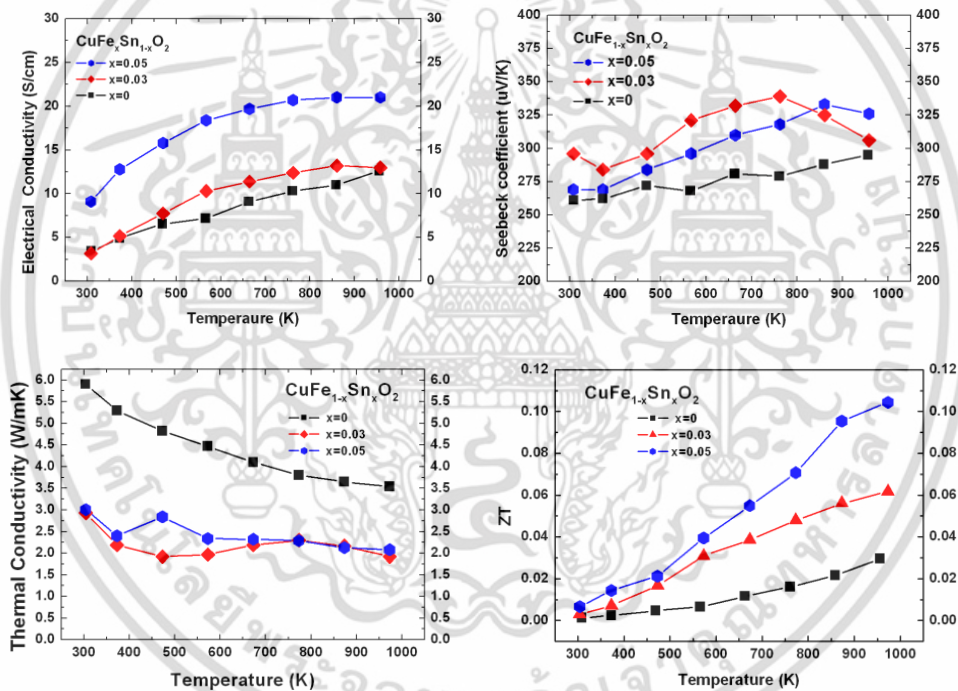
4.4 การเพิ่มค่า ZT

จากหลักการทั้งหมดที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น จึงสรุปได้ว่าการเพิ่ม ค่า ZT ในสารประกอบออกไซด์เตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง สามารถทำได้โดยเลือกไอออน (M^{2+}) ที่เหมาะสมโดยเป็นไปตามหลักการที่กล่าวข้างต้น เข้าไปแทนที่บางส่วนในตำแหน่งอะตอม B จากประสบการณ์ของผู้เขียนขอแนะนำให้เลือกไอออน Sn^{2+} หรือ Pb^{2+} เข้าไปแทนที่บางส่วนในสูตรเตลาฟอสเฟต $CuFeO_2, CuCrO_2$ เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2, CuFe_{1-x}Pb_xO_2, CuCr_{1-x}Sn_xO_2$ หรือ $CuCr_{1-x}Pb_xO_2$ ตามลำดับ และผู้เขียนเอง [21-22] ได้ใช้หลักการดังกล่าวสังเคราะห์สารประกอบ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ ที่ $x=0.03$ และ 0.05 เพิ่มค่า ZT ให้กับสารประกอบ $CuFeO_2$ เพื่อปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปที่ 6 แสดงค่าสมบัติการนำไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค สกภาพนำความร้อน และ ค่า ZT ของสารประกอบ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ จากรูปจะเห็นได้ว่าการเจือที่ $x = 0.03$ และ 0.05 จะทำให้ค่า ZT สูงขึ้นเป็น 0.06 และ 0.12 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 K จากสารประกอบ $CuFeO_2$ ที่ไม่ได้เจือ ($ZT = 0.03$ ที่ 950 K)

5. สรุป

บทความนี้ได้รวบรวมงานบทความที่เกี่ยวกับหลักการของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก การประยุกต์ใช้งาน และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ ในบทความกล่าวถึงการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสเฟต โดยเน้นเฉพาะฐานทองแดงเท่านั้น และได้อธิบายถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดีขึ้น 3 วิธี ดังนี้ 1) วิธีการเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้านั้นสามารถทำได้โดยการเลือกสูตรของสารประกอบที่ไอออน B^{3+} มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ เพื่อให้ ออกซิเจนสามารถแทรกเข้าไปได้ และยังสามารถทำได้โดยเลือกการแทนที่ไอออน M^{2+} บางส่วนเข้าที่ตำแหน่งอะตอม B โดยที่รัศมีไอออน M^{2+} ต้องเล็กกว่ารัศมีไอออน B^{3+} 2) การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

นั้นสามารถทำได้โดยการแทนที่ไอออน M^{2+} บางส่วนเข้าที่ตำแหน่งอะตอม B โดยต้องเลือกให้ B เป็นธาตุทรานซิชันด้วย เพื่อให้ค่า S สูงขึ้นกว่าค่าปกติจากการมีสหสัมพันธ์กันอย่างเข้มแข็งระหว่าง Spin และ Orbital 3) ส่วนการลดค่าสภาพนำความร้อน นั้นสามารถทำได้โดยการเลือกธาตุ M ที่มีมวลอะตอมขนาดใหญ่เข้าไปแทนที่บางส่วนในตำแหน่งอะตอม B ซึ่งจะส่งผลรวมทั้งหมดให้ค่า ZT ของสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ฐานทองแดงมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้ว่าการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกในสารประกอบออกไซด์เคลาฟอสไฟท์ฐานทองแดงเพื่อให้เป็นวัสดุทางโมอิเล็กทริกที่ดีขึ้น สามารถทำได้โดยการแทนไอออน M^{2+} บางส่วนเข้าไปที่ในตำแหน่งอะตอม B



รูปที่ 6. ค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและค่า ZT ของสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (x=0, 0.03, 0.05)

กิตติกรรมประกาศ

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

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Tritt, T. M., and Subramanian, M.A., 2006, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bulletin*, 31, 189-229.
- [2] Snyder, G. J., 2008, Small Thermoelectric Generators, *Toberer Nature Materials* 7, 105.
- [3] Cox, P.A., 1995, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford.
- [4] Zheng, J., 2008, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China*, 3, 269-279.
- [5] Ohtaki, M., 2011, Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119, 770-775.
- [6] Kajitani, T., Nozaki, T., and Hayashi, K., 2010, *Advances in Science and Technology*, 74, 66-71.
- [7] Prewitt, C. T., Shannon, R. D., and Rogers, D. B., 1971, Chemistry of Noble Metal Oxides. Crystal Structures of PtCoO₂, PdCoO₂, CuFeO₂, and AgFeO₂, *Inorganic Chemistry*, 10, 719.
- [8] Marquardt, M. A., Ashmore, N.A., and Cann, D.P., 2006, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496, 146-156.
- [9] Maignan, A., Frésard, C. R., Eyert, V., Guilmeau, E., Hébert, S., Poienar, M., and Pelloquin, D., 2009, On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO₂, *Solid State Communications*, 149, 962-967.
- [10] Takatsu, H., Yonezawa, S., Mouri, S., Nakatsuji, S., Tanaka, K. and Maeno, Y., 2007, Roles of High-Frequency Optical Phonons in the Physical Properties of the Conductive Delafossite PdCoO₂, *Journal of the Physical Society of Japan*, 76, 104701.
- [11] Rogers, D. B., Shankon, R. D. , Prewitt, C. T., and Gillson, J. L., 1971, Chemistry of Noble Metal Oxides Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO, Compounds with the Delafossite Structure, *Inorganic Chemistry*, 10, 723.

- [12] Lalanne, M., Demont, P., and Barnab, A., 2011, Ac conductivity and dielectric properties of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$: Mg delafossite, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 185401.
- [13] Shibasaki, S., Kobayashi, W., and Terasaki, I., 2006, Transport properties of the delafossite Rh oxide $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$: Effect of Mg substitution on the resistivity and Hall coefficient, *Physical Review B*, 74, 235110.
- [14] Mugnier, E., Barnabe, A., and Taihades, P., 2006, *Solid State Ionics*, 177, 607-612.
- [15] Isawa, K., Yaegashi, Y., Komatsu, M., Nagano, M., and Sudo, S., 1997, Synthesis of delafossite-derived phases, RCuO_{2+d} with R5Y, La, Pr, Nd, Sm, and Eu, and observation of spin-gap-like behavior, *Physical Review B*, 6.
- [16] Nozaki, T., Hayashi, K., and Kajitani, T., 2008, High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ (M=Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti), 2007 International Conference on Thermoelectrics.
- [17] Shibasaki, S., Takahashi, Y. and Terasaki, I., (2009), Thermoelectric properties of $\text{LaRh}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 115501-1-115501-4.
- [18] Nozaki, T., Hayashi, K., and Kajitani, T., 2007, *J. Chem. Engineer. Jpn.*, 40, 1205-1209.
- [19] Rowe, D. M. (ed), 1995, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC, Boca Raton.
- [20] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., and Kanatzidis, 2009, M. G., New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616-8639.
- [21] Ruttanapun, C., Boonchom, B., Thongkam, M., Kongtaweelert, S., Thanachayanont, C., Wichainchai, A., 2013, Electrical and optical properties of p-type $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03, 0.05$) delafossite-oxide, *Journal of Applied Physics*, 113, 023103.
- [22] Ruttanapun, C., Jindajitawat, P., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., 2013, Thermoelectric Properties of Sn^{2+} -Substituted CuFeO_2 Delafossite-Oxide, *Advanced Materials Research*, 802, 17-21.