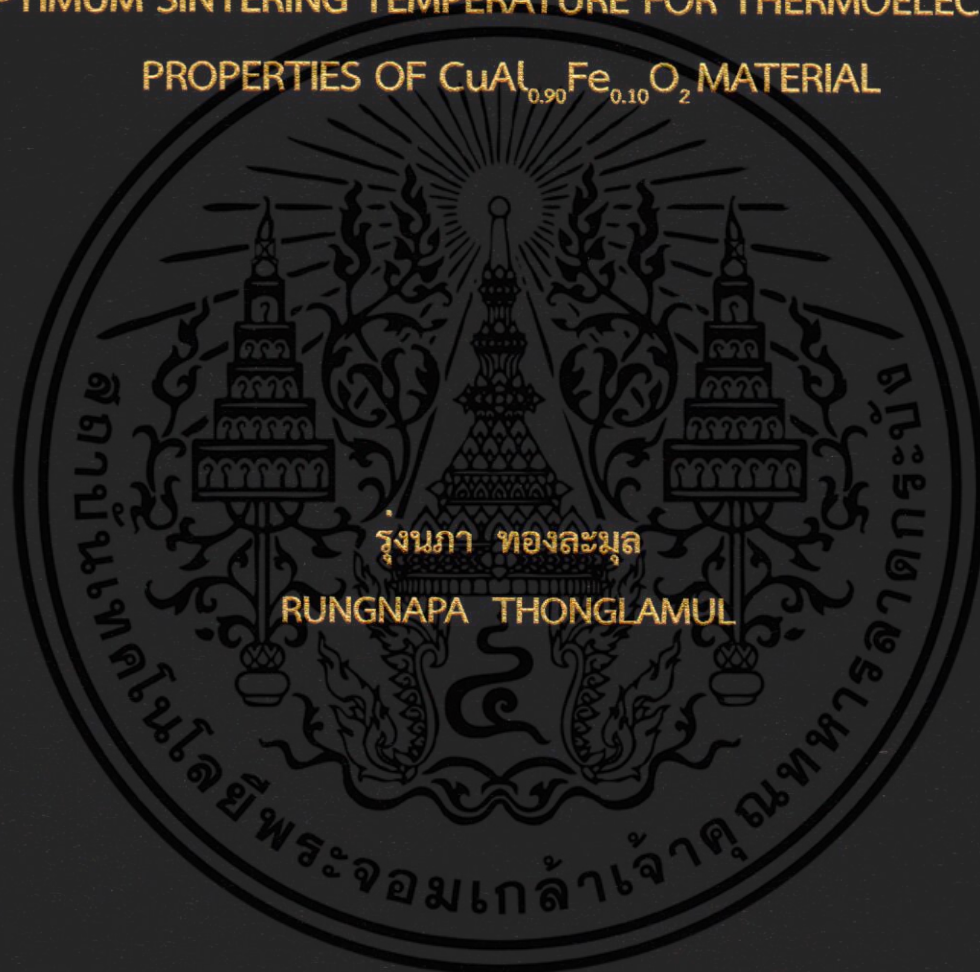


อุณหภูมิที่ใช้เผาที่เหมาะสมสำหรับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ



OPTIMUM SINTERING TEMPERATURE FOR THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ MATERIAL



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

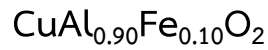
คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2016-SC-M-030-013

อุณหภูมิที่ใช้เผาที่เหมาะสมสำหรับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ



OPTIMUM SINTERING TEMPERATURE FOR THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ MATERIAL



นางสาวรุ่งนภา ทองละมุล
RUNGNAPA THONGLAMUL

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

KMITL-2016-SC-M-030-013

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OPTIMUM SINTERING TEMPERATURE FOR THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ MATERIAL



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
FUCULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT' S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2015

KMITL-2016-SC-M-030-013

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

“อุณหภูมิที่ใช้เผาที่เหมาะสมสำหรับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ
 $\text{CuAlO}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ”

“OPTIMUM SINTERING TEMPERATURE FOR THERMOELECTRIC PROPERTIES
OF $\text{CuAlO}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ MATERIAL”

ชื่อนักศึกษา

นางสาวรุ่งนภา ทองละมุล

รหัสประจำตัว

56605095

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

-

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ ประธานกรรมการ ดร.กวางปัญญา สุวรรณสุขโช อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.ปัญญา แชน้ำแก้ว ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 16 มิถุนายน พ.ศ. 2559 เวลา 09.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬารามณ์วิทยาลัยลักษณะ ชั้น 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุขณี ธนะบริพัฒน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 25 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 59



หัวข้อวิทยานิพนธ์

อุณหภูมิที่ใช้เผาที่เหมาะสมสำหรับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ของวัสดุ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

ชื่อนักศึกษา

รุ่งนภา ทองละมุล

รหัสประจำตัว

56605095

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชา

ฟิสิกส์

พ.ศ.

2558

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

บทคัดย่อ

อุณหภูมิในการเผาเป็นตัวแปรที่สำคัญที่ส่งผลต่อคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในหลายด้าน เช่น เฟส ขนาดของเกรน และ ความพรุนตัว งานวิจัยนี้ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับนำไปสังเคราะห์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuAlO_2 โครงสร้างดีลาฟอสไซด์, โดยนำผง CuO , Al_2O_3 และ Fe_2O_3 มาผสม แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K, CuAlO_2 แบบเฟสเดียวพบที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1423 K เกิด CuAlO_2 และเกิด CuO ในปริมาณน้อย และที่อุณหภูมิ 1473 K พบ CuAlO_2 CuAl_2O_4 และ CuO ขนาดเกรนของ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาเพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์ความพรุนตัวจะแปรผกผันกับอุณหภูมิในการเผา เมื่อพิจารณาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิในการเผา 1473 K ค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ มีค่ามากที่สุด คือ $5.7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ และ $9.81 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ตามลำดับ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1473 K วัดที่อุณหภูมิ 873 K ค่าสภาพการนำความร้อนที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่ามากกว่าเผาที่อุณหภูมิ 1423 K และ 1333 K ค่า ZT มีค่าสูงสุด คือ 0.0134 โดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K โดยวัดที่อุณหภูมิ 873 K ดังนั้น พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ ดีลาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ คือที่ 1333 K

คำสำคัญ เทอร์โมอิเล็กทริกส์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ดีลาฟอสไซด์ CuAlO_2 อุณหภูมิที่เผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	OPTIMUM SINTERING TEMPERATURE FOR THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ MATERIAL
Student Name	RUNGNAPA THONGLAMUL
Student ID	56605095
Degree	Master of Science
Department	Physics
Year	2015
Thesis Advisor	Dr. Aparpon Sakulkalavek

Abstract

Sintering temperature is a key parameter that affects the thermoelectric properties through variations in microstructure such as phase, grain size, and porosity. In this study, a suitable temperature to synthesize desired good thermoelectric properties delafossite CuAlO_2 was investigated through the sintering of CuO , Al_2O_3 and Fe_2O_3 mixed powder at 1333, 1423 and 1473 K. Single phase CuAlO_2 was observed at the sintering temperature of 1333 K. At 1423 K, CuAlO_2 was detected with trace amounts of CuO and at 1473 K, CuAlO_2 , CuAl_2O_4 and CuO were found. The grain size of as-sintered $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ increased with the sintering temperature. The porosity was varied inversely with the sintering temperature of as-sintered $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$. Considering the thermoelectric properties, the Seebeck coefficient was at the highest at the sintering temperature of 1473 K. The electrical conductivity and power factor were found to reach the maximum of $5.7 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ and $9.81 \times 10^{-5} \text{m}^{-1}\text{K}^{-2}$, respectively, at the sintering temperature of at 1473 K and measured temperature of 873 K. The thermal conductivity at the sintering temperature 1473 K was more than the thermal conductivity at the sintering temperature of 1423 and 1433 K. The highest figure of merit of 0.0134 was observed at the sintering temperature of 1333 K and measured temperature of 873 K. Therefore, it can be concluded that the most suitable temperature for the optimum thermoelectric properties of delafossite of $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ is at 1333 K.

Keywords Thermoelectric, Thermoelectric materials, delafossite CuAlO_2 , sintering temperature.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์และช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้

ดร.อาภาภรณ์ สุกุลภาวะเวก ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ และถ่ายทอดวิชาความรู้ด้านต่างๆ ตั้งแต่วิธีการซื้ออุปกรณ์ในการทำวิจัยและวิธีการประสานงานในการไปใช้เครื่องมือวิเคราะห์ จนกระทั่งวิธีการแก้ปัญหาการจัดทำบทความวิชาการและรูปเล่มวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์

ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ผศ.ดร.สุปรีย์ พิณจสุนทร อาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือ versalab และคุณ ธนชัย พลเคน ที่คอยช่วยเหลือและให้คำปรึกษาในการใช้เครื่องมือดังกล่าว

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ วิทยาเขตนนทบุรี ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือ ZEM-3 โดยได้รับความคอยช่วยเหลือและให้คำปรึกษาในการใช้เครื่องมือดังกล่าว จากอาจารย์ แดงเดช แนนเกียง ซึ่งเป็นผู้ดูแลและควบคุมเครื่องมือดังกล่าว

ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำ แก่ไขข้อบกพร่องต่างๆ แนวทางในการปรับปรุง และแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ และให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์เตาเผา

ผศ.ดร.ปัญญา แชน้ำแก้ว อาจารย์ผู้ทรงคุณวุฒิจากสาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตศรีราชา ที่ให้คำแนะนำ และแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ

ดร.กวางปัญญา สุวรรณสุข ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำ และแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอดสุดท้ายนี้สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดา มารดา อาจารย์ที่เคารพและพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขอภัยมา ณ ที่นี้

รุ่งนภา ทองละมุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินงาน.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์.....	4
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect).....	4
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect).....	5
2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect).....	5
2.1.4 เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล (Thermoelectric Module).....	6
2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric properties).....	9
2.2.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ).....	9
2.3.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; S).....	15
2.3.3 ค่าสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity; k).....	19
2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric materials).....	22
2.4 โครงสร้าง CuAlO_2	24
2.5 ทบทวนวรรณกรรม	25
2.6 ทฤษฎีและหลักการเครื่องมือวัด	26
2.6.1 เครื่อง XRD (X-ray Diffraction).....	26
2.6.2 เครื่อง SEM (scanning Electron Microscop).....	30
2.6.3 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System).....	33
2.6.4 เครื่องมือวัดสภาพการนำความร้อน TC 7000	37
2.6.5 เครื่องวัดสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (Versalab)	40
2.6.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)	44
2.6.7 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
2.6.9 การวัดรูปทรงและการกระจายของรูปทรง.....	48
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....	50
3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย.....	50
3.1.1 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง.....	51
3.1.2 เครื่องอัดไฮโดรลิก.....	54
3.1.3 ครกบดสาร.....	54
3.1.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก (Sartorius - AZ Series).....	55
3.1.5 แบบพิมพ์รูปวงกลม.....	56
3.1.6 แบบพิมพ์รูปแท่ง.....	56
3.1.7 สารตั้งต้น.....	57
3.2 วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง.....	58
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....	60
4.1 ผลการวิเคราะห์ DSC/TGA ของสารผสม CuO, Al ₂ O ₃ และ Fe ₂ O ₃	60
4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของสารประกอบ CuAl _{0.90} Fe _{0.10} O ₂	61
4.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction).....	61
4.2.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS).....	68
4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อขนาดเกรนและความพรุนตัว.....	72
4.3 วิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAl _{0.90} Fe _{0.10} O ₂	78
4.3.1 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค.....	78
4.3.2 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า.....	81
4.3.3 เพาเวอร์แฟคเตอร์ (Power factor: PF).....	88
4.3.4 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำความร้อน.....	90
4.3.5 Dimensionless figure of merit.....	95
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	96
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	96
เอกสารอ้างอิง.....	67
ภาคผนวก.....	100
ประวัติผู้เขียน	

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	3
3.1 แสดงคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการวิจัย.....	57
4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	61
4.2 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K.....	64
4.3 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K.....	64
4.4 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K.....	64
4.5 แสดงอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] ของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K.....	70
4.6 เปรียบเทียบขนาดของเกรนของงานวิจัยต่างๆที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K.....	73
4.7 แสดงค่าการคำนวณความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	76
4.8 ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	78
4.9 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K.....	79
4.10 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K.....	82
4.11 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดพาหะอิสระ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า และพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะ.....	84
4.12 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 เผาที่อุณหภูมิ 1333 K.....	85
4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K.....	85
4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1423 K.....	85
4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K.....	85
4.16 แสดงค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K.....	88
4.17 แสดงค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K.....	90
4.18 แสดงค่า ZT ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K.....	94

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	ปรากฏการณ์ซีเบค..... 4
2.2	ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)..... 5
2.3	วงจรการแพร่ของความร้อน 6
2.4	โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล..... 6
2.5	โหมดผลิตกระแสไฟฟ้า..... 7
2.6	โหมดผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า 7
2.7	รถยนต์ประหยัดพลังงาน..... 8
2.8	การผลิตกระแสไฟฟ้าจากเตาหุงต้ม 8
2.9	ตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริกส์..... 9
2.10	แผนภูมิแถบพลังงานที่มีความแตกต่างของอุณหภูมิ..... 17
2.11	กระบวนการชนกันของโฟนอนแบบ (ก) ปกติ $K_1 + K_2 = K_3$ และ (ข) อูมคัลบ์ $K_1 + K_2 = K_3 + G$ 21
2.12	แสดงสมบัติต่างๆของวัสดุที่เป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ 22
2.13	ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิดต่างๆ..... 23
2.14	โครงสร้างดีลาฟอสไซด์ (Delafossite) 24
2.15	กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ X-ray (X-ray diffraction)..... 27
2.16	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 28
2.17	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แกน X คือมุม 2θ และแกน Y คือความเข้ม..... 29
2.18	ส่วนประกอบของเครื่อง SEM..... 30
2.19	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Secondary Electron Image (SEI).. 31
2.20	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Backscattered Electron Image (BEI)..... 32
2.21	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Transmission Electron Image (TEI)..... 32
2.22	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer 33
2.23	เครื่อง ZEM-3..... 34
2.24	แสดงลักษณะของสารตัวอย่างและวิธีใส่สารตัวอย่าง 35
2.25	ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค 35
2.26	ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน 36
2.27	การแบ่งแรงดันไฟฟ้า..... 36
2.28	ส่วนประกอบของเครื่องเลเซอร์แฟลช 38
2.29	(ก) หลักการเลเซอร์แฟลช (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับอุณหภูมิ 38
2.30	วงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์ 41
2.31	พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส 42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.32 เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ	44
2.33 แสดงลักษณะทั่วไปของ DSC curve.....	44
2.34 ส่วนประกอบเครื่องวิเคราะห์ DSC.....	45
2.35 แสดง DSC curves.....	46
2.36 ส่วนประกอบของเครื่อง TGA	47
2.37 แสดง Dynamic thermogravimetry.....	48
2.38 ลักษณะของ Mercury Pore seizer.....	49
3.1 เตาเผาเยื่อ Thermolyne รุ่น 47900	50
3.2 ปุ่มเปิด/ปิด เตาเผา และไฟแสดงผล	51
3.3 โปรแกรมควบคุมแบบ 2 ram & 2 dwell.....	52
3.4 แสดงตัวอย่างลักษณะแบบจำลองของโปรแกรม	52
3.5 จอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง.....	53
3.6 แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน...	53
3.7 เครื่องอัดไฮโดรลิกแกนเดียว	54
3.8 Alumina mortar.....	54
3.9 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series	55
3.10 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ.....	55
3.11 อุปกรณ์อัดรูปแท่ง.....	56
3.12 อุปกรณ์อัดรูปวงกลม	56
3.13 ผง Fe_2O_3	57
3.14 ผง CuO	57
3.15 ผง Al_2O_3	57
3.16 แผนผังการเตรียมสาร	58
4.1 DSC/TGA ของสารประกอบโครงสร้าง $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$	60
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ (a) 1333 K, (b) 1423 K และ (c) 1473 K.....	62
4.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ โดยเผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K.....	68
4.4 EDS ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K.....	68
4.5 EDS ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1423 K.....	69
4.6 EDS ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K.....	70
4.7 SEM ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K, (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K.....	72
4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ โดยเผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K.....	75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ขนาดของรูพรุนกับ ปริมาณพรอท ที่เข้าไปในรูพรุนและเปอร์เซ็นต์ของพรอทที่เข้าไปในรูพรุน.....	77
4.10 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	80
4.11 พลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	80
4.12 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	83
4.13 พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	83
4.14 ความหนาแน่นของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 และสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	86
4.15 สภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 และสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	87
4.16 ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	89
4.17 ค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	91
4.18 ค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนและอิเล็กตรอนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	91
4.19 ค่าความหนาแน่นของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	93
4.20 ค่า ZT ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผา ที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K.....	95

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันประเทศไทยใช้พลังงานไฟฟ้าจำนวนมากเพื่อประกอบกิจกรรมต่างๆ เช่น การสื่อสาร การคมนาคม การศึกษา เป็นต้น ซึ่งแหล่งพลังงานไฟฟ้าส่วนใหญ่ได้อาจมาจากการเผาไหม้น้ำมัน ปิโตรเลียม ถ่านหิน และหินน้ำมัน [1] โดยแหล่งพลังงานดังกล่าวเป็นแหล่งพลังงานที่สิ้นเปลือง เมื่อนำมาใช้แล้วจะหมดสิ้นไป ต้องใช้เวลานานปีจึงจะสามารถเกิดขึ้นได้อีก และยังเป็นแหล่งพลังงานที่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย พลังงานทางเลือกเป็นพลังงานที่สามารถนำมาผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ เช่น พลังงานน้ำ พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานความร้อน เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่สะอาดใช้แล้วไม่มีวันหมด ไม่กระทบต่อสิ่งแวดล้อม และนำมาใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิง

พลังงานความร้อนเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่พบได้ง่ายทั้งในบ้านเรือนและในโรงงานอุตสาหกรรม นักวิจัยจึงได้ตระหนักถึงการนำพลังงานความร้อนมาใช้ให้เกิดประโยชน์ โดยใช้เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเป็นตัวเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเกิดจากสารกึ่งตัวนำชนิดพีและชนิดเอ็นมาเชื่อมต่อกันเป็นคู่ๆ โดยมีแผ่นเซรามิกประกบทั้งสองด้าน เพื่อที่จะให้ความร้อนอีกด้านหนึ่งและอีกด้านหนึ่งเป็นความเย็น และเมื่อนำเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลต่อเข้ากับความต้านทานภายนอก จะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ถูกกำหนดด้วยค่า ZT (Dimensionless figure of merit) ซึ่งหาได้จากสมการที่ (1)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (1)$$

โดยที่ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ($\mu V / K$)

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical resistivity) ($\Omega^{-1} m^{-1}$)

K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) (W/mK)

T คือ อุณหภูมิ (Temperature) (K)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น Bi_2Te_3 , $PbTe$, SiC , $Si-Ge$ เป็นต้น โดยวัสดุเหล่านี้มีข้อดีคือ ที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริคสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย นอกจากนี้สารตั้งต้นยังมีราคาแพง [2] $CuAlO_2$ เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นดีลาฟอสไซด์ สามารถนำมาใช้

ประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิสูงได้ดี โดยไม่ก่อให้เกิดเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยาก และมีความเสถียรในการนำมาใช้งาน [3] ในการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ CuAlO_2 นั้น สามารถทำได้โดยการเจือ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ในปริมาณ 10% โดยอะตอม ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ [4] แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะทำให้ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุด เป็น $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าการสังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 โดยเผาที่อุณหภูมิ 1473 K สารประกอบที่ได้จะเกิดโครงสร้างหลักเป็นดีลาฟอสไซด์ และ เกิดโครงสร้าง CuO กระจายอยู่เล็กน้อย โดยที่ CuO จะมีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า [5] จึงอาจทำลายสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ CuAlO_2 โดยโครงสร้าง CuO จะเกิดจากการสังเคราะห์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิสูง [6]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้เผาต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K
2. วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่าง ด้วย Differential scanning calorimeter (DSC) และ Thermogravimetric Analysis (TGA)
3. วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD (X-ray Diffractometer)
4. วิเคราะห์ขนาดของเกรนและองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)
5. วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อน ด้วยเทคนิค laser flash (TC 9000)
6. วิเคราะห์ความพรุนและความหนาแน่นของชิ้นงาน ด้วยหลักการ Mercury intrusion
7. วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ด้วยเครื่องมือ ZEM-3
8. วิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์
2. สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง
4. ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้า
5. ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน
6. สรุปผลงานวิจัยและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์

ตารางที่ 1.1 แสดงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ขั้นตอน	ระยะปีที่ 1											
	ม.ค	ก.พ	มี.ค	เม.ย	พ.ค	มิ.ย	ก.ค	ส.ค	ก.ย	ต.ค	พ.ย	ธ.ค
1												
2												
ขั้นตอน	ระยะปีที่ 2											
	ม.ค	ก.พ	มี.ค	เม.ย	พ.ค	มิ.ย	ก.ค	ส.ค	ก.ย	ต.ค	พ.ย	ธ.ค
3												
4												
5, 6												
ขั้นตอน	ระยะปีที่ 3											
6												

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้มีองค์ความรู้ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เพื่อที่จะสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
2. ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

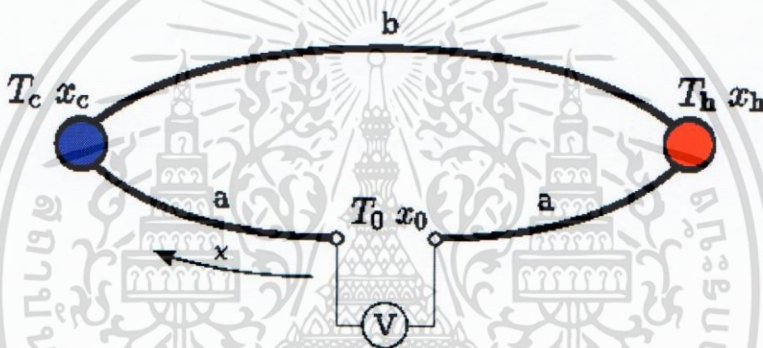
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 2 กล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ คุณสมบัติและประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง สุดท้ายจะอธิบายถึงหลักการเครื่องมือที่ใช้ในการวัด โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ. 1821 Thomas Johann Seebeck นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันค้นพบว่า เมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิบริเวณรอยต่อของตัวนำสองชนิดจะเกิดแรงดันและเกิดกระแสไฟฟ้าไหลขึ้นภายในตัวนำ จากปรากฏการณ์ดังกล่าวจึงเรียกว่า ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)



รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค [25]

จากรูปที่ 2.1 เส้นลวดโลหะสองชนิด คือ ชนิด a และชนิด b ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อ Xc ซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำ (T_c) และจุด X_h ซึ่งเป็นอุณหภูมิสูง (T_h) พาหะ (Carrier) ในตัวนำมีทิศทางการแพร่ (diffusion) ไปในทิศทางเดียวกับการถ่ายเทอุณหภูมิ (Temperature Gradient) ตามทิศทาง x ที่บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูงจึงทำให้เกิดการแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่า เพื่อลดพลังงานลง ทำให้พาหะอยู่ในสภาวะสมดุล เนื่องจากลวดตัวนำทั้งสองเป็นโลหะต่างชนิดกันจึงมีค่าสัมประสิทธิ์การเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิ (S) ไม่เท่ากัน และทำให้เกิดแรงดันคร่อมจุดเชื่อมต่อทั้งสองซึ่งแสดงได้ดังสมการที่ (2.1)

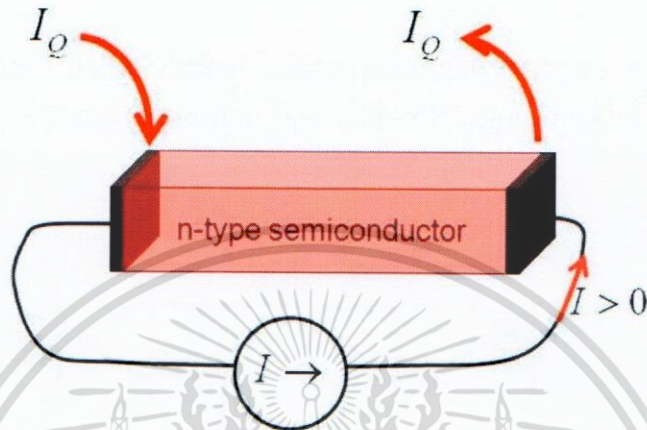
$$V = S(T_H - T_C) \quad (2.1)$$

- เมื่อ
- V คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)
 - S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (V/K)
 - T_H คือ อุณหภูมิด้านร้อน (K)
 - T_C คือ อุณหภูมิด้านเย็น (K)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) เป็นปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อนซึ่งตรงกันข้ามกับปรากฏการณ์ซีเบค โดยปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เกิดจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงให้กับตัวนำ ดังรูปที่ 2.2 ทำให้บริเวณรอยต่อของตัวนำมีการคายความร้อนหรือดูดความร้อน ซึ่งอัตราการดูดหรือการคายความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับกระแสไฟฟ้า ซึ่งสามารถแสดงได้จากความสัมพันธ์ของสมการที่ (2.2)



รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) [26]

$$Q = \pi I \quad (2.2)$$

- เมื่อ Q คือ อัตราความร้อนหน่วย (W)
 π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ของเพลทีเยอร์
 I คือ ค่ากระแสไฟฟ้าหน่วย (A)

2.1.3 ปรากฏการณ์ทอมสัน

ในปี 1954 วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson) หรือ ลอร์ด เคลวิน (Lord Kelvin) นักฟิสิกส์ชาวสก็อตกล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำไฟฟ้าสองจุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางความร้อนขึ้น อยู่กับการไหลของกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปจุดร้อนหรือจากจุดร้อนไปจุดเย็น ” ปรากฏการณ์ทอมสันเกี่ยวข้องกับอัตราการแพร่ของความร้อนแบบกลับได้ ซึ่งแสดงได้จากความสัมพันธ์ที่ (2.3)

$$\Delta Q = Q_h - Q_c \quad (2.3)$$

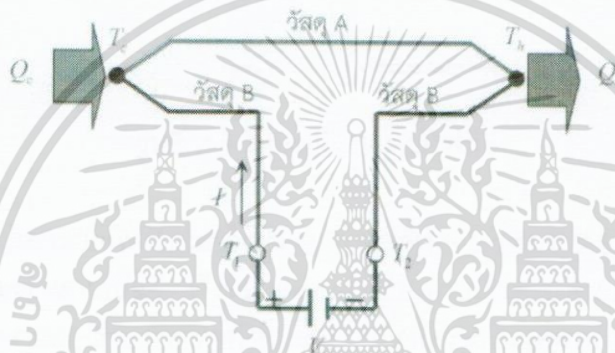
- เมื่อ Q_h คือ ความร้อนที่จุดอุณหภูมิสูง
 Q_c คือ ความร้อนที่จุดอุณหภูมิต่ำ

ซึ่งอัตราการแพร่ของความร้อนแบบกลับจะเกิดขึ้นมาเนื่องจากการผ่านของกระแสไฟฟ้าตาม
 ตัวนำเดี่ยวอันหนึ่งเมื่อมีอุณหภูมิเกรเดียนต์ ซึ่งแสดงได้จากความสัมพันธ์ที่ (2.4)

$$\Delta T = T_h - T_c \tag{2.4}$$

เมื่อ T_c คือ อุณหภูมิด้านเย็น
 T_h คือ อุณหภูมิด้านร้อน

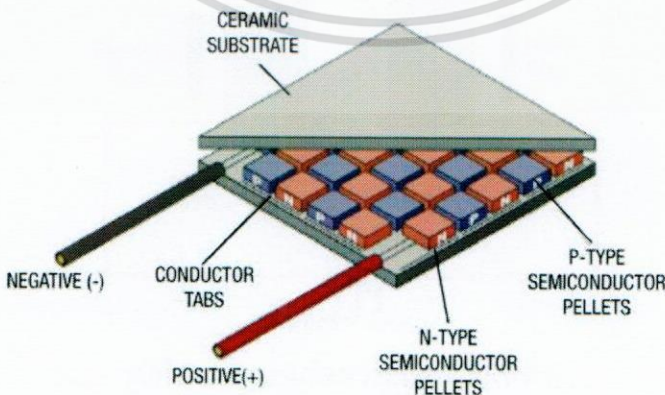
ดังรูปที่ 2.3 แหล่งกำเนิดแรงดันไฟฟ้าทำให้เกิดการแพร่ของความร้อนจากจุด Q_c ไปยังจุด
 Q_h ทำให้อุณหภูมิที่จุด Q_c ลดลงมีค่าลดลงเท่ากับจุด T_c และทำให้อุณหภูมิที่จุด Q_h มีค่าเพิ่มขึ้น
 เท่ากับจุด T_h



รูปที่ 2.3 วงจรการแพร่ของความร้อน [27]

2.1.4 เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล

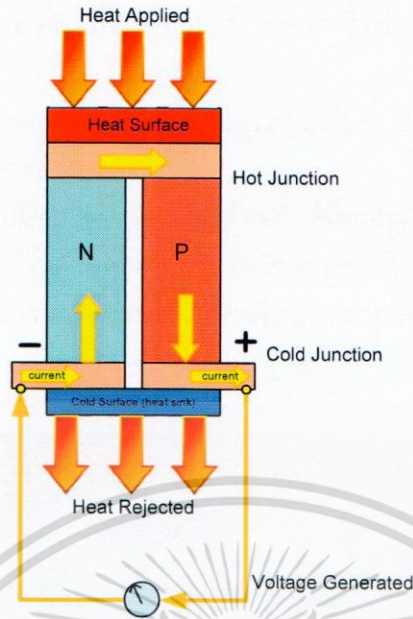
เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเกิดจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิด P ซึ่งมีพาหะข้างมากเป็นโฮล
 และชนิด N ที่มีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน มาเรียงต่อกันแบบอนุกรม ชั้นนอกจะหุ้มด้วยเซรามิก
 และมีโลหะนำไฟฟ้าเป็นจุดเชื่อม (interconnect) ระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดแสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [28]

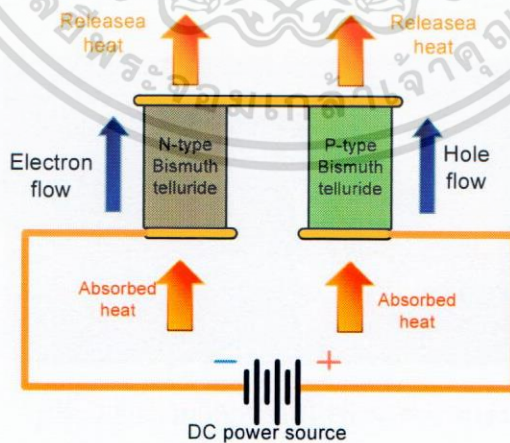
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลักษณะการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 โหมด ดังนี้



รูปที่ 2.5 โหมดผลิตกระแสไฟฟ้า

1. โหมดการผลิตกระแสไฟฟ้า โดยใช้ปรากฏการณ์ซีเบค จากรูปที่ 2.5 โดยให้ความต่างของอุณหภูมิบนแผ่นเซรามิกด้านบนเป็นด้านร้อนและด้านล่างเป็นด้านเย็น ในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นซึ่งมีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน (Electron) หรือประจุลบ เมื่อมีความร้อนที่ผิวด้านบนมากกว่าด้านล่าง การไหลของความร้อนจะทำให้เกิดการไหลของพาหะข้างมาก อิเล็กตรอนจะไหลจากผิวด้านบนไปสู่ด้านล่าง ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดพี มีพาหะข้างมากเป็นโฮล (Hole) หรือประจุบวก เมื่อมีความร้อนที่ผิวด้านบนมากกว่าด้านล่าง โฮลก็จะไหลจากผิวด้านบนไปด้านล่างเช่นเดียวกัน ดังนั้นทิศทางของกระแสไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลจึงไหลตามกันไปในตัวเดียวกัน



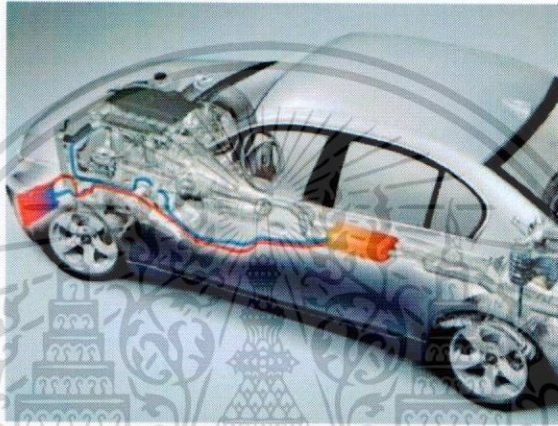
รูปที่ 2.6 โหมดผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า

2. โหมดการผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า ใช้ปรากฏการณ์เพลเทียร์ จากรูปที่ 2.6 เมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล โดยขั้วลบต่อเข้ากับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ส่วนขั้วบวกเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อเข้ากับสารกึ่งตัวนำชนิดพี ทำให้สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและสารกึ่งตัวนำชนิดพีเกิดการเคลื่อนที่ของพาหะจากด้านล่างไปด้านบนจึงทำให้ด้านบนเกิดความร้อนและด้านล่างเกิดความเย็น และเมื่อเปลี่ยนขั้วการจ่ายกระแสไฟฟ้าจะทำให้พาหะเคลื่อนที่ลงมาด้านล่าง จึงทำให้ด้านล่างเกิดความร้อนและด้านบนเกิดความเย็น

จากลักษณะการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลทั้ง 2 โหมด จึงมีการนำเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลมาประยุกต์ใช้งานหลายด้าน เช่น

รถยนต์ประหยัดพลังงานโดยติดตั้งเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ท่อไอเสียรถยนต์ ด้านที่อยู่ติดกับท่อไอเสียจะเป็นด้านที่มีอุณหภูมิสูง ส่วนด้านที่อยู่ในอากาศด้านนอกรถก็จะเป็นด้านที่อุณหภูมิต่ำ ความต่างระหว่างอุณหภูมิสองจุดนี้สามารถผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อนำไปช่วยขับเคลื่อนของรถยนต์ได้ ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 รถยนต์ประหยัดพลังงาน [29]

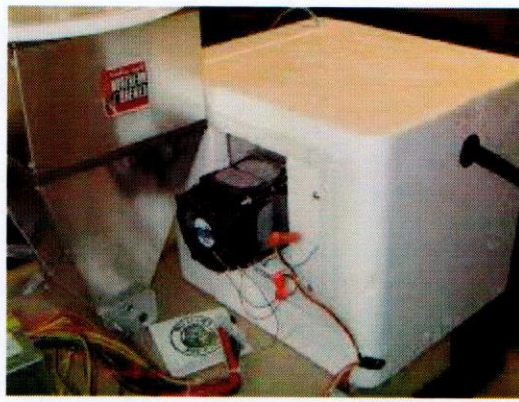
ผลิตไฟฟ้าจากแหล่งความร้อนจากเตาหุงต้ม โดยนำเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาติดกับแหล่งความร้อนที่เหลื้ทิ้งจากเตาหุงต้ม และอีกด้านจะติดตั้งอุปกรณ์เพื่อระบายความร้อน เพื่อทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิ ที่สามารถนำมาผลิตกระแสไฟฟ้าออกมาใช้งานได้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การผลิตกระแสไฟฟ้าจากเตาหุงต้ม [29]

ผลิตตู้เย็น โดยการใช้โหมดผลิตความเย็นด้วยกระแสไฟฟ้า นำเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลมาต่อกับกระแสไฟฟ้า จะทำให้ผลต่างของอุณหภูมิ นั่นคือ อีกด้านร้อนและอีกด้านเย็น ซึ่งได้นำด้านเย็นมาทำเป็นตู้เย็นซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 ตู้เย็นเทอร์โมอิเล็กทริกส์ [30]

แต่อย่างไรก็ตามวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นำมาใช้งานในปัจจุบัน ยังมีต้นทุนในการผลิตและการใช้งานที่มีขีดจำกัด ดังนั้นจึงเป็นที่มาในการสรรหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีต้นทุนในการผลิตต่ำและมีประสิทธิภาพในการใช้งานที่ดีขึ้น ซึ่งประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์จะขึ้นอยู่กับ 3 ปัจจัย คือ สภาพการนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำความร้อน ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อต่อไป

2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.2.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)[7]

สมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration) และค่าสภาพคล่องตัวของพาหะอิสระ (Mobility) ดังสมการที่ (2.5)

$$\sigma = nq\mu \quad (2.5)$$

โดยที่ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า
 n คือ ความหนาแน่นของพาหะ
 q คือ ชนิดของพาหะ
 μ คือ สภาพคล่องของพาหะ

ค่าความหนาแน่นของพาหะนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของช่องว่างของแถบพลังงาน ความหนาแน่นของอะตอมของสารเจือ และอุณหภูมิ ส่วนสภาพคล่องตัวของพาหะอิสระเกิดจากการชนกันของอะตอมหรือการกระเจิง ซึ่งมีอยู่ 2 ปัจจัยหลัก คือ การชนกันระหว่างอะตอมกับแลตทิซและการชนกันระหว่างสารเจือที่เติมเข้าไป

2.2.1.1 ความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำอินทรินซิก (Intrinsic concentration)

การวิเคราะห์หาค่าของระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำ เริ่มจากสมการความเป็นกลางของประจุไฟฟ้าซึ่งอาศัยหลักการที่ว่า วัสดุจะรักษาสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้า นั่นคือ ประจุลบทั้งหมดจะเท่ากับประจุบวกทั้งหมดที่เกิดขึ้นภายในสารกึ่งตัวนำ ในสารกึ่งตัวนำไม่ได้มีโฮล หรืออิเล็กตรอนเท่านั้นที่มีประจุไฟฟ้า อะตอมของสารเจือผู้ให้และอะตอมของสารเจือผู้รับที่ถูกไอออนไนซ์กลายเป็นไอออนก็มีประจุไฟฟ้าด้วยเช่นกัน โดยไอออนอะตอมของผู้ให้เป็นไอออนบวก (N_D^+) จึงมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประจุไฟฟ้าบวก (+q) และไอออนของอะตอมผู้รับเป็นไอออนลบ (N_A^-) จึงมีประจุไฟฟ้าลบ (-q) สมการความเป็นกลางของประจุสามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.6)

$$p_0 + N_D^+ = n_0 + N_A^- \quad (2.6)$$

โดยที่ (N_D^+) คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้ที่ไอออนซ์เป็นไอออนบวก
 (N_A^-) คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับที่ไอออนซ์เป็นไอออนลบ
 n_0 และ p_0 คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าซึ่งมีประจุเป็นลบ และโฮลในแถบวาเลนซ์ที่มีประจุเป็นบวก ในสภาวะสมดุลความร้อนตามลำดับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเขียนได้จากสมการที่ (2.7)

$$n = n_0 = N_c \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right) \quad (2.7)$$

โดยที่ E_F คือ ระดับพลังงานเฟอร์มิ
 E_C คือ สถานะพลังงานขอบล่างสุดของแถบนำ
 N_C คือ ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของแถบนำ
 K คือ ค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ $= 2\left(\frac{2k\pi}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4}$
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์มีหน่วยเป็น K
 n_i คือ ความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำสารอินทรีนซิค
 N_V คือ ความหนาแน่นของอะตอมที่แถววาเลนซ์

หรือ
$$n_0 = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right) \quad (2.8)$$

และค่าความหนาแน่นของโฮล
$$p = p_0 = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right) \quad (2.9)$$

หรือ
$$p_0 = n_i \cdot \exp\left(\frac{E_i - E_F}{KT}\right) \quad (2.10)$$

สำหรับค่าความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับที่ไอออนซ์เป็นไอออนลบ (N_A^-) หาได้จากผลคูณของความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับทั้งหมดที่มีในสารกึ่งตัวนำ (N_A) กับความหนาแน่นของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานผู้รับ (E_A) ดังนั้นที่อุณหภูมิ T ใดๆ จะได้ว่า

$$N_A^- = N_A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{KT}\right)} \quad (2.11)$$

ในทำนองเดียวกัน ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้ที่ถูกไอออนซ์เป็นไอออนบวก (N_D^+) หาได้จากผลคูณของความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้ทั้งหมดที่มีในสารกึ่งตัวนำ (N_D) กับค่าความหนาแน่นของโอกาสที่จะไม่พบอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานผู้รับ (E_D) ดังนั้นที่อุณหภูมิ T ใดๆ จะได้ว่า

$$N_D^+ = N_D \cdot \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{KT}\right)} \right] = \frac{N_D}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right)} \quad (2.12)$$

โดยการแทนค่า n_0 , p_0 , N_A^- และ N_D^+ ลงในสมการที่ (2.6) จะทำให้ได้สมการ (2.13)

$$N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right) + \frac{N_D}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right)} = N_C \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right) + N_A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{KT}\right)} \quad (2.13)$$

จากสมการที่(2.13) ถ้าพิจารณาระดับพลังงานวาเลนซ์ E_V มีค่าเท่ากับ 0 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นระดับนำไฟฟ้า E_C ก็คือ ขนาดของช่องว่างพลังงาน E_g นั่นเอง สมการที่ (2.13) เขียนใหม่เป็น

$$N_V \cdot \exp\left(\frac{-E_F}{KT}\right) + \frac{N_D}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right)} = N_C \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_g}{KT}\right) + N_A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{KT}\right)} \quad (2.14)$$

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ (2.14) จะทำให้คำนวณ ค่าของระดับเฟอร์มิ E_F ได้ จากนั้นเมื่อนำค่าเฟอร์มิไปแทนลงในสมการที่ผ่านมา จะทำให้สามารถหาค่า n_0 , p_0 , N_A^- และ N_D^+ ได้ตามลำดับ ดังนั้นสมการความเป็นกลางของประจุไฟฟ้าสามารถเขียนได้เป็น

$$p_0 + N_D = n_0 + N_A \quad (2.15)$$

หรือ

$$p_0^- + n_0 = N_D + N_A \quad (2.16)$$

เพื่อการวิเคราะห์ง่ายขั้นเราจะแบ่งการพิจารณาเงื่อนไขเป็นการเฉพาะในแต่ละกรณี ซึ่งจะทำให้ได้คำตอบที่ง่ายและชัดเจน

กรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น $N_D = 0$

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะส่วนมาก หาได้จากสมการที่ (2.17)

$$n_0 = \frac{N_D}{2} + \left[\left(\frac{N_D}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

หรือ $n_0 \approx N_D$ เมื่อ $N_D \gg n_i$

กรณีสารกึ่งตัวนำชนิดพี $N_D = 0$

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะส่วนมาก หาได้จากสมการที่ (2.18)

$$p_0 = \frac{N_A}{2} + \left[\left(\frac{N_A}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

หรือ $p_0 \approx N_A$ เมื่อ $N_A \gg n_i$

กรณีที่ $N_D > N_A$ เรียกว่า สารที่ถูกขดเซยอินทรินซิคชนิดเอ็น

ความหนาแน่นของพาหะส่วนมากเป็นอิเล็กตรอน หาได้จากสมการที่ (2.19)

$$n_0 = \left(\frac{N_D - N_A}{2} \right) + \left[\left(\frac{N_D - N_A}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

หรือ $n_0 \approx N_D - N_A$ เมื่อ $(N_D - N_A) \gg n_i$

กรณีที่ $N_A > N_D$ เรียกว่า สารที่ถูกขดเซยอินทรินซิคชนิดพี

ความหนาแน่นพาหะส่วนมากเป็นโฮล หาได้จากสมการที่ (2.20)

$$n_0 = \left(\frac{N_A - N_D}{2} \right) + \left[\left(\frac{N_A - N_D}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.20)$$

หรือ $n_0 \approx N_A - N_D$ เมื่อ $(N_A - N_D) \gg n_i$

2.2.1.2 สภาพคล่องหรือโมบิลิตี้ (Mobility)

จากที่ได้กล่าวข้างต้นแล้วว่า ค่าสภาพคล่องของพาหะจะขึ้นอยู่กับ การชนและการกระเจิงของพาหะ จึงนิยามการดริฟท์ ว่า การเคลื่อนที่ของพาหะเนื่องจากได้รับแรงจากสนามไฟฟ้า เช่น อิเล็กตรอนซึ่งมีประจุไฟฟ้าลบ เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าจะเกิดมีแรงกระทำต่ออิเล็กตรอน คือ $F = -q\mathcal{E}$ แรงนี้จะกระทำต่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร่ง (a) ไปในทิศทางตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า และสำหรับ โฮลมีประจุไฟฟ้าเป็นบวก แรงที่เกิดจากสนามไฟฟ้าคือ $F = +q\mathcal{E}$ จะทำให้โฮลเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ความเร็วที่เกิดขึ้นจะเรียกว่าเป็นความเร็วดริฟท์ (Drift velocity: v_D)

การเคลื่อนที่ของพาหะในสารของแข็งโดยที่สารของแข็งจะประกอบไปด้วยอะตอมและแลกทิสจำนวนมาก ดังนั้นจึงเกิดปรากฏการณ์ การชนกันระหว่างพาหะเช่น อิเล็กตรอน หรือ โฮล กับอะตอม และเมื่อพิจารณาสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งซึ่งถูกให้สนามไฟฟ้าคงที่ \mathcal{E} ที่อุณหภูมิสูงกว่า 0 K อิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำ จะอยู่ในอิทธิพลของทั้งพลังงานความร้อนและจากสนามไฟฟ้า ในกรณีนี้ ความเร็วสุทธิเกิดขึ้นในทิศทางของแรงจากสนามไฟฟ้า ซึ่งแรงจากสนามไฟฟ้าจะทำให้ให้อิเล็กตรอนมีความเร่ง a หรือ ความเร็วจะเพิ่มขึ้นกับเวลา แต่เนื่องจากการชนกันกับแลกทิส จึงทำให้ความเร็วของอิเล็กตรอนลดลงมีค่าเป็นศูนย์ หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าอีกครั้งหนึ่ง ความเร็วก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งมีการชนกันอีกครั้งหนึ่งความเร็วก็จะลดลงเป็นศูนย์อีกครั้ง ซ้ำไปเช่นนี้เรื่อยๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าการกระเจิง จะเห็นว่าผลของการชน จึงทำให้ความเร็วของอิเล็กตรอนถูกจำกัด และมีค่าเฉลี่ยค่าหนึ่ง เรียกว่า ความเร็วดริฟท์ถ้าสมมติว่าเวลาริแลกซ์ (Relaxation time: τ_r) ไม่ขึ้นกับขนาดความเข้มของสนามไฟฟ้าจะทำให้ได้ว่าความเร็วดริฟท์ของอิเล็กตรอนแปรเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามไฟฟ้าหรือ

$$v \propto -\mathcal{E}_x \quad (2.21)$$

ดังนั้น ความเร็วของอิเล็กตรอนสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าโดย

$$v = -\mu_n \cdot \mathcal{E}_x \quad (2.22)$$

ซึ่งเครื่องหมายลบ แสดงความเร็วที่มีทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า และ μ_n คือค่าคงที่ค่าหนึ่งถูกเรียกว่า “สภาพคล่อง” หรือ โมบิลิตี้ (Mobility) จากสมการที่ (2.22) อาจเขียนใหม่ได้เป็น

$$\mu_n = \frac{v}{\mathcal{E}} \quad (2.23)$$

ดังนั้นอาจนิยาม สภาพคล่องของพาหะได้ว่า หมายถึง ความเร็วของพาหะต่อหนึ่งหน่วยสนามไฟฟ้านั้นเอง แอลสะถูกพิจารณาว่าเป็นค่าคงที่ ในกรณีที่สนามไฟฟ้ามีค่าสูงๆ การเพิ่มขึ้นของความเร็วของพาหะจะชะลอตัวลงซึ่งแสดงว่าในช่วงที่มีความเข้มสนามไฟฟ้าสูงๆ สภาพคล่องจะมีค่าไม่คงที่แต่จะลดลงขณะที่สนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้ อาจอธิบายได้ว่าเนื่องจากที่สนามไฟฟ้าสูงๆจะทำให้เกิดมีการชนกันมากขึ้น สภาพคล่องของพาหะจึงมีค่าลดลงความเร็วดริฟท์ในสภาวะคงตัวจะแสดงได้ในสมการที่ (2.24)

$$v_D \approx -\frac{q\tau_c \cdot \mathcal{E}_x}{m_n^*} \quad (2.24)$$

อิเล็กตรอนที่อยู่ในสภาวะคงตัวจะมีความเร็วドリฟต์ดังสมการที่ (2.24) เมื่อเทียบกับสมการที่ (2.22) จะได้ว่า

$$\text{สภาพคล่องของอิเล็กตรอน} \quad \mu_n = \frac{q\tau_r}{m_n^*} \quad (2.25)$$

$$\text{และในกรณีของโฮล} \quad v = \mu_p \cdot \mathcal{E}_x \quad (2.26)$$

ดังนั้น

$$\text{สภาพคล่องของโฮล} \quad \mu_p = \frac{q\tau_r}{m_p^*} \quad (2.27)$$

จากสมการที่ (2.25) และ (2.27) จะเห็นว่าสภาพคล่องของพาหะแปรผกผันกับค่ามวลยังผลของพาหะ ซึ่งในการกึ่งตัวนำแต่ละชนิดมวลยังผลจะมีค่าแตกต่างกัน ดังนั้น สภาพคล่องของพาหะในสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีค่าไม่เท่ากัน เช่น กรณีของซิลิคอน กับ แกลเลียมอาร์เซไนด์ มวลยังผลของอิเล็กตรอนในซิลิคอนมีค่ามากกว่ามวลยังผลของอิเล็กตรอนในแกลเลียมอาร์เซไนด์ ดังนั้นจึงมีผลทำให้สภาพคล่องของอิเล็กตรอนในซิลิคอนมีค่าน้อยกว่าในแกลเลียมอาร์เซไนด์ เกือบ 5 เท่า เป็นต้น นอกจากนี้แล้วค่าสภาพคล่องของพาหะจะแปรโดยตรงกับค่าเวลารีแลกซ์ τ_r และเนื่องจากเวลารีแลกซ์ขึ้นอยู่กับทั้งอุณหภูมิและความเข้มข้นของอะตอมสารเจือ ดังนั้นสภาพคล่องจึงเกี่ยวข้องและขึ้นอยู่กับปัจจัยทั้งสองนี้ด้วยเช่นกัน

จากสมการที่ (2.27) จะเห็นว่าสภาพคล่องแปรโดยตรงกับเวลารีแลกซ์ หรือ $\mu \propto \tau_r$ ซึ่ง τ_r เป็นเวลารีแลกซ์ หรือเวลาเฉลี่ยระหว่างการชนกันของพาหะกับอะตอมในผลึกสารของแข็งในแต่ละครั้ง ซึ่งอะตอมใดๆ ในผลึกสารของแข็งในที่นี้อาจหมายถึงอะตอมของสารนั่นเอง ซึ่งนิยม เรียกว่า “แลตทิซ(Lattice)” หรืออาจเป็นอะตอมสารเจือ (Impurity atom) ถูกเติมเข้าไปก็ได้ ดังนั้น จะได้ว่าใน 1 วินาที จะมีการชนกันรวมทั้งหมด $1/\tau_r$ ครั้ง และถ้าให้

τ_L คือ เวลารีแลกซ์ เนื่องจากการชนของพาหะกับแลตทิซ

τ_i คือ เวลารีแลกซ์ เนื่องจากการชนของพาหะกับอะตอมสารเจือ

จะได้ว่าใน 1 วินาทีจะมีการชนกันของพาหะกับแลตทิซ $1/\tau_L$ ครั้ง และมีการชนกันของพาหะกับอะตอมสารเจือ $1/\tau_i$

ดังนั้น การชนกันทั้งหมด = การชนกับแลตทิซ + การชนกับอะตอมสารเจือ

$$\text{หรือ} \quad \frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i} \quad (2.28)$$

แต่เนื่องจากสภาพคล่องแปรโดยตรงกับเวลารีแลกซ์ ดังสมการที่ (2.28) สามารถเขียนในรูปของสภาพคล่องได้ดังสมการที่ (2.29)

$$\frac{1}{\mu_T} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_i} \quad (2.29)$$

โดยที่ μ_T คือ สภาพคล่องโดยรวมของพาหะ
 μ_L คือ สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับแลตทิส
 และ μ_i คือ สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับอะตอมสารเจือ

μ_L สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับแลตทิสอุณหภูมิ หรือ แลตทิส ที่อุณหภูมิสูง พลังงานความร้อนมีค่ามากทำให้อะตอมเกิดการสั่นมาก (Thermal vibration) โครงสร้างของแลตทิสจึงอยู่ในสภาวะไม่นิ่ง กรณีนี้โอกาสที่จะเกิดการชน จึงมีสูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ ซึ่งการสั่นของอะตอม เกิดขึ้นเล็กน้อย การชนกันเนื่องจากสาเหตุดังกล่าวนี้ถูกเรียกว่า “การกระเจิงเนื่องจากแลตทิส” (Lattice scattering) หรือ “การกระเจิงเนื่องจากความร้อน” (Thermal scattering) ในทางอุดมคติที่ 0 K อะตอมจะไม่มีสั่นเลย โครงสร้างของแลตทิสจะอยู่ในสภาวะนิ่ง หรือมีลักษณะเป็น Stationary Lattice ดังนั้นการชนกันจะไม่เกิดขึ้นเลย

μ_i สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับอะตอมสารเจือ อะตอมสารเจือที่ถูกเติมลงไปในการกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดการรบกวนสนามศักย์เดิมของแลตทิส ดังนั้นในบริเวณอะตอมสารเจือสนามศักย์ของแลตทิสจึงมีค่าไม่สม่ำเสมอ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านจะทำให้มีการหักเหเกิดขึ้น ซึ่งเป็นผลทำให้มีโอกาสชนกันได้ง่ายยิ่งขึ้น อะตอมสารเจือมีจำนวนมากโอกาสการชนก็จะสูง โดยเฉพาะกรณีอุณหภูมิต่ำซึ่งการชนกันเนื่องจากความร้อนหรือ Thermal (หรือ Lattice) Scattering มีโอกาสเกิดขึ้นน้อยมากการชนกันที่เกิดขึ้นกรณีนี้ มักเนื่องจากการชนกันกับกับอะตอมสารเจือ ซึ่งการชนกรณีนี้ถูกเรียกว่า “การชนเนื่องจากสารเจือ” (impurity scattering)

2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) [8][9]

แรงดันไฟฟ้า Seebeck (V_s) มีค่าเท่ากับความแตกต่างของระดับพลังงานเฟอร์มิ ϵ_F ที่ปลายทั้งสองของสารกึ่งตัวนำ แต่เนื่องจาก ϵ_F ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เพราะฉะนั้นความลาดของเส้นของระดับเฟอร์มิจึงไม่จำเป็นต้องเท่ากับความลาดของแถบพลังงานจากรูปที่ 2.10 V_s มีค่าเท่ากับ $V_s =$ พลังงานการเปลี่ยนตำแหน่งของขอบแถบนำไฟฟ้า (V) + การเปลี่ยนแปลงตำแหน่งระดับของเฟอร์มิเมื่อเทียบกับขอบ ϵ_F

$$V_s = V + \frac{\Delta(\epsilon_F - \epsilon_c)}{e}$$

$$V_s = V + \frac{d}{dT} \left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_c}{e} \right) \Delta T \quad (2.30)$$

ในสภาพสมดุล เนื่องจากกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่กระจายจะต้องสมดุลกับ
กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากความต่างศักย์ V ดังนั้นจะได้สมการที่ (2.31)

$$D_n(-e)\frac{dn(x)}{dx} = n(x)(-e)\mu_e\left(-\frac{dV}{dx}\right) \quad (2.31)$$

โดยที่ $n(x)$ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ตำแหน่ง x
 D_n คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของอิเล็กตรอน
 μ_e คือ ความคล่องตัวของอิเล็กตรอน

เพื่อง่ายต่อการคำนวณ สมมติให้ความลาดของอุณหภูมิและสนามไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำนั้นมีค่าสม่ำเสมอตลอด ดังนั้น

$$dT/dx = \Delta T/L, dV/dx = V/L$$

โดยที่ L คือความยาวของสารกึ่งตัวนำ

จะใช้สมการความสัมพันธ์ของอินส์ไตน์ $D_n = k_B T \mu_e / e$ และให้ $dn/dx = dn/dT \cdot dT/dx$ ดังนั้น

$$V = \frac{k_B T \Delta T}{en} \frac{dn}{dT} \quad (2.32)$$

ค่า n มีค่า

$$n = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_{BT}}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{k_B T} \right) \quad (2.33)$$

เพื่อคำนวณหาค่า $(1/n)dn/dT = d \ln n / dT$ แล้วแทนค่าลงในสมการที่ (2.32) จะได้ว่า

$$V = - \left\{ \frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{eT} + \frac{3 k_B}{2 e} - \frac{d}{dT} \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{e} \right) \right\} \Delta T \quad (2.34)$$

ดังนั้นจากสมการที่ (2.31) และ (2.34) สัมประสิทธิ์ Seebeck (S) คือ

$$S = - \left(\frac{\epsilon_c - \epsilon_F}{eT} + \frac{3 k_B}{2 e} \right) (V/K) \quad (2.35)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$S \approx \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.37)$$

โดยที่ $c_e = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) N(E)$

N คือ ความหนาแน่นของพาหะ

C_e คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

K_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

$N(E)$ คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

จากสมการที่ (2.37) ในเทอมที่ 1 สามารถอธิบายได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ คือ เมื่อความหนาแน่นของพาหะมากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าน้อย และจากเทอมที่ 2 สามารถอธิบายได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิมากจึงส่งผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก

นอกจากนี้สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าและพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระได้จากค่าสภาพการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [10][11] โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้พาหะเคลื่อนที่และพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระ ซึ่งแสดงดังสมการที่ (2.38)

$$E_\sigma = E_\mu + E_s \quad (2.38)$$

E_s คือ พลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดพาหะอิสระ (meV)

E_μ คือ พลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะ (meV)

E_σ คือ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า (meV)

โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.39)

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_F - E_V}{k_B T} \right] \quad (2.39)$$

เมื่อ k_B คือ ค่าคงที่โบลทซ์มัน

e คือ ประจุของอิเล็กตรอน

E_F คือ พลังงานของเฟอร์มิ

E_V คือ พลังงานในแถบวาเลนซ์

T คือ อุณหภูมิที่สมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการดังกล่าว ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระสามารถหาได้จากผลต่างของพลังงานเฟอร์มิกับพลังงานแถบวาเลนดัดสมการที่ (2.40)

$$E_S = E_F - E_V \quad (2.40)$$

ดังนั้นจากสมการที่ (2.39) สามารถเขียนใหม่ได้ดังสมการที่ (2.41)

$$S = \frac{k_b}{e} \left[\frac{E_S}{k_B T} \right] \quad (2.41)$$

จากสมการดังกล่าวสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1000/T$) โดยที่ค่าความชัน คือ ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระ

ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าสามารถแสดงดังสมการที่ (2.42)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E\sigma}{k_B T}\right) \quad (2.42)$$

ซึ่งจากสมการดังกล่าวสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงาน $\ln \sigma$ กับส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1000/T$) และเมื่อทราบค่าพลังงานในการนำไฟฟ้าและค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระจึงสามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นในการเคลื่อนที่ของพาหะได้ โดยเมื่อทราบค่าพลังงานกระตุ้นในการเคลื่อนที่ที่สามารถหาค่าสภาพคล่องของพาหะได้ดังสมการที่ (2.43)

$$\mu = B \exp(-E_\mu / kT) \quad (2.43)$$

2.2.3 ค่าสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity)[12][13]

การนำความร้อนเป็นปรากฏการณ์ที่ความร้อนถ่ายเทในเนื้อวัสดุจากบริเวณอุณหภูมิสูงสู่บริเวณอุณหภูมิต่ำ คุณสมบัติที่แสดงคุณลักษณะความสามารถของวัสดุในการถ่ายเทความร้อน คือ ค่าความนำความร้อนนิยามได้ดังสมการที่ (2.44)

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (2.44)$$

ซึ่ง q คือฟลักซ์ความร้อน (heat flux) หรือความร้อนไหลต่อหน่วยเวลาต่อพื้นที่ (พื้นที่ที่ตั้งฉากกับทิศทางการไหล) k คือค่าความนำความร้อนและ dT/dx คือการกระจายหรือความแตกต่างอุณหภูมิตลอดตัวกลางที่นำความร้อนหน่วยของ q และ k คือ W/m^2 ($Btu/ft^2 \cdot h$) และ $W/m \cdot K$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

($Btu/ft^2-h-^{\circ}F$) ตามลำดับ จากสมการ (2.44) ใช้ได้กับกรณีความร้อนไหลคงที่ นั่นคือสภาวะที่ พลิกซ์ความร้อนไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา เครื่องหมายลบในสมการแสดง ทิศทางการไหลความร้อนจากร้อน สูเย็นหรือลดการกระจายอุณหภูมิ (ความแตกต่างอุณหภูมิ) สมการ (2.44) คล้ายกับกฎข้อหนึ่งของ ฟิก (Fick's first law) สมการ (2.45)

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.45)$$

การแพร่ของอะตอมสำหรับสมการนี้ค่า k เปรียบได้กับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient, D) และการกระจายอุณหภูมิเปรียบกับการกระจายความเข้มข้น dC/dx

การถ่ายเทความร้อนถูกถ่ายเทในวัสดุของแข็งโดยคลื่นการสั่นของผลึก (โฟนอน) และ อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งการนำความร้อนทั้งหมดเป็นผลรวมของค่าความนำความร้อนของกลไกทั้งสองซึ่ง แสดงดังสมการที่ (2.46)

$$k = k_1 + k_e \quad (2.46)$$

เมื่อ k_1 คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน)

k_e คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

พลังงานความร้อนเนื่องจากการสั่นของโฟนอนถูกถ่ายเทในทิศทางเคลื่อนที่ของโฟนอน ค่า k_1 เป็นผลจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนจากบริเวณอุณหภูมิสูงสู่อุณหภูมิต่ำซึ่งมีการ กระจายค่าอุณหภูมิเกิดขึ้นซึ่งจะเกิดกับวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ ส่วนโลหะการถ่ายเทความร้อน เนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระมีค่ามากกว่าการถ่ายเทความร้อนเนื่องจากการสั่นของโฟนอน การนำความร้อนในโลหะบริสุทธิ์ ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ของกฎ Wiedemann-Franz ดังสมการที่ (2.47)

$$L = \frac{k}{\sigma T} \quad (2.47)$$

เมื่อ σ คือ ค่าความนำไฟฟ้า

T คือ ค่าอุณหภูมิสมบูรณ์

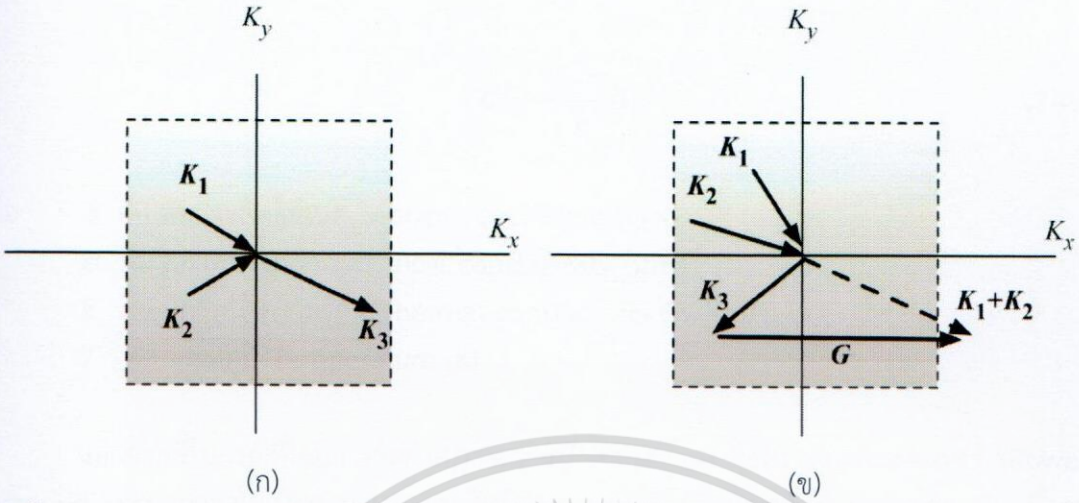
L คือ ค่าคงที่ของ Lorenz factor $2.43 \times 10^{-8} W - \Omega / K^2$

กระบวนการอัมคลับ (umklapp Processes) เป็นกระบวนการเคลื่อนที่ของโฟนอนทั้งสามโฟนอน ที่เป็นสาเหตุของการเกิดสภาพต้านทาน ความร้อนจะไม่ได้อยู่ในรูปแบบ $K_1 + K_2 = K_3$ โดยที่ K เป็น ปริมาณอนุรักษ์ แต่จะอยู่ในรูปแบบสมการที่ (2.48)

$$K_1 + K_2 = K_3 + G \quad (2.48)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ G คือ เวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.11 ซึ่งกระบวนการนี้จะถูก เรียกว่า กระบวนการอัมคัลบ์



รูปที่ 2.11 กระบวนการชนกันของโฟนอนแบบ (ก) ปกติ $K_1 + K_2 = K_3$ และ (ข) อัมคัลบ์ $K_1 + K_2 = K_3 + G$

จากรูปที่ 2.11 (ก) ในแลตทิซจตุรัสสองมิติสี่เหลี่ยมในแต่ละรูปแสดงถึงบริวโลนโซนแรกในปริภูมิโฟนอน K นั่นคือ บริเวณนี้จะประกอบไปด้วยค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของเวกเตอร์คลื่นของโฟนอน เวกเตอร์ K ที่มีหัวลูกศรที่กึ่งกลางของโซนแสดงถึงโฟนอนที่ถูกดูดกลืนในระหว่างกระบวนการชน และเวกเตอร์ที่มีหัวลูกศรหนีจากจุดกึ่งกลางของโซนแสดงถึงโฟนอนที่ถูกปล่อยออกมาในระหว่างการชนในรูป (ข) จะเห็นได้ว่าในกระบวนการอัมคัลบ์ทิศของฟลักซ์โฟนอนในองค์ประกอบแกน x นั้นจะถูกทำให้กลับทิศทาง โดยเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ G ที่แสดงนี้มีความยาวเท่ากับ $2\pi/a$ ซึ่งอยู่ในทิศทางขนานกับแกน K_x และ a คือ ค่าคงตัวแลตทิซของผลึก สำหรับทุกๆ กระบวนการ (N หรือ U) พลังงานจะต้องมีค่าอนุรักษ์ ดังนั้น $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$

จากสมการที่ 2.48 นั้นได้บ่งบอกว่าในระหว่างกระบวนการเกิดอันตรกิริยาของคลื่นในผลึกนั้นการเปลี่ยนแปลงของเวกเตอร์คลื่นรวมไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากับศูนย์แต่อาจจะมีค่าเท่ากับเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ G กระบวนการดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้บ่อยครั้งในแลตทิซแบบพีริออดิกโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับโฟนอน นั่นคือ โฟนอนที่มีความสำคัญนั้นเวกเตอร์คลื่น K จะต้องอยู่เพียงแค่ว่าภายในบริวโลนโซนแรกเท่านั้น ดังนั้นเวกเตอร์คลื่น K ใดๆ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการชนแล้วมีค่าเกินจากโซนแรกจำเป็นที่จะต้องถูกทำให้กลับไปอยู่ภายในโซนแรกด้วยเวกเตอร์ที่เพิ่มเข้ามาคือ G ดังนั้นการชนกันของสองโฟนอนที่มีค่า K_x เป็นลบทั้งคู่เมื่อเกิดการชนกันโดยกระบวนการอัมคัลบ์ ($G \neq 0$) แล้วจะทำให้สามารถสร้างโฟนอนที่มีค่า K_x เป็นบวกได้ กระบวนการอัมคัลบ์นี้ สามารถเรียกอีกอย่างหนึ่งได้ว่า กระบวนการ U (U processes) และสำหรับกระบวนการชนกันที่มีค่า $G = 0$ จะถูกเรียกว่ากระบวนการปกติ (normal processes) หรือ กระบวนการ N (N processes) ที่อุณหภูมิสูง T

2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.3.1 ไดมensionชั้นเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริค ZT (Dimensionless figure-of-merit)

ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.49)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (2.49)$$

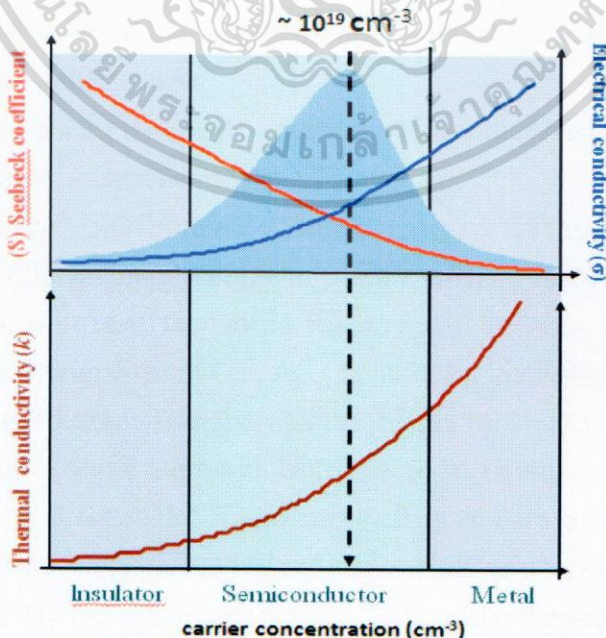
- เมื่อ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค Seebeck coefficient (V/K)
 σ คือ สภาพนำไฟฟ้า Electrical conductivity (Ωm^{-1})
 k คือ สภาพนำความร้อน Thermal conductivity (W/Km)
 T คือ อุณหภูมิ Temperature (K)

นอกจากนี้ในกรณีที่ไม่มีการวัดค่าสภาพการนำความร้อน ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (Power factor; PF) จะถูกนำมาใช้เป็นตัวบ่งบอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้เช่นเดียวกัน ซึ่งค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2.50)

$$PF = S^2 \sigma \quad (2.50)$$

โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีค่า ZT ที่สูงนั้นต้องมีสมบัติ 3 ประการได้แก่

1. พลังงานความร้อนของวัสดุนั้นจะต้องถูกขนย้ายด้วยประจุไฟฟ้าให้มากที่สุด คือต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง
2. วัสดุนั้นต้องมีแรงต้านไฟฟ้าที่ต่ำ คือสภาพการนำไฟฟ้าที่ดี
3. วัสดุต้องนำความร้อนไม่ดี คือสภาพการนำความร้อนต้องต่ำ

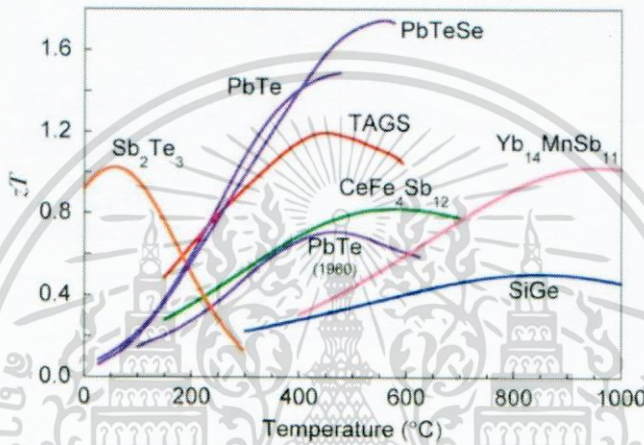


รูปที่ 2.12 แสดงสมบัติต่างๆของวัสดุที่เป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.12 แสดงการแบ่งวัสดุออกเป็น 3 กลุ่ม คือ ฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ โดยค่าสภาพการนำความร้อนและสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำสุดในกลุ่มที่เป็นฉนวนและมีค่าสูงสุดในกลุ่มที่เป็นโลหะ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าสูงสุดในกลุ่มที่เป็นฉนวนและมีค่าต่ำสุดในกลุ่มที่เป็นโลหะเมื่อนำคุณสมบัติทั้ง 3 ประการมาคำนวณหาค่าฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริก พบว่า กลุ่มที่เป็นสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุเหมาะสมที่ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มากที่สุด โดยมีค่าความหนาแน่นของพาหะประมาณ 10^{19} cm^{-3}

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในขณะนี้ มีค่า ZT ประมาณ 1.0 แสดงดังรูปที่ 2.13 ซึ่งจะเห็นได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แต่ละชนิดสามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิที่ต่างกัน เช่น Sb_2Te_3 นำมาใช้ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ PbTe , TAGS, PbTeSe , $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ และ PbTe จะใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิกลางๆ ส่วน $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ และ SiGe จะใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี



รูปที่ 2.13 ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิดต่างๆ [31]

แต่อย่างไรก็ตามยังมีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์บางกลุ่มที่ยังมีข้อจำกัดในการใช้งาน เช่น

กลุ่ม bismuth telluride (Bi_2Te_3) [14] เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่า ZT จะลดลง เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิไม่เกิน 450 K เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและสารตั้งต้นมีราคาแพง

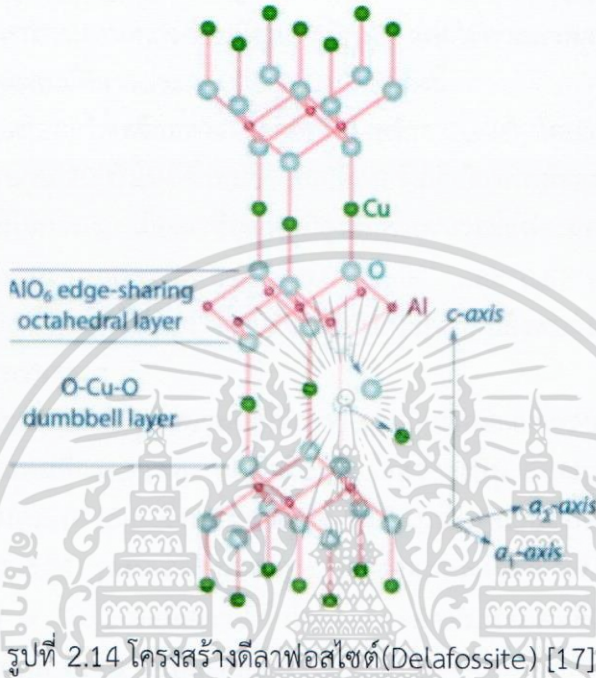
กลุ่ม silicon germanium (Si-Ge) [15] เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงไม่เกิน 1300 K เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และสารตั้งต้นมีราคาแพง

จากข้อจำกัดดังกล่าวทำให้นักวิจัยได้สรรหาวัสดุที่สามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี ไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยาก นั่นคือ สารประกอบออกไซด์ โครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นสารประกอบออกไซด์ประเภทหนึ่ง ที่มีสูตรทั่วไป คือ ABO_2 และสูตรทางเคมีคือ $\text{A}^+\text{B}^3+(\text{O}^{2-})_2$ เมื่อไอออน A ประกอบด้วยธาตุ Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ และ Pd^+ ส่วนไอออน B^{3+} จำแนกได้เป็น 4 กลุ่มดังนี้ กลุ่ม 1 เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ธาตุ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh เป็นต้น กลุ่ม 2 เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ธาตุ Sc, Y, La กลุ่ม 3 เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ธาตุ B, Ga, Al, In, Tl และ กลุ่ม 4 เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ธาตุ Pr, Nd, Sm, Eu เป็นต้น นอกจากนี้ในสารประกอบดีลาฟอสไซด์สามารถแบ่งสมบัติการนำไฟฟ้าออกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มโลหะ และกลุ่มสารกึ่งตัวนำ โดยสารประกอบแสดงสมบัติเป็นโลหะเมื่อตำแหน่งของไอออน A^+ เป็นธาตุ Pt^+ หรือ Pd^+ และแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อตำแหน่งของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออน A^+ เป็นธาตุ Cu^+ หรือ Ag^+ [16] $CuAlO_2$ เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ จะมีความเสถียรในการนำมาใช้งาน มีวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย และสารตั้งต้นมีราคาถูก เมื่อเทียบกับ Bi_2Te_3 และ $Si-Ge$ แต่อย่างไรก็ตามยังมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้น นักวิจัยจึงได้ปรับปรุงสมบัติสารประกอบ $CuAlO_2$ ให้มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น

2.4 โครงสร้าง $CuAlO_2$ [17][18]



รูปที่ 2.14 โครงสร้างดีลาฟอสไซด์(Delafossite) [17]

คุณสมบัติของโครงสร้าง $CuAlO_2$

- เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ ซึ่งมีสูตรทั่วไป $A^+B^3+O_2$
- มียูนิตเซลล์ แบบเฮกซะโกนอล มีเซลล์พื้นฐาน แบบบรอมโบฮีดรัล และมีสเปซกรุป เป็นแบบ $R3m$
- มีระนาบ $a = b \neq c$ ซึ่ง $a = 2.8571$ อังสตรอม $c = 16.94$ อังสตรอม
- เป็นสารประกอบชนิด p - Type
- สภาพการนำไฟฟ้า $0.36 \Omega^{-1} cm^{-1}$
- มีสภาพคล่องของพาหะอยู่ที่ $0.1 - 0.4 cm^2/Vs$
- สมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ(Semiconductor)

สารประกอบ $CuAlO_2$ ประกอบไปด้วย Cu มีเลขออกซิเดชัน $+1$ และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 2 โดย Cu จะจับกับออกซิเจน 2 อะตอมอย่างเชิงเส้นเป็นรูปดัมเบล ($O-Cu-O$) Al มีเลขออกซิเดชัน $+3$ และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 โดย Al จะจับกับออกซิเจน 6 อะตอมเป็นหกเหลี่ยมแบนหน้า และ O มีเลขออกซิเดชัน -2 และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 โดย O จับกับ Cu 1 อะตอม และ Al 3 อะตอมเป็นรูปเตตระฮีดรัล ซึ่งโครงสร้างดีลาฟอสไซด์

2.5 ทบทวนวรรณกรรม

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นำมาใช้ในปัจจุบันยังมีประสิทธิภาพในการในงานที่ต่ำ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์บางประเภทก็ยังมีข้อจำกัดในการนำมาประยุกต์ใช้งาน เช่น สารประกอบ NaCo_2O_4 เมื่อนำมาใช้งานที่อุณหภูมิ 1073 K โซเดียมจะกลายเป็นไอ และจะส่งผลทำให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อม[19] ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เพื่อที่จะนำมาใช้ในอุณหภูมิสูงๆ ได้ โครงสร้างดีลาฟอสไซด์ (Delafossite) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่สามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยาก CuAlO_2 เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ที่มีความเสถียรและสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ แต่ยังมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้นได้มีนักวิจัยได้ปรับปรุงคุณสมบัติสารประกอบ CuAlO_2 โดยมีดังนี้

K.Park และคณะ[20] ได้เตรียมสารประกอบโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K นาน 20 ชั่วโมง ซึ่งพบว่า สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ CuAlO_2 จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์จะมีค่าสูงขึ้น พบว่ามีค่าเพาเวอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 1140 K คือ $4.98 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ และ $6.62 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ เมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้นชิ้นงานจะมีรูพรุนลดลง

K. Park และคณะ[21] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการเจืออะตอมของ Ca เพื่อแทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.2$ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K ซึ่งพบว่าเมื่อเจือ CaO ในปริมาณที่มากทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก $0.94 \mu\text{m}$ ถึง $3.01 \mu\text{m}$ และขนาดของรูพรุนจะลดลงจาก 29.3 % ถึง 6.8 % และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ $x = 0.1$ จะมีสภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงที่สุด และมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140 K เป็น $7.82 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$

Yi-Cheng Liou, Uang-Ru Lee[22] ได้ปรับปรุงสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการเจืออะตอมของ CaCO_3 แทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0$ และ 0.1 เผาที่อุณหภูมิ 1473 K - 1623 K เมื่อเจือ CaCO_3 ในปริมาณ $x = 0.1$ ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นและความหนาแน่นของชิ้นงานจะเพิ่มเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้น

K. Park และคณะ [4] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งมีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.2$ ได้ทำการเตรียมชิ้นงานโดยการนำเผาที่อุณหภูมิ 1473 K นาน 20 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเจือ Fe ในปริมาณมากทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นจาก 0.94 ถึง $2.73 \mu\text{m}$ และพบว่าเมื่อ $x = 0.1$ จะมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดเป็น $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K

Yi-Cheng Liou และคณะ [23] ได้ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0, 0.1$ และ 0.2 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 -1623 K เพื่อที่จะหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดและเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1373 K พบว่าโครงสร้างหลักของตัวอย่างเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์แต่ก็ยังมีโครงสร้างสปินเนล (CuAl_2O_4) กระจายอยู่เล็กน้อย เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1473 K โดยที่ $x = 0.1$ ทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดเป็น $5.49 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

จากงานวิจัยดังกล่าวพบว่าการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1473 K ทำให้ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุด แต่ในลักษณะเชิงโครงสร้างยังพบโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuO จากงานวิจัยของ H.F.Jiang และคณะ [5] ได้กล่าวว่า CuO เป็นฉนวนจะทำให้สภาพการนำไฟฟ้าลดลง ดังนั้นจึงต้องมีการกำจัด CuO จากงานวิจัยของกนกพร ศรีกุล [24] มีวิธีการกำจัด CuO โดยการเตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยผสมผง CuO Al_2O_3 และ Fe_2O_3 นำไปบดเป็นเวลา 4 ชั่วโมง เผาที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 16 ชั่วโมง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่บดละเอียดและเติมกรดไนตริกเข้มข้น เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำลายโครงสร้าง CuO แล้วนำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 773 K เป็นเวลา 10 ชั่วโมงเพื่อระเหยกรดไนตริกออก และจากงานวิจัยของ Yun lu [6] สรุปได้ว่าชิ้นงานที่เกิดโครงสร้าง CuO นั้นเกิดได้ 2 กรณีคือ กรณีที่ 1 เมื่อนำชิ้นงานที่เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซต์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1023 K มากกว่า 20 ชั่วโมง กรณีที่ 2 เมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 1173 K

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

2.6 ทฤษฎีและหลักการของระบบ

2.6.1 เครื่อง XRD (X-ray Diffractometer)

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน หรือ เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยเทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกัน โดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากมุมในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วยคุณสมบัติของ X-ray ได้ถูกนำมาใช้ ที่สำคัญมี 4 แบบ คือ

1.ใช้งานทางด้าน Radiography ซึ่งเป็นเทคนิคเกี่ยวกับการดูคลื่น X-ray ในทางอุตสาหกรรมได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยไม่มีการทำลายตัวอย่าง (non-destructive testing) วิธีที่ทำงานง่ายคือผ่านลำแสง X-ray เข้าไปในวัสดุที่จะทดสอบแล้วบันทึกที่รังสีที่ผ่านออกมาบนแผ่นฟิล์มหรือจอฟลูออเรสเซนซ์หรือกับทางการแพทย์ที่ตรวจหาหักของกระดูก

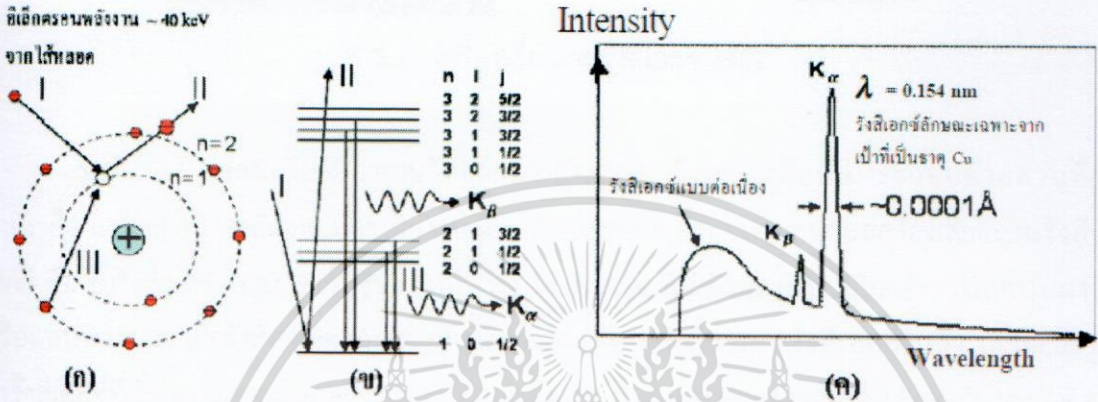
2.งานทางด้านผลึกวิทยา (X-ray Crystallography) เป็นเทคนิคที่ใช้สมบัติของ X-ray เกี่ยวกับความยาวคลื่น ตำแหน่งและความเข้มของ X-ray ที่เลี้ยวเบนไป (diffracted) ด้วยผลึกแข็ง ทำให้ทราบข้อมูลในโครงสร้างของผลึก องค์ประกอบของผลึก ขนาดของอนุภาค หลักฐานของการสลายตัวภาวะพหุสัณฐาน (polymorphism) การจัดตัวของอะตอมในผลึก เป็นต้น

3.การนำ X-ray มาใช้งานวิเคราะห์ธาตุได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ และเป็นแบบไม่ต้องทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive testing) X-ray beam ที่มีพลังงานสูงผ่านเข้าไปในสาร

ตัวอย่างจะทำให้เกิด X-ray (K-X-ray, L-X-ray) ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวสามารถใช้วิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพได้และความเข้มของ X-ray ที่เกิดขึ้นให้หาปริมาณของสารได้

4. X-ray สามารถนำไปใช้เป็นรังสีบำบัด (Radiotherapy) ได้เพราะ X-ray สามารถทำลายเซลล์ได้หรือฆ่าสิ่งที่มีชีวิตได้จึงนำมาใช้รักษาโรคมะเร็ง

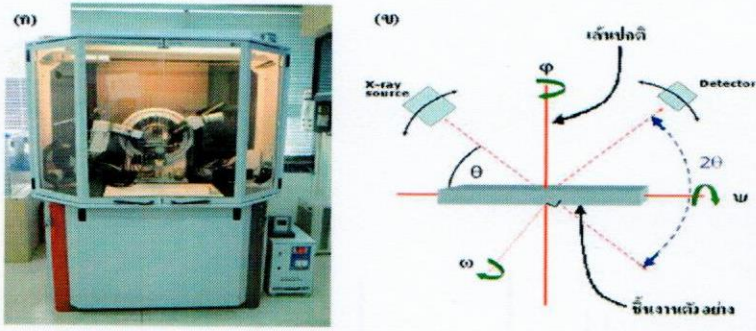
2.6.1.1 การเลี้ยวเบนของ X-ray (X-ray diffraction)



รูปที่ 2.15 กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ X-ray (X-ray diffraction) [32]

ในงานวิจัยนี้รังสีเอกซ์มาใช้ประโยชน์ในด้านผลึกวิทยาซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ มาจากการใช้ความต่างศักย์สูงแรงให้อิเล็กตรอนอิสระของทองแดง จากรูปที่ 2.15 ภาพแสดงกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะในหลอดผลิตรังสีเอกซ์ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้ รูป (ก) การใช้ความต่างศักย์สูงแรงให้อิเล็กตรอนอิสระจากไส้หลอดให้มีพลังงานจลน์มากพอที่จะวิ่งเข้าชนอะตอมเป้าโลหะแล้วทำให้อิเล็กตรอนใน รูป (ข) ที่อยู่ในวงโคจรชั้นในสุดของอะตอมเป้าโลหะหลุดออกมา รูป (ค) อิเล็กตรอนในอะตอมเป้าที่ระดับพลังงานสูงกว่าเข้าไปแทนที่ช่องว่างอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน $n = 1$ (ชั้น K) และปลดปล่อยรังสีเอกซ์โดยรังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมาจากการแทนที่ในชั้นนี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์ชั้น K” (K-shell X-ray) ซึ่งรังสีเอกซ์นี้เปล่งออกมาจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ($n = 2$) หรือ M ($n = 3$) หรือ N ($n = 4$) ฯลฯ โดยกำหนดเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ว่ารังสีเอกซ์ชั้น K_{α} และกำหนดเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น M และ N ว่ารังสีเอกซ์ชั้น K_{β} และ K_{γ} ตามลำดับ

2.6.1.2 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.16 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [32]

รูปที่ 2.16 แสดงเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง ซึ่งเครื่องมือชิ้นนี้ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญคือ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่วางชิ้นงาน และ Detector หลักการทำงานของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ คือ ยิงรังสีเอกซ์ทำมุม θ กับชิ้นงานที่ไปวาง โดยชิ้นงานนั้นมีลักษณะแบบเป็นผลึก เป็นแบบผง หรือแบบฟิล์มบาง เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับชิ้นงานจะเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไปยัง Detector ถ้ารังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาเกิดการแทรกสอดแล้วเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ (2.51)

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.51)$$

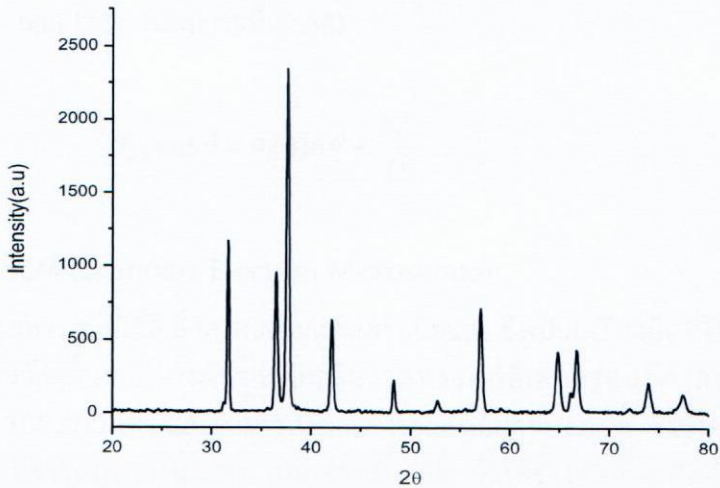
D คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก

θ คือ มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์และชิ้นงาน

λ คือ ความยาวคลื่น รังสีเอกซ์

n คือ 1,2,3...

เมื่อรังสีเอกซ์ที่สะท้อนเป็นไปตามกฎของแบรกก์จะทำให้สัญญาณที่ได้มีความเข้มสูงซึ่งแสดงได้ดังรูป 2.17



รูปที่ 2.17 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แกน X คือมุม 2θ และแกน Y คือความเข้ม

จากเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์นั้นอาศัยหลักการของแบรกก์ตั้งนั้น เมื่อทราบความยาวคลื่นและวัตุมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน จะสามารถคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบ (d-spacing, d) ของผลึกได้จากสมการที่ (2.51) ในกรณีที่สารตัวอย่างที่นำไปทดสอบมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลจะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของผลึก (lattice constant) ดังสมการที่ (2.52)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.52)$$

โดยที่ a, c คือ ค่าคงที่โครงสร้างผลึก
 h, k, l คือ ดัชนีมิลเลอร์

และนอกจากนี้สามารถคำนวณหาค่าขนาดของเกรน (Grain size) ได้จากสมการ Scherrer แสดงดังสมการที่ (2.53)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (2.53)$$

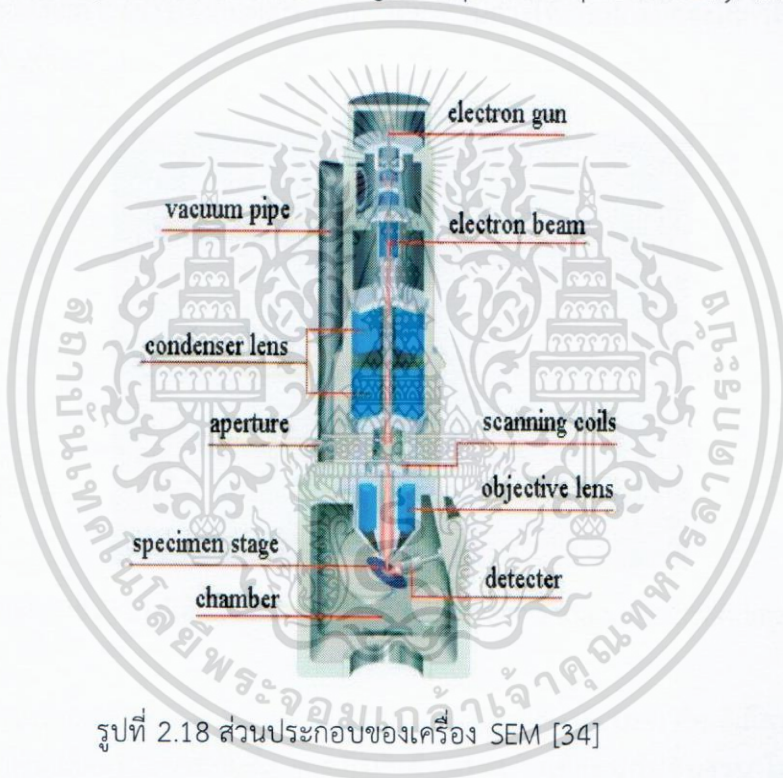
- เมื่อ D คือ ขนาดของเกรน
- λ คือ ความยาวคลื่น รังสีเอกซ์
- $\beta_{2\theta}$ คือ ระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็น 0.5 ของความเข้มสูงสุด (FWHM)

และเมื่อทราบค่า FWHM จากผล XRD สามารถนำไปหาค่าความเครียดจากการวิเคราะห์ของ Williamson – hall [33] ดังสมการที่ (2.54)

$$\beta_{2\theta} \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{k\lambda}{D} \quad (2.54)$$

2.6.2 เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะและองค์ประกอบของวัสดุชิ้นงานในระดับจุลภาคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่าถึงระดับ 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะของตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร นอกจากนี้ SEM ยังใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี

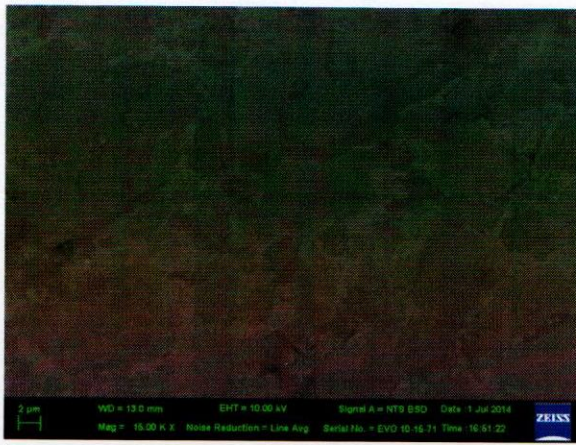


รูปที่ 2.18 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM [34]

การทำงานของเครื่อง SEM จะใช้อิเล็กตรอนแทนแสงโดยต้นกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงให้ขดลวดทั้งสแตนด์ ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา แล้วจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามลำกล้อง ซึ่งภายในลำกล้องต้องเป็นสภาพสุญญากาศ เพื่อที่จะให้อิเล็กตรอนเคลื่อนโดยไม่สูญเสียพลังงาน

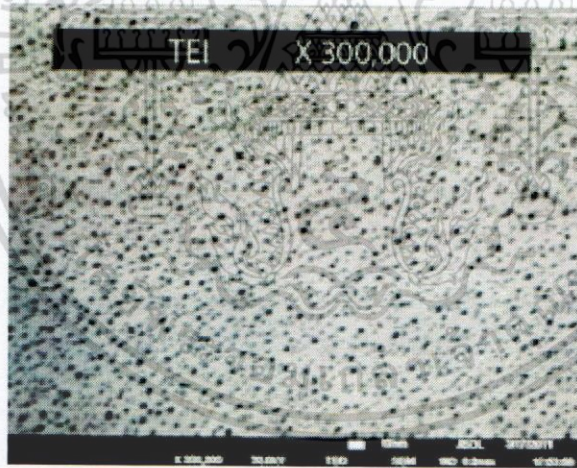
ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) อย่างน้อย 2 ชุดและปริมาณอิเล็กตรอนถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องเปิดที่มีขนาดต่างๆกันตามลักษณะการใช้งาน เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกๆที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Backscattered Electron Image (BEI)

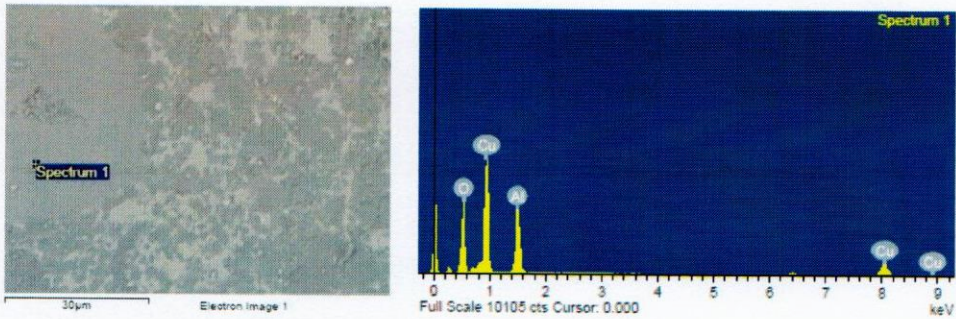
3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ SEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ศักย์เร่งอิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า



รูปที่ 2.21 ลักษณะชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Transmission Electron Image (TEI) [34]

นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ซึ่งการทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอมแล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดสามารถทำการวิเคราะห์ธาตุโดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆ พร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน



รูปที่ 2.22 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง SEM วัดในโหมดของ Secondary Electron Image (SEI) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวโหมด Backscattered Electron Image (BEI) เพื่อดูเนื้อสารในบริเวณนั้นๆ ซึ่งภาพที่แสดงออกมาจะมีความเข้มของสีที่แตกต่างกัน และวิเคราะห์ธาตุโดย Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด

เครื่อง SEM สามารถทำการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างได้ทั้ง แบบของแข็ง แบบผง फिल्म เคลือบ ตัวอย่างทางชีวภาพตัวอย่างทางวัสดุและอิเล็กทรอนิกส์และตัวชิ้นงานต้องนำไฟฟ้าหากตัวอย่างไม่นำไฟฟ้า จะต้องเคลือบทองหรือคาร์บอน โดยไม่ทำลายลักษณะผิวตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ทดสอบ เพราะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนต้องยิงอิเล็กตรอนเพื่อกระทบกับชิ้นงานถ้าชิ้นงานเป็นฉนวนอิเล็กตรอนจะไม่เคลื่อนที่ถ้าเป็นตัวนำไฟฟ้าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่

2.6.3 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)

เครื่อง ZEM -3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุแต่ละชนิด (Seebeck Coefficient) และค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electric Resistanc , Resistivity) ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ตัวเครื่องประกอบยึดอยู่บนฐานเดียวกันและสามารถแยกส่วนออกจากกันได้เป็นอิสระ



รูปที่ 2.23 เครื่อง ZEM-3

ส่วนระบบการวัดหลัก (Main Measurement Unit , Main Body)

- สามารถวัดอุณหภูมิชิ้นงานตัวอย่างจากอุณหภูมิห้อง ไปถึง 800 องศาเซลเซียส
- สามารถวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุเมื่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิอยู่ในระดับคงที่
- สามารถวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยเซ็นเซอร์ 4 หัวแต่ละหัวประกอบด้วย R type Thermocouple
- สามารถใช้ซอฟต์แวร์กำหนดค่ากระแสไฟฟ้า ของชิ้นงานตัวอย่าง ก่อนที่จะทำการวัดค่าความต้านทานในแต่ละจุดแตกต่างของอุณหภูมิ
- สามารถวัดความต้านทานทางไฟฟ้าของชิ้นงานตัวอย่างได้ เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ และไม่มี ความแตกต่างของอุณหภูมิ
- มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ทรงกลมอยู่ด้านบนและด้านล่าง โดยด้านล่างมีชุดกำเนิดความร้อนติดตั้ง เพื่อให้ความร้อนแก่ชิ้นงานตัวอย่างที่สามารถติดตั้งในแนวตั้งอยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กทรอนิกส์
- มีเทอร์โมคัปเปิลเพื่อใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่าง
- สามารถใช้กับชิ้นงานตัวอย่างความกว้างสำหรับขนาดสี่เหลี่ยม หรือทรงกลม 2-4 มิลลิเมตร และความยาว 6-22 มิลลิเมตร
- สามารถคืนสภาพสู่ความดันบรรยากาศโดยใช้ก๊าซฮีเลียมบริสุทธิ์ (99.9999%) พร้อมชุดวาล์วลดแรงดัน
- มีแผ่นอิเล็กทรอนิกส์ชิ้นงานตัวอย่างทำด้วยนิเกิลทั้งด้านบนและด้านล่าง

ส่วนควบคุมอุณหภูมิ (Programmable Temperature Controller)

- มี Infrared Image Furnace ที่ประกอบด้วย Inch Tungsten Lamp มีค่า Heating Length ไม่น้อยกว่า 140 มิลลิเมตรและมีชุดสะท้อนความร้อนทำด้วยอลูมิเนียมชุบทอง
- ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ในการควบคุมอุณหภูมิ ความแตกต่างอุณหภูมิของชิ้นงานตัวอย่างตามจุดที่ต้องการ

ส่วนวงจรไฟฟ้า (Elctetric Circuit Unit) ประกอบด้วย Digital Multimeter มีลักษณะดังนี้

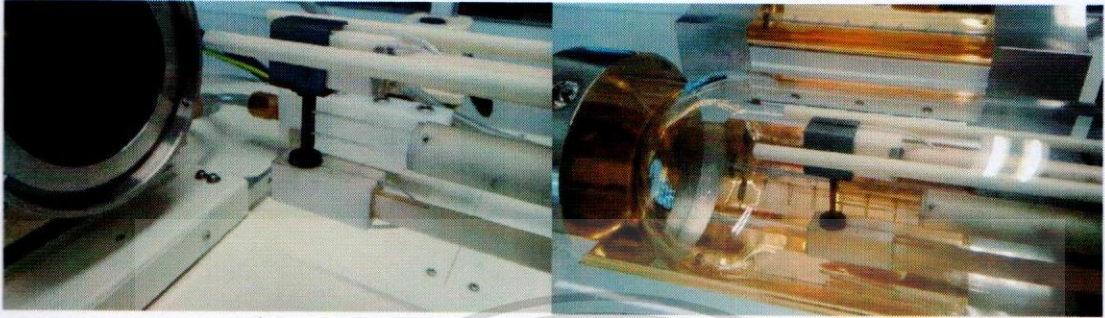
- สามารถวัดค่าอุณหภูมิทั้ง 2 ตำแหน่ง และสามารถวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิจากหัวเซ็นเซอร์ เพื่อประมวลผลอัตราค่าเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัตถุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สามารถวัดค่ากระแสไฟตรง(DC) จากชิ้นงานตัวอย่างและความต่างศักย์(Voltage) ระหว่างหัวเซ็นเซอร์ เพื่อวัดค่าความต้านทานทางไฟฟ้า

ส่วนควบคุมบรรยากาศ(Atmosphere Controller)

- มีปั๊มสุญญากาศ คือโรตารีปั๊ม และชุดวาล์ว
- 2.6.3.2 ลักษณะชิ้นงานตัวอย่างที่ทำการวัด

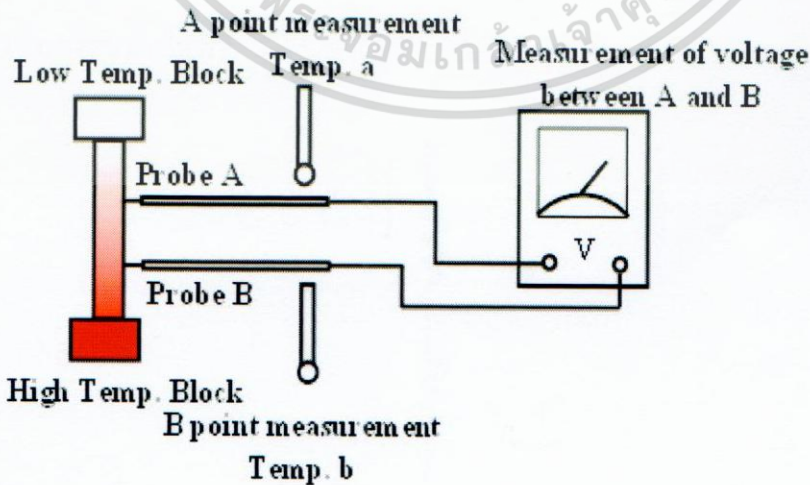


รูปที่ 2.24 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างและวิธีใส่สารตัวอย่าง

ลักษณะตัวอย่างที่ใช้ในการวัดมีลักษณะเป็นปริซึมและทรงกระบอกโดยความกว้าง 2-4 มิลลิเมตร และความยาว 6-22 มิลลิเมตร

2.6.3.3 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3

การวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค(Seebeck coefficient) โดยหลักการทำงานคือ นำปริซึมหรือทรงกระบอกตัวอย่างมาวางอยู่ในตำแหน่งแนวตั้งระหว่าง บล็อก ด้านบนและด้านล่างของเตาเผาความร้อน ในขณะที่ทรงกระบอกตัวอย่างถูกทำให้ร้อนด้วยเครื่องเตาเผาความร้อน แต่ด้านล่างจะให้อุณหภูมิสูงกว่าด้านบนเพื่อให้เกิดผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายในทรงกระบอกตัวอย่างการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยจะใช้เทอร์โมคัปเปิลในการวัดอุณหภูมิด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานแสดงเป็น T_A และ T_B แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่าง และวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเครื่องเตาเผาความร้อน ดังรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.25 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [35]

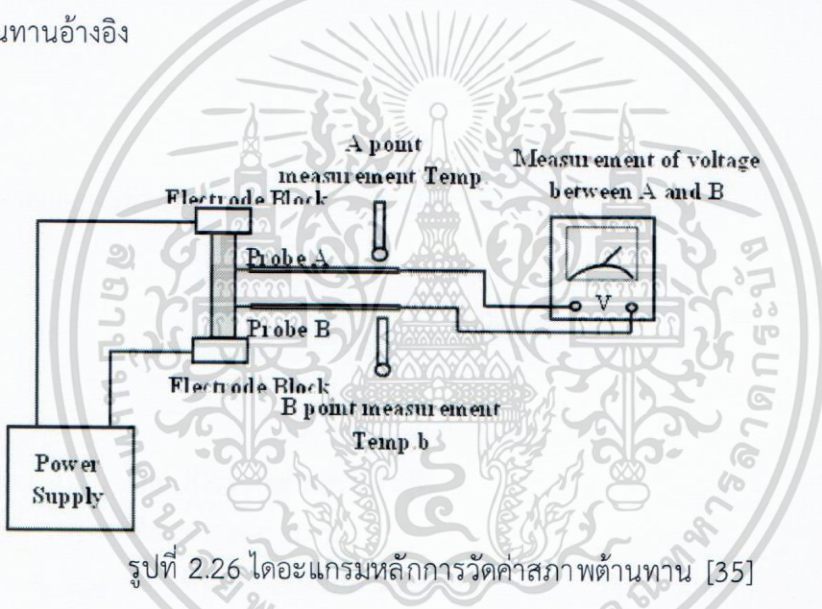
สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ดังสมการที่ (2.55)

$$S = \frac{\Delta V}{Temp.B - temp.A} \quad (2.55)$$

ยังสามารถหาอุณหภูมิที่ทำการวัดได้จากสมการที่ (2.56)

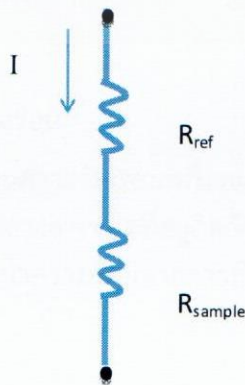
$$\text{อุณหภูมิที่ทำการวัด} = \frac{Temp.B + temp.A}{2} \quad (2.56)$$

การหาค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electric Resistance) จากรูปที่ 2.26 แสดงโดยแอมเมอมิเตอร์วัดสภาพต้านทานทางไฟฟ้า โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับวงจร และกำหนดความต้านอ้างอิงขึ้นมา (R_{ref}) เพื่อที่จะหาความต้านทาน (R_{sample}) ของชิ้นงานตัวอย่าง จึงวัดความต่างศักย์ตกคร่อมความต้านทานอ้างอิง



รูปที่ 2.26 โดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน [35]

อาศัยกฎการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.27 การแบ่งแรงดันไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.27 เมื่อจ่ายกระแสผ่านตัวต้านทาน R_{ref} และ R_{sample} กระแสที่ไหลเข้าจะมีค่าเท่ากัน

$$I_{ref} = I_{sample} \quad (2.57)$$

จากสมการ $V = IR$

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \quad (2.58)$$

ดังนั้น ความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่าง

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.59)$$

ดังนั้นสามารถหาค่าสภาพต้านทานได้จาก

$$\rho = \frac{R \times L_{probe}}{A_{sample}} \quad (2.60)$$

- ρ คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า
- R คือ ความต้านทาน
- A_{sample} คือ พื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่าง
- L_{probe} คือ ความยาวของชิ้นงาน

ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าหาได้จากสมการ $\sigma = \frac{1}{\rho}$ (2.61)

2.6.4 เครื่องมือวัดสภาพการนำความร้อน

สภาพนำความร้อนเป็นการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำภายในตัวกลางเดียวกันหรือระหว่างตัวกลางต่างชนิดที่อยู่ติดกันโดยอาศัยผลของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในตัวกลางในการวัดสภาพการนำความร้อนจากการส่งผ่านตัวกลางของแข็งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.62)

$$k = DC_p d \quad (2.62)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

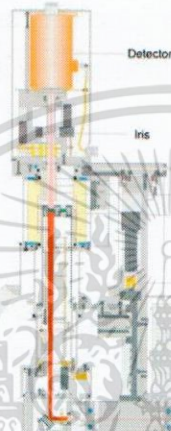
เมื่อ D คือ การแพร่ความร้อน (Thermal diffusivity)($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)

C_p คือ ความจุความร้อน (heat capacity) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

d คือ ความหนาแน่น (density) (g cm^{-3})

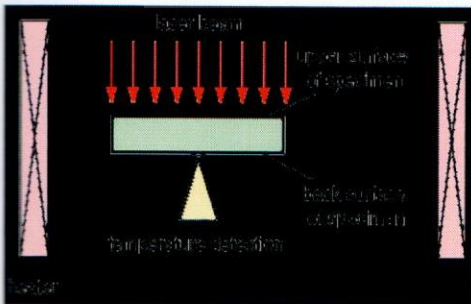
การแพร่ความร้อน (Thermal diffusivity)

จากสมการที่ (2.62) การวัดสภาพการนำความร้อนต้องมีการวัดการแพร่ความร้อนซึ่งเป็นการวัดที่สภาวะการถ่ายเทความร้อนโดยขึ้นกับเวลา การวัดการแพร่ความร้อนอาศัยการวัดผ่านวิธีเลเซอร์แฟลช (laser flash method) โดยเครื่อง TC-7000 H ของ ULVAC-RIKO เลเซอร์ Rb ซึ่งเป็นเครื่องมือที่อาศัยการปล่อยเลเซอร์ไปกระทบกับผิวของสาร

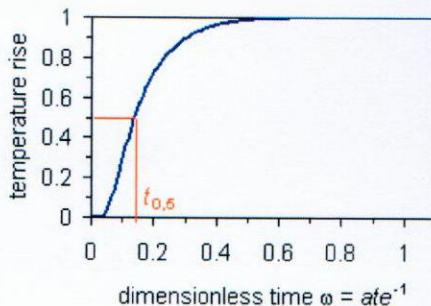


รูปที่ 2.28 ส่วนประกอบของเครื่องเลเซอร์แฟลช

จากรูปที่ 2.28 เมื่อทำการปล่อยเลเซอร์ไปยังเลนส์ เลเซอร์จากเลนส์จะวิ่งไปกระทบกับผิวสารตัวอย่าง ภายในที่ใส่สารตัวอย่างเป็นระบบสุญญากาศ และมีอินฟราเรดเทอร์โมมิเตอร์เป็นตัววัดอุณหภูมิ และจากรูปที่ 2.29 (ก) เมื่อพลังงานเลเซอร์ตกกระทบที่ผิวด้านหน้าของสารตัวอย่าง จะเกิดพลังงานความร้อนแพร่ผ่านสารตัวอย่างไปอีกด้านหนึ่ง โดยที่ผิวด้านล่างของสารตัวอย่างจะถูกวัดอุณหภูมิโดยอินฟราเรดเทอร์โมมิเตอร์ จากนั้นจะบันทึกกราฟวัดออกมาเป็นอุณหภูมิและเวลาที่เกิดการแพร่ความร้อนไปอีกด้านหนึ่งซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.29 (ข)



(ก)



(ข)

รูปที่ 2.29 (ก) หลักการเลเซอร์แฟลช (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับอุณหภูมิ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถเขียนความสัมพันธ์ของการกระจายความร้อนได้ดังสมการที่ (2.63)

$$D = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.63)$$

เมื่อ d คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

$t_{1/2}$ คือ เวลาของอุณหภูมิของสารตัวอย่างที่ขึ้นไปถึงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด

ดังนั้นเมื่อทราบค่าการแพร่ความร้อนสามารถหาค่าสภาพการนำความร้อนได้จากสมการที่ (2.63) โดยที่ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสาร C_p จะถูกวัดด้วยเครื่องเลเซอร์แฟลชเช่นเดียวกับ การแพร่ความร้อน ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารสามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.64)

$$C_p = \frac{Q}{\rho L \Delta T} \quad (2.64)$$

เมื่อ Q คือ ปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืน

ρ คือ ค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

L คือ ความยาวของสารตัวอย่าง

โดยปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืนของสารตัวอย่างจะขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การแผ่ความร้อน (Emissivity ; ε) โดยการวัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของสารตัวอย่างอ้างอิงที่ทราบค่าความจุความร้อนจำเพาะและกำหนดพลังงานที่ให้กับสารตัวอย่าง ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับพลังงานที่ได้จากเลเซอร์สามารถแสดงได้ดังสมการ (2.65)

$$\rho \varepsilon' = \rho' L' c'_p \Delta T' \quad (2.65)$$

สำหรับตัวอย่างที่ไม่ทราบค่าความจุความร้อนจะให้พลังงานเท่ากันสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.66)

$$\rho \varepsilon = \rho' L' c'_p \Delta T' \quad (2.66)$$

โดยที่ $\varepsilon = \varepsilon'$ ดังนั้นสมการที่ (2.65) เท่ากับสมการที่ (2.66) จะได้

$$\rho' L' c'_p \Delta T' = \rho L c_p \Delta T \quad (2.67)$$

$$c_p = \frac{\rho' L' c'_p \Delta T'}{\rho L \Delta T} \quad (2.68)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.5 เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (Versalab) ในโหมดการวัดสมบัติทางไฟฟ้า โดยเทคนิค four-terminal resistance measurement (ETO, Electrical Transport Option)

เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ หรือเครื่อง VersaLab มีความสามารถในการควบคุมอุณหภูมิของชิ้นงานได้ตั้งแต่ 50K - 400K โดยไม่ต้องใช้ไนโตรเจนเหลวสามารถให้สนามแม่เหล็กสูงสุดได้ถึง 30 kOe มีความสามารถในการวัดทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก

เครื่อง VersaLab ควบคุมผ่านเครื่องคอมพิวเตอร์ผ่านโปรแกรม MutiVu โดยสามารถวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุได้ทั้งหมด 3 โหมดการทำงาน คือ 1. โหมดการวัดสมบัติแม่เหล็กโดยเทคนิคการสั่นชิ้นงาน (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) 2. โหมดการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Transport Option, ETO) และ 3. โหมดการวัดคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Transport) โดยในโหมดการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าจะแบ่งออกเป็น 3 ประเภทคือ

- วัดสภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistance)
- กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ (IV Curves)
- Differential Resistance

เราสามารถคำนวณหาความต้านทานได้จากกฎของโอห์ม

$$R = \frac{V}{I}$$

(2.69)

เมื่อ V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมชิ้นงาน
I คือ กระแสที่ผ่านชิ้นงาน

และคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากสมการ

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

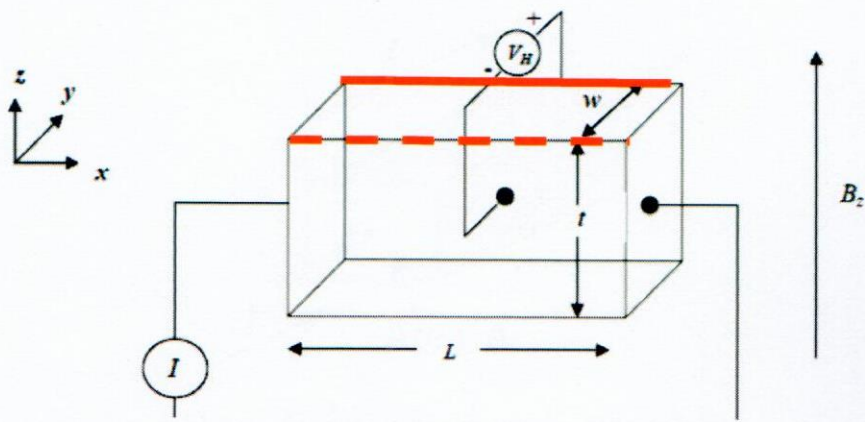
(2.70)

เมื่อ R คือ ความต้านทานไฟฟ้า

l คือ voltage lead separation

A คือ พื้นที่หน้าตัดที่กระแสผ่าน

ในงานวิจัยใช้เครื่อง VersaLab หาค่าความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ปรากฏการณ์ฮอลล์



รูปที่ 2.30 วงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์

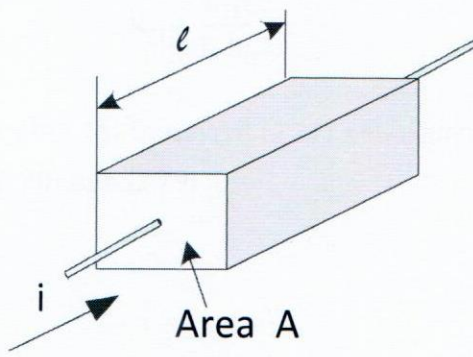
จากรูปที่ 2.30 แสดงแผ่นตัวนำที่มีความกว้าง t , ยาว L และหนา w ในกรณีนี้ยกตัวอย่างสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) โดยมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในทิศจากด้านซ้ายไปด้านขวา ทำให้มีสนามไฟฟ้าคือ $E = V/L$ (พาหะประจุคืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้าจากด้านขวาไปด้านซ้าย) เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก B ในทิศพุ่งขึ้นและตั้งฉากฐานของแผ่นตัวนำ จะเกิดแรงแม่เหล็ก F_B กระทำกับอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางด้านหน้าของแผ่นตัวนำ (เส้นประทึบ) เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ด้านหน้าจำนวนมาก ส่วนด้านหลัง (เส้นทึบ) จะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ทั้งสองด้าน ทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเรียกว่าสนามไฟฟ้าฮอลล์ (hall field, E_H) ในแผ่นตัวนำ สนามไฟฟ้าที่เกิดในแผ่นตัวนำมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์ V_H คือ $V_H = E_H w$ ดังนั้นการต่อหัวของมัลติมิเตอร์เพื่ออ่านค่าแรงดัน V_H ดังรูปที่ 2.30 ค่าแรงดันจะเป็นลบ และในกรณีที่แผ่นตัวนำมีคุณสมบัติเป็นชนิดพี (p-type) ค่าแรงดัน V_H จะมีค่าเป็นบวก ดังนั้นเราจึงสามารถระบุชนิดของสารกึ่งตัวนำได้ ถ้าหากเราทราบทิศทางของกระแสและทิศทางของสนามแม่เหล็ก โดยอัตราเร็วลอยเลื่อนของประจุพาหะ (Carrier drift velocity) สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.71)

$$I_x = qn v_x A \quad (\text{n-type}) \quad \text{หรือ} \quad I_x = qp v_x A \quad (\text{p-type}) \quad (2.71)$$

เมื่อ I_x คือ กระแสในทิศ $+x$ ที่เกิดจากสนามไฟฟ้า

n หรือ p คือ ปริมาณของพาหะ / cm^3 (carrier concentration/ cm^3)

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแสในหน่วย cm^2 (ขยายความดังรูปที่ 2.32)



รูปที่ 2.31 พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส

จากสมการที่ 2.72 เมื่อใช้ความสัมพันธ์ของ

$$q|E_H| = q|v_x \cdot B_z| \quad (2.72)$$

จะสามารถจัดรูปของค่า E_H ได้ดังสมการที่ (2.73) และ (2.74)

$$E_H = \frac{-I_x B_z}{|q|nA} \quad (\text{n-type}) \quad (2.73)$$

$$E_H = \frac{+I_x B_z}{|q|pA} \quad (\text{p-type}) \quad (2.74)$$

พื้นที่หน้าตัด A เกิดจาก กว้าง x ยาว โดยในรูปที่ 2.30 คือ $w \cdot t$ และใช้ความสัมพันธ์ของ $V_H = E_H W$ จะได้เป็นดังสมการที่ (2.75) และ (2.76)

$$V_H = E_H W = \frac{-I_x B_z}{|q|nt} \quad (\text{n-type}) \quad (2.75)$$

$$V_H = E_H W = \frac{+I_x B_z}{|q|pt} \quad (\text{p-type}) \quad (2.76)$$

จะพบว่าในสมการที่ (2.75) V_H , B_z , I_x , t และ q สามารถทราบได้ทั้งหมดจากการจัดเตรียมการทดลอง ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่เราจะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นของพาหะ (n หรือ p)

แต่จะพบว่ายังคงมีพจน์ที่เกี่ยวข้องอยู่หลายพจน์ ดังนั้นจึงมีการพิจารณาเป็นค่าสัมประสิทธิ์เพื่อง่ายต่อการคำนวณ

- ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ (Hall Coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์สามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.77)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B_z} \quad (2.77)$$

และหากแทนค่า V_H จากสมการที่ (2.76) ในสมการที่ (2.77) จะได้เป็นค่าหนาแน่นหรือปริมาณของพาหะ n หรือ p ดังสมการที่ (2.78) และ (2.79)

สำหรับสารกึ่งตัวนำ n-type

$$R_H = \frac{-1}{qn} \quad (2.78)$$

สำหรับสารกึ่งตัวนำ p-type

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (2.79)$$

- ความหนาแน่นและสภาพคล่องของพาหะ

เมื่อทราบค่าความหนาแน่นของพาหะและชนิดของสารกึ่งตัวนำแล้ว จึงสามารถที่จะหาสภาพคล่องของพาหะ (carrier mobility) ได้จากสมการที่ (2.80)

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.80)$$

สภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะแสดงความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

- สารกึ่งตัวนำชนิด n

$$\mu_n = \frac{1}{qn\rho} \quad (2.81)$$

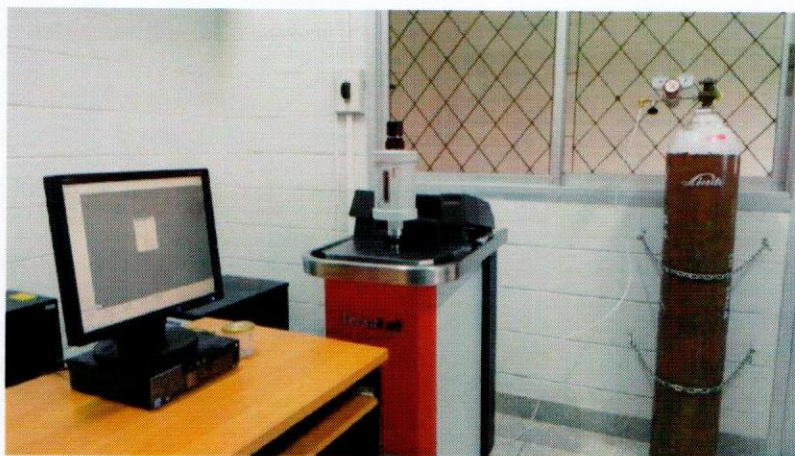
- สารกึ่งตัวนำชนิด p

$$\mu_p = \frac{1}{qp\rho} \quad (2.82)$$

เมื่อ q คือ ประจุ

ρ คือ สภาพต้านทาน

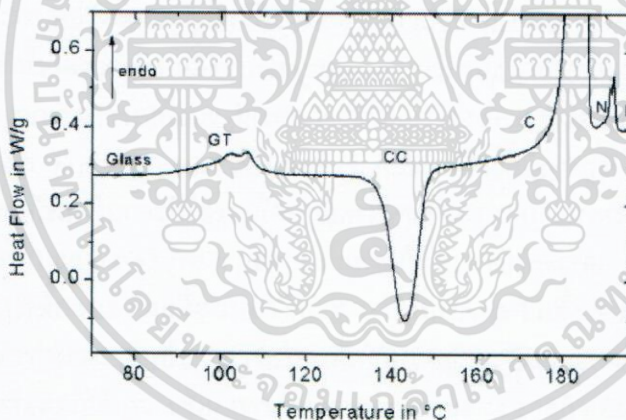
n หรือ p คือ ปริมาณของพาหะต่อลูกบาศก์เซนติเมตร



รูปที่ 2.32 เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ (VersaLab)

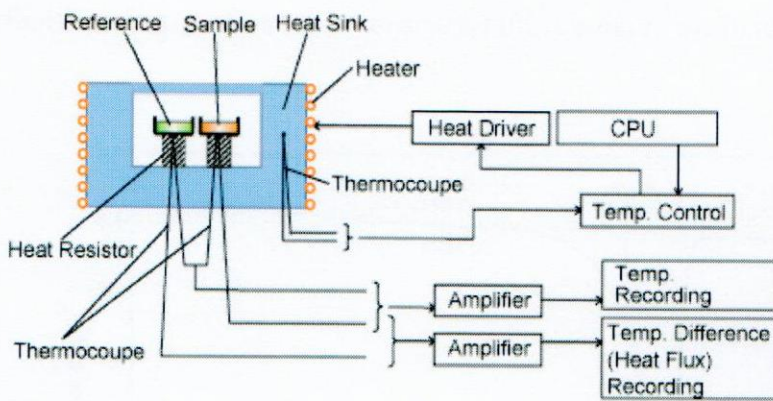
2.6.5 ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter ;DSC)

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (differential scanning calorimeter) หรือที่เรียกว่าเครื่อง DSC เป็นแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) เป็นเทคนิคการวัดพลังงานที่แตกต่างจากการใส่พลังงานเข้าไปในสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิโดยที่พลังงานที่ใส่เข้าไปจะต้องควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ DSC curve แสดงในรูป 2.33



รูปที่ 2.33 แสดงลักษณะทั่วไปของ DSC curve [32]

เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือทางกายภาพจะมีผลทำให้เกิดความร้อนขึ้น (emission heat หรือ exothermic) หรือดูดกลืนความร้อน (absorption of heat หรือ endothermic) กับสารตัวอย่าง พลังงานความร้อนที่ต้องใส่เข้ากับสารตัวอย่างหรือกับสารอ้างอิงเพื่อทำให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเท่ากัน เครื่อง DSC จะวัดได้โดยตรงทั้งอุณหภูมิและพลังงานความร้อนของการเปลี่ยนแปลง



รูปที่ 2.34 ส่วนประกอบเครื่องวิเคราะห์ DSC [39]

องค์ประกอบของเครื่องประกอบด้วยส่วนต่างๆ ที่สำคัญดังแสดงในรูปที่ 2.34 DSC Sensor กับ amplifier

1. เตาเผา (Furnace) และ เซ็นเซอร์ (sensor) ที่ใช้วัดอุณหภูมิ
2. โปรแกรม หรือ คอมพิวเตอร์
3. ระบบการแปลงข้อมูลหรือ การแสดงข้อมูลกราฟ

2.6.5.1 เซ็นเซอร์ (The sensor)

เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของทั้งตัวอย่าง และสารอ้างอิง ซึ่งเป็นเทอร์โมคัปเปิลถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะใช้เทอร์โมคัปเปิลเป็น copper-constan หรือ chromel-alumel ถ้าอุณหภูมิสูงจะใช้ Pt-Pt 13% Rh สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะอยู่ในถ้วย (Pan) แยกจากกันดังรูปที่ 2.34 แต่จะต้องรักษาให้อุณหภูมิทั้งสองเท่ากัน พลังงานจะถูกถ่ายเทมีปริมาณเท่ากับพลังงานที่ถูกดูดกลืนหรือพลังงานที่ออกมาเนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างซึ่งเป็นการวัดแคลอริมิเตอร์โดยตรง

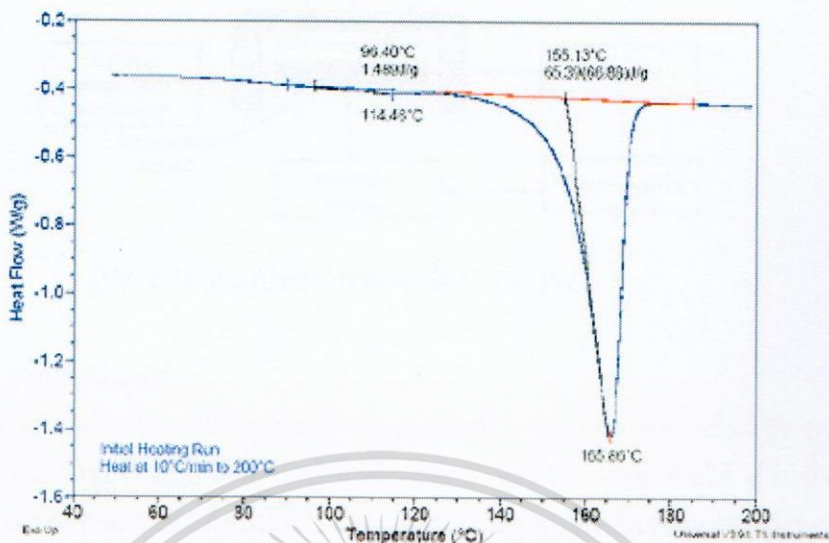
2.6.5.2 เตาเผา (Furnace) และ เซ็นเซอร์ (sensor) ที่ใช้วัดอุณหภูมิ

เตาเผาใช้กระแสไฟฟ้าในการให้ความร้อนโดยควบคุมด้วยระบบอิเล็กทรอนิกส์ในอัตราการให้ความร้อนจะอยู่ระหว่าง 0 และ 100 /min แต่ตามปกติจะใช้เวลาประมาณ 10 /min ในกรณีที่ใช้ DSC ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องจะต้องมีส่วนเครื่องทำความเย็นเสริมขึ้นมาให้เหมาะสมอาจใช้ไนโตรเจนเหลว หรือ ตัวทำความเย็นอื่นๆ ความร้อนที่ให้กับบล็อกจะวัดและควบคุมไปด้วยโปรแกรมที่ตั้งไว้ให้อุณหภูมิเพิ่มหรือลดก็ได้ ความร้อนสารตัวอย่าง Q_S และสารอ้างอิง Q_R ต่อช่วงเวลาหนึ่งจะไหลผ่านความต้านทาน R ไปยังสารตัวอย่าง และสารอ้างอิง อุณหภูมิสารตัวอย่าง T_S และสารอ้างอิง T_R จะเพิ่มขึ้นหรือลดลงหลังการให้ความร้อนกับสารทั้งสองเมื่ออุณหภูมิของสารตัวอย่าง และสารอ้างอิงที่ต่างกัน $\Delta T = T_S - T_R$ จะถูกวัดไว้ สารตัวอย่างและสารอ้างอิงจะมีสมบัติเฉื่อยต่อความร้อนซึ่งจะทำให้เสถียรด้วยอุณหภูมิที่ต่างกันโดยประมาณ เนื่องจากความจุความร้อนต่างกัน หลังจากเริ่มต้นเป็นช่วงเวลาหนึ่งอุณหภูมิจะเพิ่มหรือลด กราฟที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ΔT เทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิของสารตัวอย่าง T_S จะมีลักษณะดังรูปที่ 2.35

2.6.5.3 คอมพิวเตอร์ และ display

เครื่อง DSC มีความจำเป็นต้องใช้คอมพิวเตอร์เพื่อการควบคุมกระบวนการและข้อมูลซึ่งจะต้องเร็ว สัญญาณที่วัดได้จะถูกเปลี่ยนเป็นสัญญาณ ΔP (differential electrical power) โดยให้

แคลลอริมิเตอร์ที่มีค่าความไวสูง (calorimetric sensitivity) เก็บในซอฟต์แวร์ ออกมาเป็นกราฟดังรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.35 แสดง DSC curves [39]

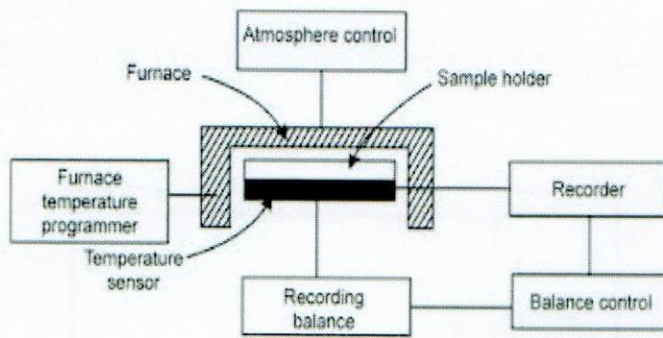
2.6.7 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis ; TGA)

เป็นเทคนิคการวิเคราะห์ด้วยการวัดมวลของสารซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิหรือฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ในขณะที่สารได้รับความร้อนตามอุณหภูมิที่โปรแกรมติดตั้งไว้

Thermogravimetric มีวิธีทำการวัดอยู่ 3 วิธี คือ

1. ใช้ isothermal Thermogravimetry วิธีการนี้ใช้วัด มวลของสารตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับเวลาที่อุณหภูมิคงที่
2. ใช้ quasi – iso thermal Thermogravimetry วิธีการนี้สารตัวอย่างจะถูกเผาจนได้มวลคงที่ในแต่ละชุดเมื่อใช้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น
3. ใช้ dynamic Thermogravimetry วิธีการนี้สารตัวอย่างจะถูกเผาในสิ่งแวดล้อม ที่อุณหภูมิหลากหลายเมื่อใช้อัตราคงที่

Thermogravimetric Analysis (TGA) เป็นวิธีการวิเคราะห์ขั้นพื้นฐานในการวิเคราะห์ความร้อนที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร เครื่องมือที่สร้างขึ้นอยู่รอบๆเตาเผา (furnace) ซึ่งจะต่อกับ thermobalance ได้รับการพัฒนาจาก K. Honda ในปี 1915 เป็นคนแรกที่สร้างเครื่องชั่งชนิดนี้ ต่อมาได้พัฒนาให้มีไวต่อการวัดเพิ่มขึ้น และบันทึก curve ของ Δm vs T เป็นแบบอัตโนมัติ และควบคุมเครื่องมือตลอดจนอัตราการให้ความร้อนด้วยระบบคอมพิวเตอร์



รูปที่ 2.36 ส่วนประกอบของเครื่อง TGA [32]

2.6.7.1 Thermobalance

เครื่อง TGA ที่ทันสมัยประกอบด้วยส่วนที่สำคัญและจำเป็น 3 อย่าง คือ เครื่องชั่ง เตาเผา และเครื่องมือที่ใช้ควบคุม ดังรูปที่ 2.36 เครื่องชั่งเป็นที่มีไวต่อการชั่งสูง และเชื่อถือได้ ส่วนนี้จะอยู่ตรงกลางของเครื่อง บริษัทส่วนมากที่ผลิตเครื่อง TGA sensitivity ของเครื่องชั่งจะอยู่ในระดับ $1 \mu\text{g}$ และน้ำหนักสูงสุดที่จะรับได้ คือ 1 กรัม โดยทั่วไปการทดลองโดยใช้ TGA ตัวอย่างจะใช้น้ำหนักเพียง 10 ถึง 50 mg

2.6.7.2 เตาเผา (furnace)

ช่วงของอุณหภูมิของเตาเผาที่ใช้ในนั้นขึ้นกับวัสดุที่ใช้สร้าง ถ้าช่วงอุณหภูมิที่ใช้ถึง $1000 - 1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ถ้าใช้ fused quartz tube ร่วมกับ kanthal - type heating element materials อาจจะใช้ได้ถึงอุณหภูมิ $1500 - 1700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ต้องการวัสดุทนไฟที่เป็นเซรามิก เช่น อะลูมินา หรือ มุลไลต์ การใส่สารตัวอย่าง มีด้วยกันอยู่ 3 ทางเมื่อเทียบกับเครื่องชั่งและเตาเผาดังรูปที่ ในแต่ละตำแหน่งจะมีข้อดีและข้อเสียคล้ายกัน คือ ตัวอย่างจะต้องได้รับความร้อนอย่างสม่ำเสมอทุกส่วนของเตาเผาและเครื่องชั่งจะต้องได้รับการป้องกันจากความร้อนและแก๊สที่มีฤทธิ์กัดกร่อน

2.6.7.3 ถ้วยแพลตินัมหรืออะลูมินัม (Pt, Al crucible)

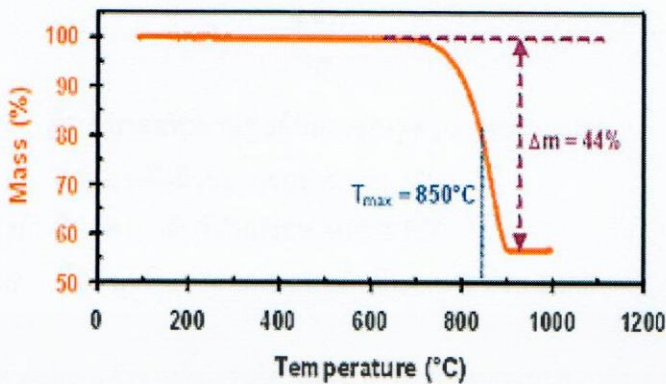
วัสดุที่จะใช้สำหรับใส่สารตัวอย่างและสารอ้างอิง จะต้องไม่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนซึ่งจะมีผลกระทบต่อผลการทดลองอย่างมาก โดยเฉพาะบรรยากาศที่อยู่รอบสารตัวอย่างจะต้องอยู่ในสภาวะสมดุล เช่น ถ้าตัวอย่างเป็น CaCO_2 เมื่อได้รับความร้อนจะสลายตัวเกิดแก๊ส CO_2 ถ้วยที่ใส่สารตัวอย่างถ้าเปิดไว้ CO_2 ที่เกิดขึ้นจะอยู่กักจ่อออกไป โดยการให้อากาศเข้าไป ในกรณีที่จะเปลี่ยนถ้วยใส่สารตัวอย่างจาก Al เป็น Pt หรือ silica (SiO_2) หรือ alumina จะต้องพิจารณาให้ดี เพราะถ้วยแต่ละชนิดมีการนำความร้อนและการถ่ายเทความร้อนที่แตกต่างกัน รูปร่างของถ้วยก็มีส่วนสำคัญ เช่น ถ้วยตื้นหรือปากกว้างจะช่วยให้เกิดการแพร่ของแก๊สเข้าทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างและทำให้เกิดการแพร่กระจายของแก๊สที่เกิดจากปฏิกิริยาออกไปได้ง่าย แต่ถ้าถ้วยปากแคบ และลึกอาจทำให้เกิดแก๊สหมุนเวียนยาก

2.6.7.4 โปรแกรมเมอร์ (Programmer)

อุณหภูมิของเตาวัดได้จากเทอร์โมคัปเปิล สัญญาณจากเทอร์โมคัปเปิลของเตาเผา จะส่งไปยังโปรแกรมเมอร์และอุณหภูมิที่ได้กำหนดไว้หรือ set up ไว้ด้วยผู้ทำการวัด ถ้าอุณหภูมิต่ำเกินไป ระบบจะตอบสนองด้วยการเพิ่มกำลังการจ่ายไฟฟ้าให้สูงขึ้นกับเตาเผา แต่ถ้าอุณหภูมิสูงเกินไปกำลังการจ่ายไฟฟ้าก็จะถูกลดลงด้วยอัตราที่เหมาะสมซึ่งอยู่ในช่วง $10 \text{ K/min} - 100 \text{ K/min}$

2.6.7.5 สารตัวอย่าง (sample)

โดยทั่วไปจะใช้สารตัวอย่างเป็นของแข็ง น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้จะอยู่ในช่วงของ 10 - 50 mg ซึ่งควรจะต้องบริสุทธิ์และบดให้ละเอียด



รูปที่ 2.37 แสดง Dynamic thermogravimetry [39]

2.6.6 การวัดรูพรุนและการกระจายของรูพรุน (porosity and pore size Distribution measurement)

รูพรุนที่เกิดขึ้นในเซรามิกนั้นเกิดจากการนำผงไปขึ้นรูปและเผาอบพูนึก ในกระบวนการเผาอุณหภูมิของสารจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง รูจะเป็นช่องว่างที่เชื่อมต่อกันไม่สนิทเป็นพื้นเดียวกัน ดังนั้นนิยามของรูพรุน คือ สัดส่วนของปริมาตรของรูต่อปริมาตรของวัสดุ เนื่องจากปริมาตรของแข็งประกอบด้วยรูหลายประเภท เช่น อุณหภูมิรูภายในที่สามารถเปิดสู่ผิววนอกเรียก รูพรุนเปิด (open pores) หรือหากไม่สามารถเปิดออกสู่ภายนอก เรียก รูพรุนปิด (Close pores) ดังนั้นจะถือได้ว่ารูพรุนและความพรุนเป็นสมบัติของเซรามิก เพราะสามารถทำให้ทราบว่าจะนำเยื่อเซรามิกใช้งานอย่างไรเพื่อก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด การวัดขนาดของรูพรุนทำได้หลายวิธี แต่เทคนิคแต่ละเทคนิคมีข้อดีและข้อเสียดังนี้

1. Mercury Porosimetry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์รูพรุนได้อย่างแม่นยำมาก แต่ไม่สามารถวิเคราะห์รูพรุนแบบปิดได้ และสามารถวัดการกระจายรูพรุนได้ในช่วง $0.003 - 360 \mu m$
2. Gas adsorption เทคนิคนี้ไม่เหมาะสำหรับรูพรุนขนาดใหญ่แต่เหมาะสำหรับรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และสามารถวัดการกระจายของรูพรุนได้ในช่วง $0.00035-0.5 \mu m$
3. Image analysis เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้เฉพาะรูพรุนเปิด รูพรุนปิดหลังจากการขัดเท่านั้น
4. Helium pycnometry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ความพรุนตัวทั้งหมด คือ สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด แต่ไม่สามารถทราบขนาดที่แน่นอนของรูพรุนได้
5. Water adsorption เทคนิคที่ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูพรุน เช่น ขนาดและการกระจายตัวได้

จากงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดรูพรุนด้วยเทคนิค Mercury Porosimetry เป็นการวัดความพรุนโดยใช้ปรอท วิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1945 ซึ่งปรอทเป็นของเหลวที่เหมาะสมในการวิเคราะห์เนื่องจากว่าปรอทมีความตึงผิวสูงและทำให้วัสดุเปียกน้อยลง แต่อย่างไรก็ตามปรอทไม่สามารถแทรก

เข้าไปอยู่ในรูพรุนได้ด้วยตัวเอง ดังนั้น พื้นฐานการตรวจวัดจึงเป็นไปตามสมการ Washburn equation ดังสมการที่ (2.83) ที่ความสัมพันธ์ของความดันในปรอทให้อยู่ภายในรูพรุน และช่องที่รูพรุนเชื่อมติดกัน แรงดัน (P) ขึ้นอยู่กับมุมสัมผัส (θ) และแรงตึงผิว (γ)

$$d_p = -\frac{4 \cdot \sigma}{p} \cos \theta \quad (2.83)$$

d_p คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน หน่วย เมตร

σ คือ แรงตึงผิวของปรอท หน่วย N/m

p คือ ความดันที่อัดปรอท หน่วย PSI

θ คือ มุมที่ปรอทตกกระทบกับชิ้นงาน หน่วย องศา

และสามารถหาความพรุนตัวของชิ้นงานได้ โดยหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ยังไม่ได้อัดด้วยปรอท และความหนาแน่นของชิ้นงานที่ถูกด้วยอัดปรอท ซึ่งเมื่อทำการอัดปรอทไปยังชิ้นงานทำให้ปรอทไปแทนที่ในรูพรุนของชิ้นงาน และสามารถคำนวณหาค่าความพรุนตัวของชิ้นงานได้ดังสมการที่ (2.84)

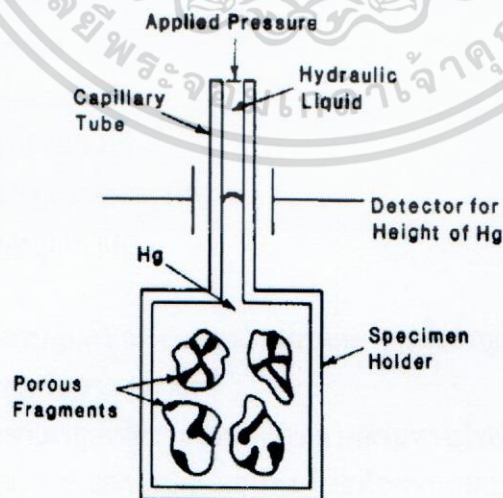
$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \times 100 \quad (2.84)$$

เมื่อ ε คือ ความพรุนตัว

ρ_b คือ ความหนาแน่นรวม Kg/m^3

ρ_t คือ ความหนาแน่นจริง Kg/m^3

Washburn equation การคำนวณแรงขับปรอทออกจากรูเท่ากับความดันที่อัดปรอทเข้าไปในรู



รูปที่ 2.38 ลักษณะของ Mercury Pore seizer

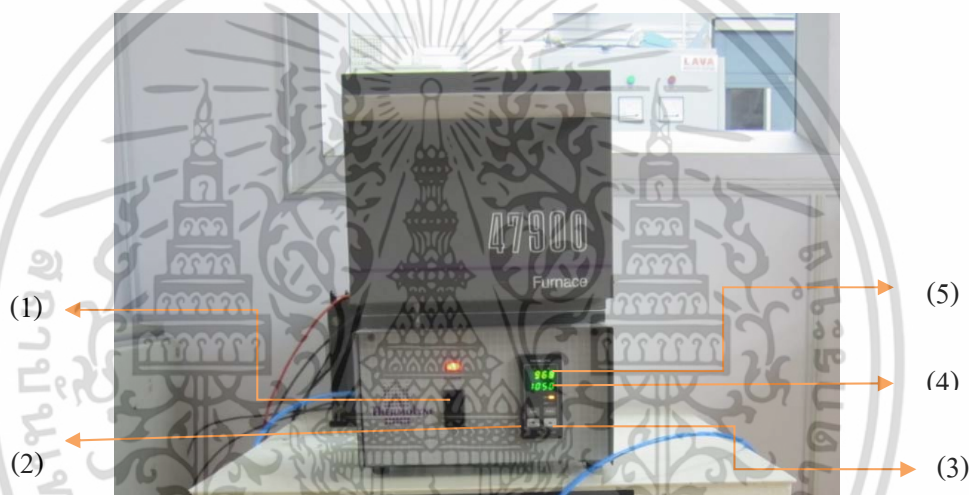
บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้เป็นการนำเสนอวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย วิธีการสังเคราะห์ และเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย

3.1.1 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3.1 เตาเผาเยื่อ ThermoLynx รุ่น 47900 Furnace กว้าง 28.6 เซนติเมตร ลึก 39.40 เซนติเมตร. สูง 45.70 เซนติเมตร อัตราการใช้ไฟฟ้า 220-240 โวลต์ 4.2 แอมป์ กำลังไฟฟ้า 1000 วัตต์มีอุณหภูมิสูงสุดที่ 1200°C

- (1) สวิตช์เปิด/ปิด
- (2) ปุ่มปรับลดอุณหภูมิ
- (3) ปุ่มปรับเพิ่มอุณหภูมิ
- (4) แสดงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน
- (5) แสดงอุณหภูมิเตาเผา

เตาเผาประกอบด้วย ระบบควบคุมความร้อนของเตาเผาและ การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา

- 1) ระบบควบคุมความร้อนของเตาเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ช่องความร้อนของเตาเผาถูกให้ความร้อนโดยขดลวดต้านทานไฟฟ้า 2 เส้น และมีฉนวนกันความร้อนเป็นแบบไฟเบอร์เซรามิก อุณหภูมิถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมแบบสัดส่วนอัตโนมัติโดยใช้เทอร์โมคัปเปิลชนิด K สำหรับป้อนกลับข้อมูลหรือ ควบคุมเปอร์เซ็นต์ของข้อมูลเข้า การควบคุมจะอยู่ด้านใต้ของช่องความร้อน และมีฉนวนป้องกันจากความร้อนที่เกิดขึ้นในช่องความร้อนของเตาเผา ไฟสีเหลือง (CYCLE) ในรูปที่ 3.2 จะสว่างขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าถูกจ่ายให้เตาเผา ระบบป้องกันของเตาเผาจะลดการจ่ายกำลังไฟฟ้าเพื่อให้ความร้อนแก่สารเมื่อประตูของเตาเผาถูกเปิด



รูปที่ 3.2 ปุ่มเปิด/ปิด เตาเผา และไฟแสดงผล

การควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาชนิดนี้มีทั้งหมด 2 แบบคือ การควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวเอง (Manual Temperature Control) และการควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ (Programmable Temperature Control)

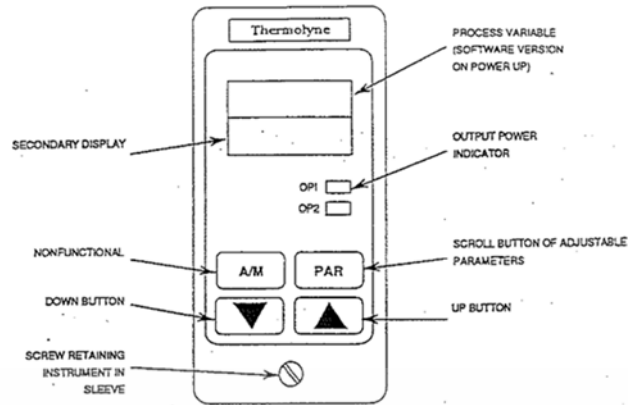
- การควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวเอง (Manual Temperature Control)

ตัวควบคุมของเตาเผานี้ประกอบไปด้วยกลไกของเปอร์เซ็นต์การป้อนข้อมูล โดยการใช้ปุ่มกับตัวเลขอ้างอิงเพื่อตั้งอุณหภูมิ และมีเตอร์แบบสเกลคู่สำหรับการอ่านค่าอุณหภูมิ ตัวควบคุมอุณหภูมิเหล่านี้จะไม่ได้รับการป้อนข้อมูลจากช่องความร้อน ดังนั้น การแสดงผลของตัวดำเนินการจำเป็นต้องได้รับการตรวจสอบให้แน่ใจว่าได้มีการการทำงานที่ถูกต้องของเตาเผา และเพื่อป้องกันอุณหภูมิที่ควบคุมไม่ได้

- การควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ (Programmable Temperature Control)

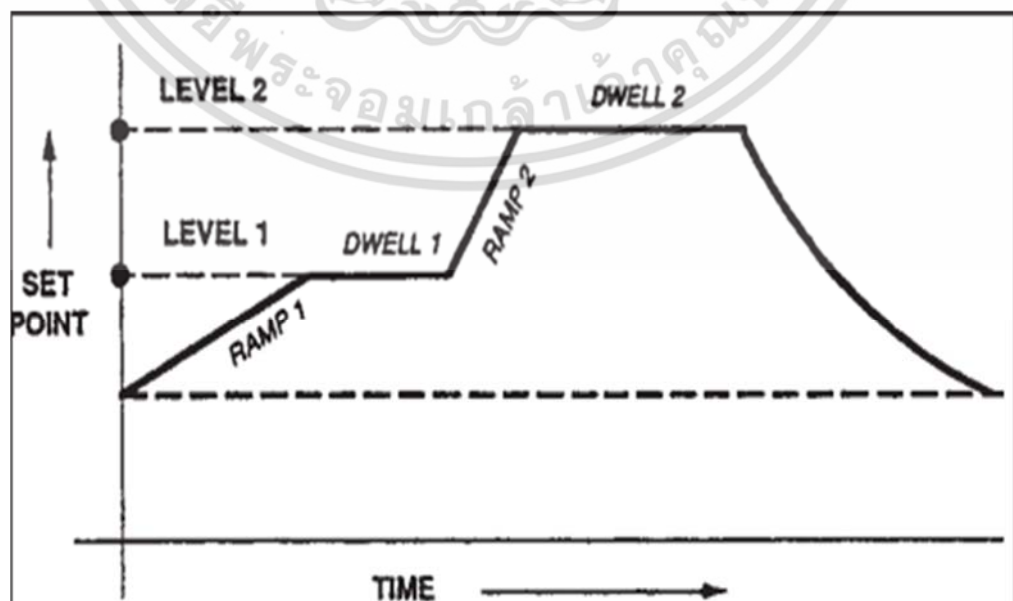
ตัวควบคุมของเตาเผานี้ประกอบไปด้วยไมโครโพรเซสเซอร์ที่มีทั้งหมด 3 โหมด (Proportional, Integral, Derivative) เป็นตัวควบคุมการตั้งจุดอุณหภูมิกับโปรแกรมป้องกันอุณหภูมิที่สูงเกินไปและกลไกการสับเปลี่ยนข้อมูลขาออกที่เหมาะสมเพื่อควบคุมเตาเผา ค่าที่อ่านได้บนจอแสดงผลของช่องความร้อน (ด้านบนของจอแสดงผล) และตั้งจุดอุณหภูมิที่จอแสดงผลด้านล่าง นอกจากนี้ไม่ได้กดปุ่ม PAR (Parameter) ดังแสดงตามรูปที่ 3.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.3 โปรแกรมควบคุมแบบ 2 ram & 2 dwell

ซึ่งการควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติของเตาเผาเรื่องนี้ใช้การควบคุมอุณหภูมิแบบโปรแกรม 2 ram & 2 dwell ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ramp 1 คือ อัตราการเพิ่มหรือการลดของความร้อนใน องศาต่อนาที, level 1 คือ ระดับอุณหภูมิที่ ramp 1 จะขึ้นไปถึง, dwell 1 คือ ระยะเวลาใน 1 นาทีเพื่อที่จะรักษาระดับให้คงอยู่ในระดับอุณหภูมิที่ 1, ramp 2 คือ อัตราการเพิ่มหรือลดความร้อนในองศาต่อ นาที, level 2 คือ ระดับอุณหภูมิที่ ramp 2 จะขึ้นไปถึงและ dwell 2 คือ เวลาใน 1 นาทีเพื่อที่รักษาระดับให้คงอยู่ในระดับอุณหภูมิที่ 2 ถ้าโปรแกรมอยู่ระหว่างการดำเนินงานหรือรักษาระดับการดำเนินงานให้กดปุ่ม PAR 1 ครั้งจะปรากฏไปที่จอแสดงผลด้านล่างเพื่อบอกสถานะปัจจุบันของโปรแกรม (ramp 1, dwell 1, ramp 2, dwell 2) พร้อมด้วยบอกค่าองศาเซลเซียสหรือ องศาฟาเรนไฮต์ และถ้าโปรแกรมปัจจุบันอยู่ในทั้ง dwell 1 และ dwell 2 ค่าที่แสดงออกมาข้างล่างพารามิเตอร์เหล่านี้สะท้อนให้เห็นถึงเวลาที่คงอยู่ในช่วงของ dwell 1 และ dwell 2

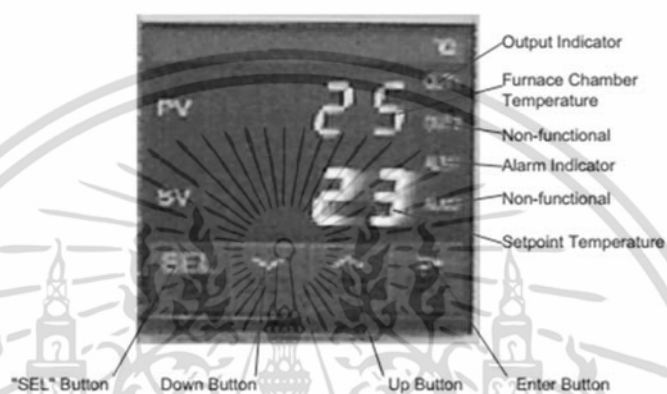


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานั้น ไม่อนุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.4 แสดงตัวอย่างลักษณะแบบจำลองของโปรแกรม

2) การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา

การควบคุมอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การใช้งานทำได้โดยการกดปุ่ม Up Button และ Down Button เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่ต้องการ โดยอุณหภูมิที่ถูกตั้งไว้จะปรากฏออกมาที่จอแสดงผลด้านล่าง ดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 จอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง

หากต้องการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ให้กดปุ่ม Up Button หรือ Down Button จนกระทั่งอุณหภูมิที่ต้องการแสดงบนจอแสดงผลจึงหยุดกด ในตอนนี้จะเริ่มให้ความร้อนแก่เตาเผา หากอุณหภูมิที่ตั้งใหม่สูงกว่าอุณหภูมิห้องในปัจจุบัน อุณหภูมิของเตาเผาจะถูกวัดโดยเทอร์โมคัปเปิลที่ตั้งแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2 เครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว



3.1.3 ครกบดสาร (Alumina mortar)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.8 Alumina mortar

อะลูมินา(Alumina) มีชื่อเรียกทางเคมีว่า อะลูมิเนียมออกไซด์ มีสูตรทางเคมี คือ Al_2O_3 โดยปกติจะมีสีขาว หรือไม่มีสี ได้ถูกนำมาเป็นวัสดุที่ใช้ในการทำครกบดสาร(Alumina mortar) เนื่องจากโครงสร้างของอะลูมินา ประกอบด้วยพันธะระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนที่มีความแข็งแรงมาก และอะลูมินายังทนความร้อน และการกัดกร่อนจากสารเคมีชนิดต่างๆ ได้เป็นอย่างดี[32]ครกบดสารที่ใช้ในการทดลองนี้ ประกอบด้วยอะลูมินา 99.5% มีความจุทั้งหมด 15 มิลลิลิตร มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 65 มิลลิเมตร สูง 31 มิลลิเมตร

3.1.4 เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.9 เครื่องชั่งตวงวัด 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.10 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ ของเครื่องชั่งน้ำหนักรุ่น Sartorius- AZ Series

- | | |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1 หน่วยของน้ำหนัก | 7 เริ่มการใช้งานโปรแกรมอื่นๆ |
| 2 ตัวบ่งชี้การคำนวณค่า (ไม่ใช่ค่าน้ำหนัก) | 8 ปุ่มลบ(ลบการทำงาน)ปุ่มนี้โดยทั่วไปใช้ใน |
| 3 หักค่าน้ำหนักของภาชนะ | การยกเลิกการทำงาน - ออกจากโปรแกรม |
| 4 สัญลักษณ์โหมดการใช้งาน | - ออกจากเมนูปฏิบัติการ |
| 5 สัญลักษณ์มวลรวม หรือค่าสุทธิ | 9 ปุ่ม เปิด/ปิด |
| 6 การส่งออกข้อมูล ปุ่มนี้เพื่อส่งค่าที่อ่านได้ | 10 สัญลักษณ์สำหรับช่วงศูนย์ |
| ไปในตัวเชื่อมต่อข้อมูล | 11 แสดงค่าน้ำหนักในหน่วยน้ำหนักที่เลือก |
- ขั้นตอนการใช้งานเบื้องต้น

1. เปิดเครื่องชั่ง โดยกดปุ่ม
2. ทำการหักค่าน้ำหนักของของภาชนะให้สู่สมดุล โดยกดปุ่ม
3. ปิดเครื่องชั่ง โดยกดปุ่ม

3.1.5 อุปกรณ์อัดรูปแท่ง



รูปที่ 3.11 อุปกรณ์อัดแท่งทำจากสแตนเลส

- (1) มีขนาดความกว้าง 2.00 ซม. ความหนา 0.50 ซม. และความยาว 2.60 ซม.
- (2) มีขนาดความกว้าง 2.00 ซม. ความหนา 0.50 ซม. และความยาว 2.00 ซม.
- (3) มีขนาดความกว้าง 4.50 ซม. ความยาว 5.00 ซม. และความสูง 3.00 ซม.

3.1.6 อุปกรณ์อัดรูปวงกลม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้




รูปที่ 3.12 อุปกรณ์อัดเม็ดทำจากสแตนเลส

- (1) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.23 ซม. ความสูง 7.70 ซม.
- (2) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.23 ซม. ความสูง 0.60 ซม.
- (3) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.80 ซม. ความสูง 6.00 ซม.

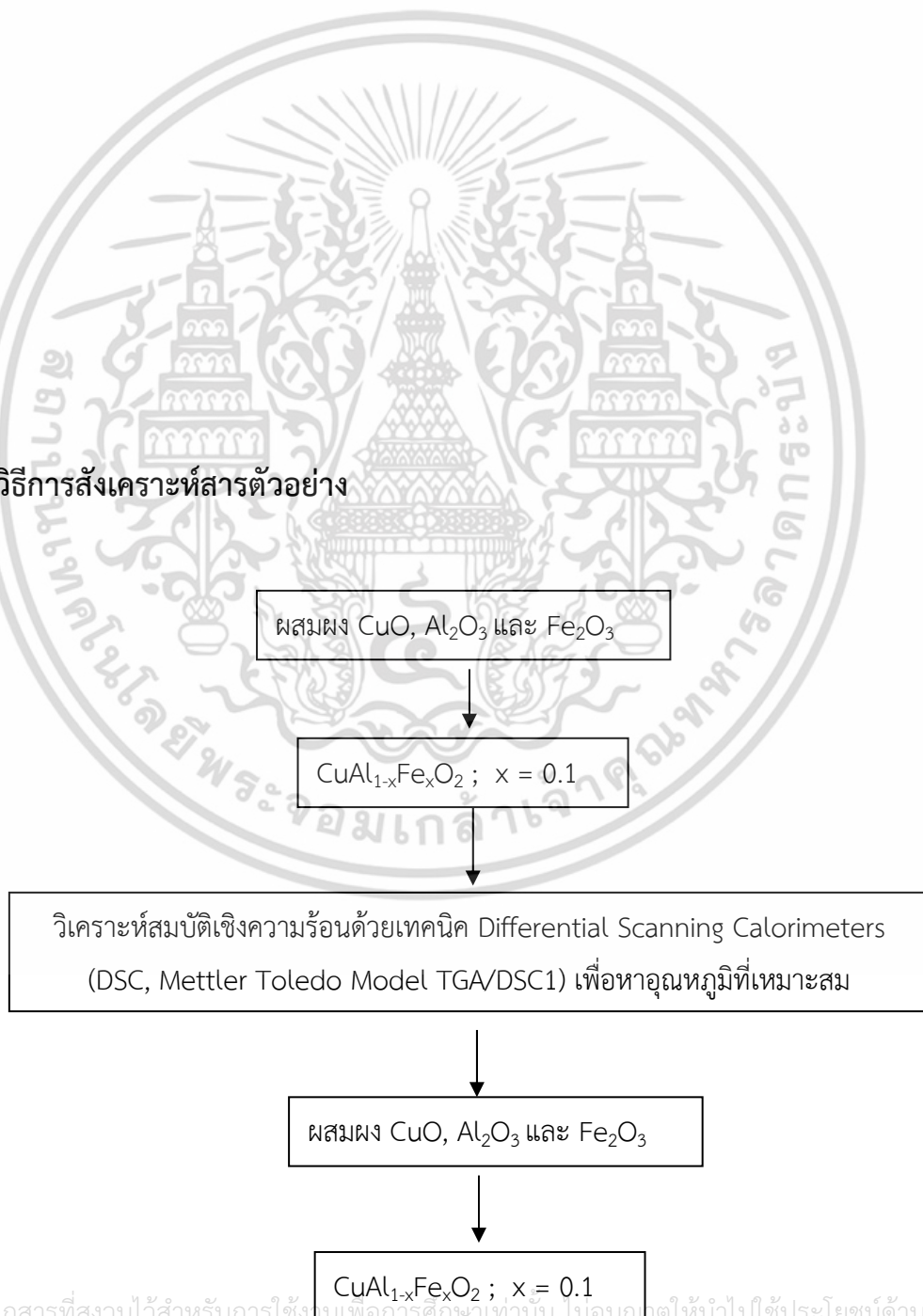
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการวิจัย

สารตั้งต้น	ชื่อสาร	ความบริสุทธิ์	บริษัทที่ผลิต
 รูปที่ 3.13 ผง Fe ₂ O ₃	ผง Fe ₂ O ₃ Iron Oxide	99.0 %	Sigma-Aldrich
 รูปที่ 3.14 ผง CuO	ผง CuO Copper Oxide	≥98 %	Sigma-Aldrich

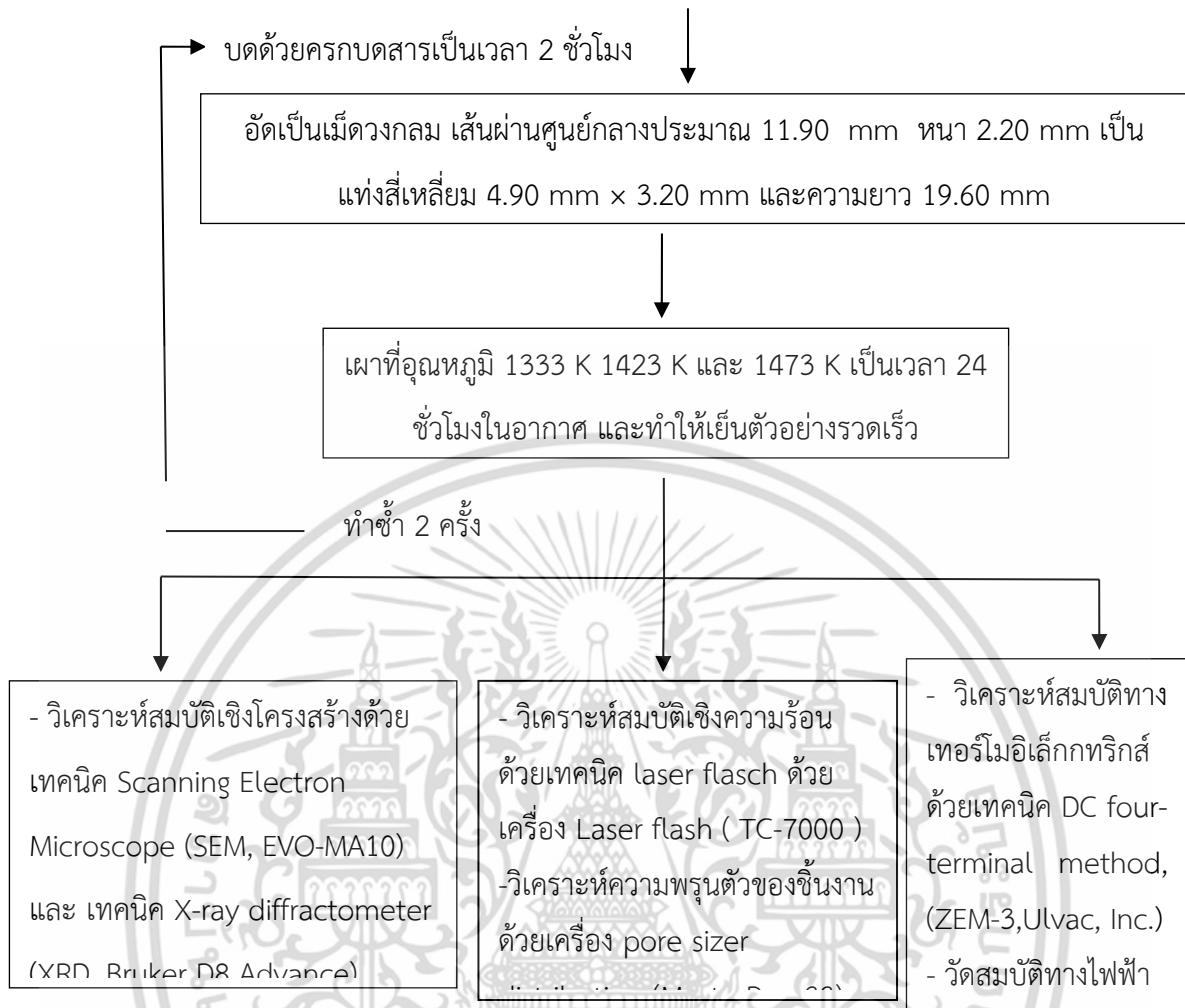
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

 <p>รูปที่ 3.15 ผง Al_2O_3</p>	<p>ผง Al_2O_3 Aluminum Oxide</p>	<p>$\geq 99 \%$</p>	<p>Sigma-Aldrich</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------	--------------------------------	----------------------

3.2 วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง

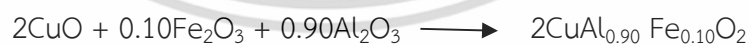


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง รูปที่ 3.15 แผนผังการเตรียมสาร (solid state reaction) มีขั้นตอน
ดังนี้

1. ผสมผงของสารเคมีตั้งต้น CuO Al_2O_3 และ Fe_2O_3 ถูกชั่งตามอัตราส่วนที่คำนวณดังนี้



$$2\text{CuO} = 2 \times (69.546 + 15.999) = 159.0960 \longrightarrow 1.0000 \text{ g}$$

$$0.90\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.90 \times ((26.981 \times 2) + (15.999 \times 3)) \longrightarrow \frac{91.7631}{159.0960} = 0.5767 \text{ g}$$

$$0.10\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.10 \times ((55.845 \times 2) + (15.999 \times 3)) \longrightarrow \frac{15.9687}{159.0960} = 0.1003 \text{ g}$$

แล้วนำมาบดผสมกันโดยใช้ครกบดสาร(Alumina mortar) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. นำผงสารตัวอย่างที่ถูกเตรียมในข้อที่ 1 ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1) โดยกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียส/นาที
3. นำผงสารตัวอย่างที่ถูกเตรียมในข้อที่ 1 ไปอัดในเป็นเม็ดวงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 11.90 มิลลิเมตร หนาประมาณ 2.20 มิลลิเมตร และเป็นแท่งสี่เหลี่ยม 4.90 มิลลิเมตร × 3.20 มิลลิเมตร และความยาวประมาณ 19.60 มิลลิเมตรด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิกโดยใช้แรงอัดที่ 1000 ตัน
4. นำสารตัวอย่างที่ได้ในเตาไฟฟ้าไปเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอากาศ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว
5. นำสารตัวอย่างที่เผาแล้วมาบดให้ละเอียดแล้วทำซ้ำตามข้อที่ 3-4 ซึ่งทำทั้งหมด 2 ครั้ง จากนั้นนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆดังนี้
 - วัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM, EVO - MA10) โดยใช้โหมด backscattered electrons, วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) , โหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 15 KV ใช้กำลังขยาย 20000 เท่า และเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance) โดยวัดจากมุม $2\theta = 20-80$ องศา และเพิ่มขึ้น 0.02 องศาต่อ 1 วินาที
 - วัดหาขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนด้วยเครื่อง Pore sizer distribution โดยใช้ปรอทอัดเข้าไปที่รูพรุนของสารตัวอย่าง ใช้ความดัน 30000 psi
 - วัดค่าสภาพการนำความร้อนโดยเครื่อง Laser flash (TC-7000) ทำการวัดที่อุณหภูมิห้องถึง 873 K
 - วัดสมบัติเชิงไฟฟ้าโดยเครื่อง ZEM – 3 วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, (ZEM-3, Ulvac, Inc.) ทำการวัดที่อุณหภูมิ ห้องถึง 873 K
 - วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Transport Option, ETO) โดยเครื่อง versalab เพื่อวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและสภาพคล่องของพาหะ โดยใช้ปรากฏการณ์ฮอลล์ ที่สนามแม่เหล็ก 1.5 T ที่อุณหภูมิ 300 K และ 350 K

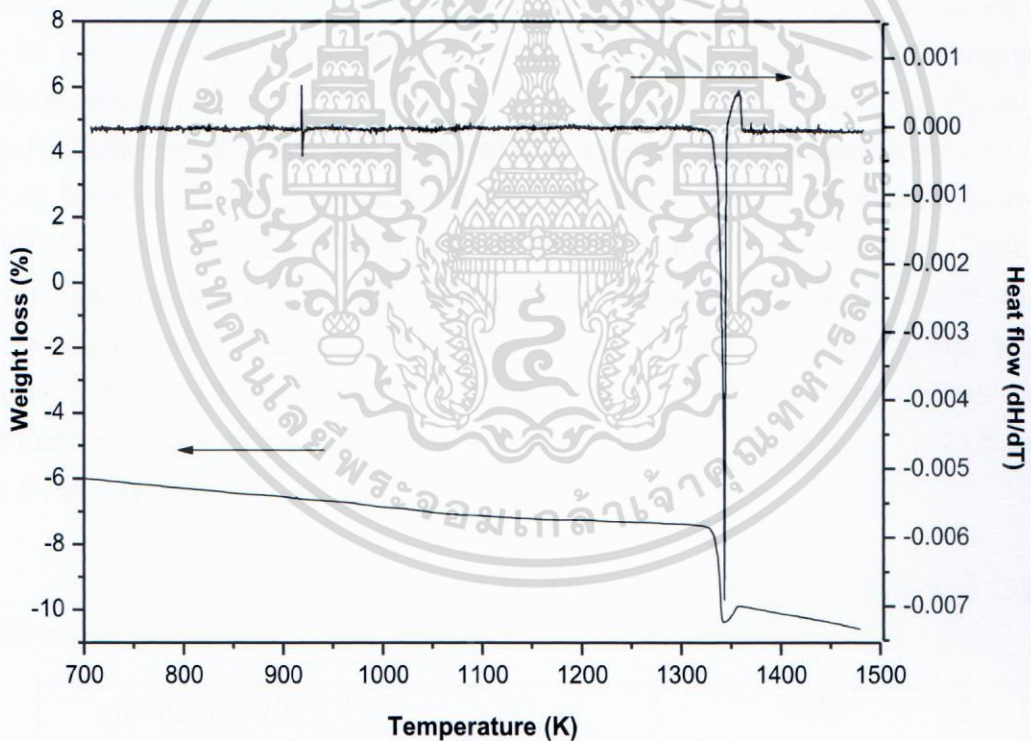
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในบทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลของการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยผลการวิเคราะห์ต่างๆ แสดงดังต่อไปนี้

4.1 ผลการวิเคราะห์ DSC/TGA ของสารผสม CuO Al_2O_3 และ Fe_2O_3

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของสารประกอบด้วยเทคนิค Differential scanning calorimeter (DSC) และ Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยนำผง CuO Al_2O_3 และ Fe_2O_3 จำนวน 1.0000 กรัม 0.5760 กรัม และ 0.1003 กรัม ตามลำดับ มาบดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์ DSC/TGA ซึ่งกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ เท่ากับ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ทำการทดสอบในบรรยากาศตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1483 K



รูปที่ 4.1 DSC/TGA ของสารประกอบโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ DSC/TGA พบว่าผล TGA ที่อุณหภูมิ 1343 K น้ำหนักจะลดลง 3.19 % ในขณะที่เดียวกันผลของ DSC จะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) ช่วงอุณหภูมิ 1323 - 1353 K และเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ช่วงอุณหภูมิ 1353 - 1373 K จากงานวิจัย K.Park และคณะ [4] ได้สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ นำไป

วิเคราะห์ DTA พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 1324 - 1359 K จะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic) โดยช่วงระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาดังกล่าว โดย K.Park และคณะ [4] ได้กล่าวว่าเป็นช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ (4.1) โดยช่วงอุณหภูมิดังกล่าวมีค่าใกล้เคียงกับผล DSC ของงานวิจัยนี้ ดังรูปที่ 4.1 ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่า การเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อนในช่วง 1323 - 1353 K เป็นปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นรวมตัวกันได้โครงสร้างดีลาฟอสไซด์



แต่อย่างไรก็ตามยังไม่สามารถสรุปช่วงการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนได้ ดังนั้นจึงเตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยผสมผง CuO Al_2O_3 และ Fe_2O_3 นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K เพื่อที่จะหาการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว

4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

4.2.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

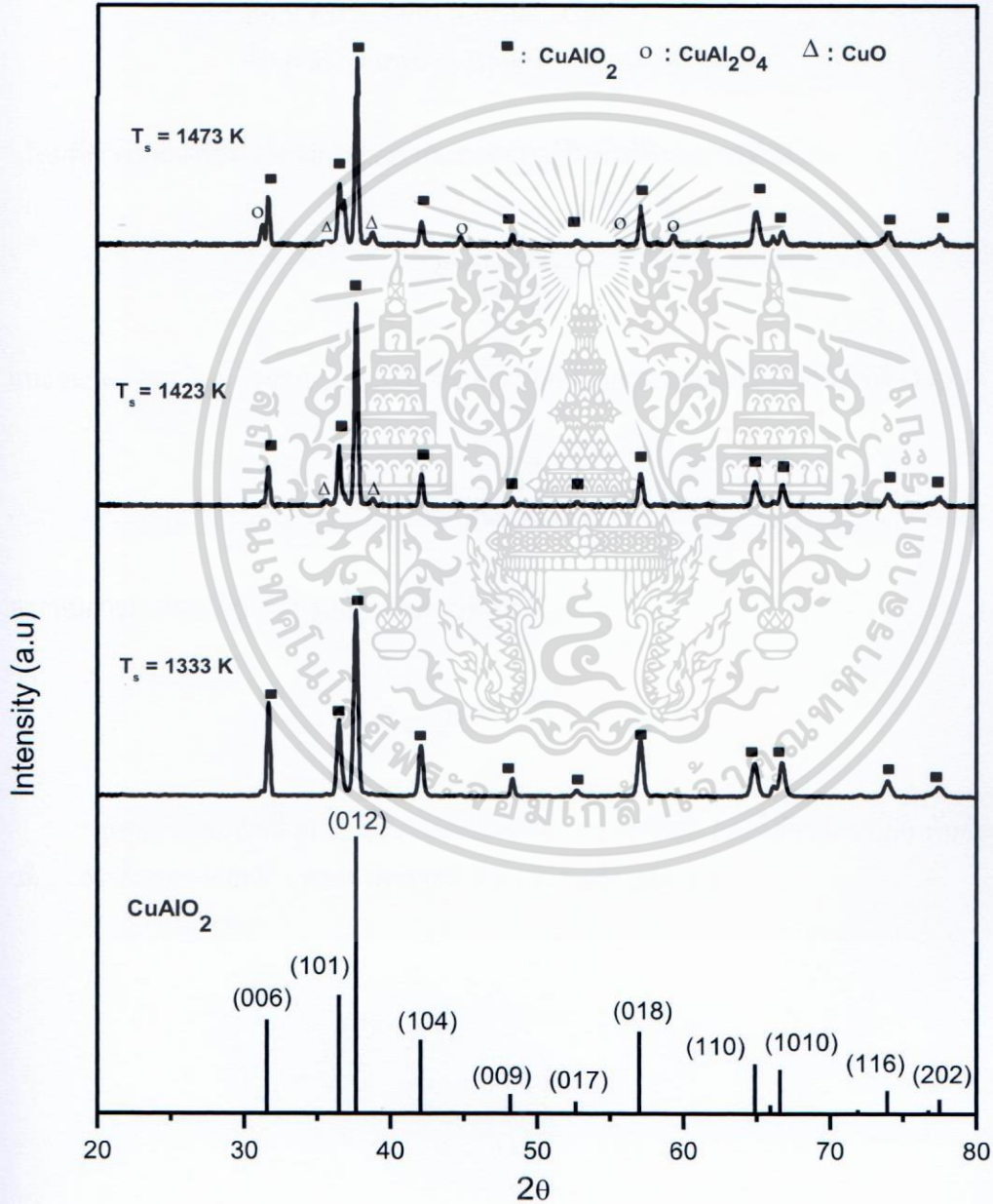
การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของสารประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ซึ่งทำการวัดตั้งแต่มุม $2\theta = 20 - 80$ องศา อัตราการเพิ่มของมุม 0.02 องศาต่อวินาที รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เผาอุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K พบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เพียงโครงสร้างเดียว โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75-2359 มียูนิตเซลล์เป็นแบบเฮกซะโกนอล ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K เกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นหลัก และเกิดโครงสร้าง CuO เพียงเล็กน้อยที่มุม 35.60 องศา และ 38.77 องศา เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 74-1021 และชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K เกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ และ โครงสร้าง CuO ที่มุม 35.61 องศา และ 38.77 องศา และ CuAl_2O_4 ที่มุม 31.24 องศา 44.79 องศา 55.60 องศา และ 59.30 องศา เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 73 - 1958 และจากผล XRD คำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึกของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473

อุณหภูมิที่เผา (K)	a (Å)	c (Å)
1333	2.8741	16.9325
1423	2.8717	16.9427
1473	2.8708	16.9133

จากตารางที่ 4.1 พบว่าค่าคงที่โครงสร้างผลึกของชิ้นงานที่เผาอุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีแกน a และ c มีค่าใกล้เคียงกัน โดยที่สารประกอบ CuAlO_2 มีค่าคงที่โครงสร้างผลึก a คือ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8567 (Å) c คือ 16.9430 (Å) [20] ในขณะที่สารประกอบ CuFeO₂ มีค่าคงที่โครงผลึก a คือ 3.031 (Å) c คือ 17.092 Å [36] ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์พบว่าค่าคงที่โครงผลึกของชิ้นงานมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่โครงผลึกของสารประกอบ CuAlO₂ กับ CuFeO₂ เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้ทำสังเคราะห์สารประกอบ CuAlO₂ มีการเจือ Fe³⁺ หรือ Fe²⁺ ในตำแหน่งของ Al³⁺ ปริมาณ 10 % โดยอะตอม และจากรูปที่ 4.2 เมื่อพิจารณามุมเลี้ยวเบนของ CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ เหนือที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานของ CuAlO₂ พบว่า มุมเลี้ยวเบนเกิดการเลื่อนไปที่มุม 2θ ที่ลดลง เนื่องจากมีการแทนที่ Fe³⁺ หรือ Fe²⁺ ในตำแหน่งของ Al³⁺ โดยที่อะตอมของ Fe³⁺ มีรัศมี คือ 0.645 Å Fe²⁺ มีรัศมี คือ 0.780 และ อะตอมของ Al³⁺ มีรัศมี คือ 0.535 Å [37]



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75 - 2359

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผล XRD สามารถคำนวณค่าความกว้างที่ความสูงเป็น 0.5 เท่าของความสูงสูงสุด (Full width at half-maximum ; FWHM) ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถหาค่าความเครียด (Strain) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (4.2)

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (4.2)$$

- เมื่อ β_{hkl} คือ ระยะเวลาความกว้างของพีคที่ความเข้มมีค่าเป็น 0.5 ของความเข้มสูงสุด
 K คือ ค่าคงที่ (0.8-1)
 λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์เรย์ชั้น CuK_{α} มีค่า 0.154 nm
 D คือ ขนาดของผลึก (Crystal size)
 ε คือ ค่าความเครียด (Strain)

โดยที่ค่าความเครียด (Strain) สามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.3)

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (4.3)$$

และขนาดของผลึก (Crystal size) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.4)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (4.4)$$

จากสมการที่ (4.2) จัดให้อยู่รูปแบบสมการที่ (4.5)

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4.5)$$

และจากสมการที่ (4.5) สามารถนำมาหาค่า ความเครียด (ε) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta_{hkl} \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ แสดงดังตารางที่ 4.2 - 4.4 และรูปที่ 4.3

ตารางที่ 4.2 ค่าFWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K

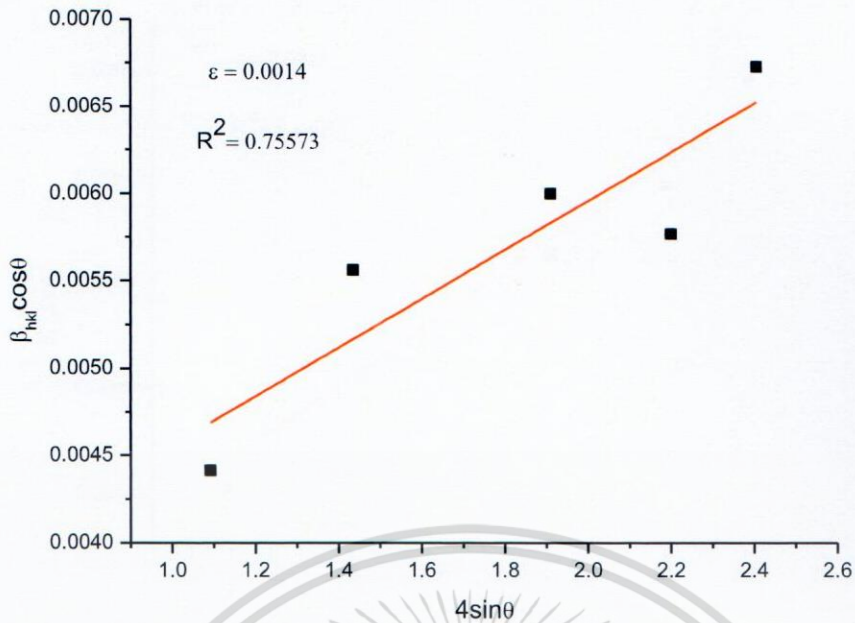
ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl} \cos\theta$
1	31.67	0.26284	1.0908	0.0044
2	42.07	0.34124	1.4368	0.0056
3	57.06	0.39102	1.9112	0.0060
4	66.73	0.39557	2.2004	0.0058
5	73.94	0.48232	2.4060	0.0067

ตารางที่ 4.3 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K

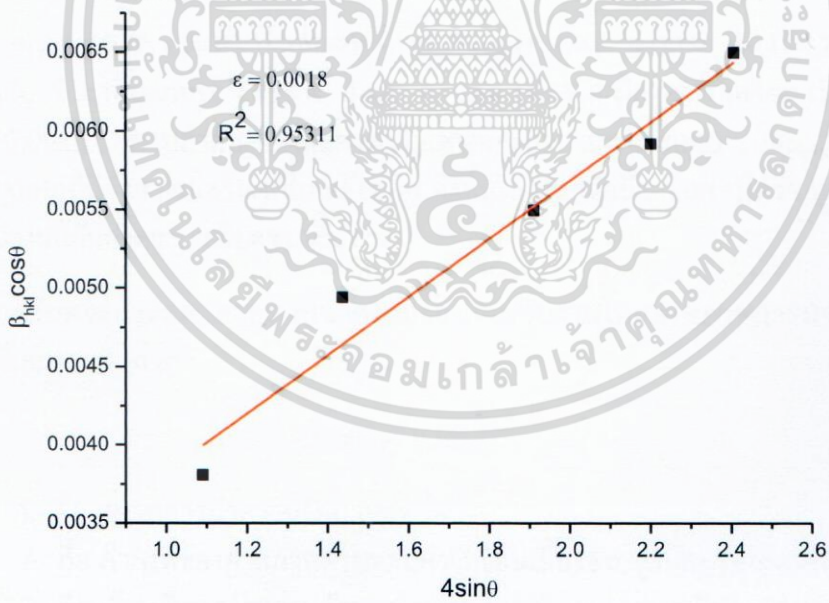
ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl} \cos\theta$
1	31.65	0.2267	1.0908	0.0038
2	42.10	0.3031	1.4368	0.0049
3	57.08	0.3584	1.9112	0.0055
4	66.75	0.4061	2.2004	0.0059
5	73.96	0.4660	2.4060	0.0065

ตารางที่ 4.4 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

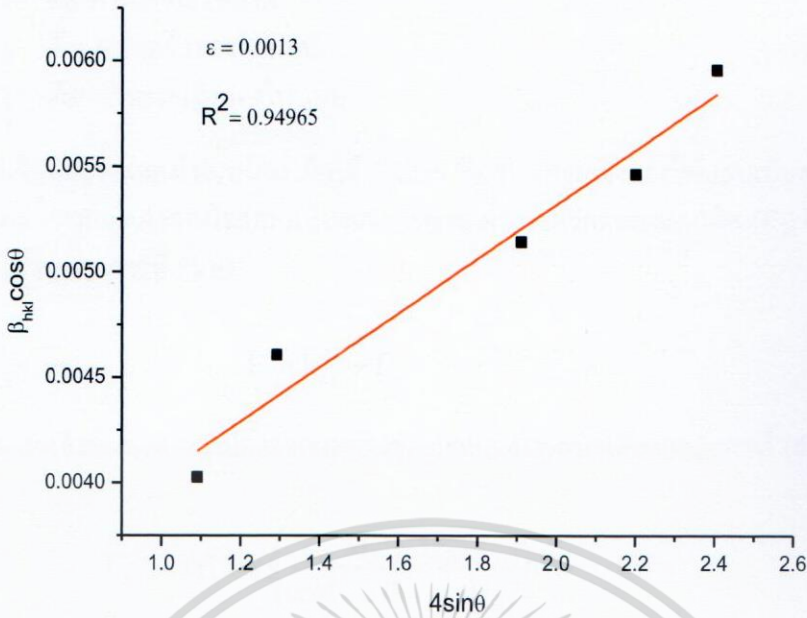
ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl} \cos\theta$
1	31.65	0.2267	1.0908	0.0038
2	37.66	0.2932	1.2908	0.0048
3	57.08	0.3584	1.9112	0.0055
4	66.75	0.4061	2.2004	0.0059
5	73.96	0.4660	2.4060	0.0065



(ก) อุณหภูมิ 1333 K



(ข) อุณหภูมิ 1423 K



(ค) อุณหภูมิ 1473 K

รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าความเครียด เป็น 0.0014 0.0018 และ 0.0013 ตามลำดับ จากผลค่าความเครียดพบว่า สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่นำไปเผาทุกอุณหภูมิมีค่าความเครียดที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจึงไม่ส่งผลกับค่าความเครียดของชิ้นงาน

ความเครียดจะส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนของชิ้นงานโดยค่าสภาพการนำความร้อนสามารถหาได้ดังสมการที่ (4.6)

$$K = (A + BT)^{-1} \quad (4.6)$$

เมื่อ k คือ สภาพการนำความร้อน ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)

A คือ ค่าคงที่ของค่าสภาพต้านทานความร้อนเนื่องจากจุดบกพร่องของผลึก

B คือ ค่าคงที่ของค่าสภาพต้านทานความร้อนเนื่องจากสารชนิดอินทรินสิค

ในงานวิจัยได้เจือ Fe^{3+} แทนตำแหน่ง Al^{3+} ดังนั้นค่าสภาพการนำความร้อนจึงขึ้นอยู่กับค่า A เป็นส่วนใหญ่ โดยค่า A สามารถหาได้ดังสมการที่ (4.7)

$$A = \frac{\pi^2 V \Theta}{3 h v^2} \Gamma \quad (4.7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ V คือ ปริมาตรอะตอมของสารเจือ
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์
 v คือ ความเร็วของโฟนอน
 Γ คือ การกระเจิงของโฟนอน

การกระเจิงตัดขวางของโฟนอนจะเกิดได้ 2 แบบ คือ การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากผลต่างของมวล (Γ_m) และ การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากอิทธิพลความเครียดของแลกทิส (Γ_s) ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ได้จากสมการที่ (4.8)

$$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_s \quad (4.8)$$

โดยที่ผลรวมการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากผลต่างของมวลสามารถหาได้จากสมการที่ (4.9)

$$\Gamma_M = x(1-x) \left(\frac{M_I - M_{II}}{xM_I + (1-x)M_{II}} \right) \quad (4.9)$$

ผลรวมการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากอิทธิพลความเครียดของแลกทิส สามารถหาได้จากสมการที่ (4.10)

$$\Gamma_s = x(1-x) \cdot \varepsilon \left(\frac{\delta_I - \delta_{II}}{x\delta_I + (1-x)\delta_{II}} \right)^2 \quad (4.10)$$

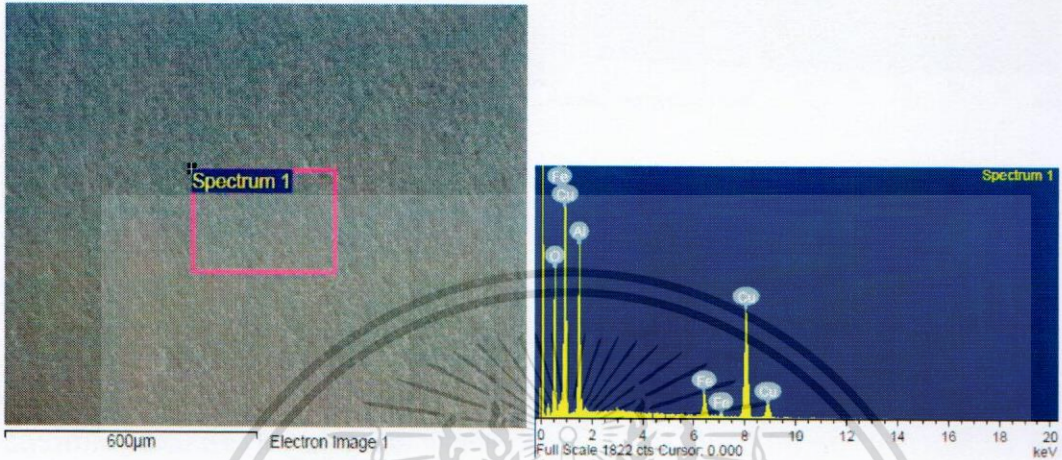
- เมื่อ ε คือ ค่าความเครียด (Strain)
 δ_I คือ รัศมีอะตอมของสารเจือ
 δ_{II} คือ รัศมีอะตอมของสารที่ถูกเจือ
 M_I คือ มวลอะตอมของสารเจือ
 M_{II} คือ มวลอะตอมของสารที่ถูกเจือ
 x คือ อัตราส่วนของสารเจือ

จากสมการที่ (4.10) พบว่า การกระเจิงของโฟนอนขึ้นอยู่กับค่าความเครียด (ε) หรือขนาดของอะตอมของสารเจือ เมื่อเจือสารในปริมาณที่มากจะส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยวและทำให้เกิดการกระเจิงของโฟนอนได้ง่าย และในงานวิจัยนี้ได้ทำการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ในปริมาณเท่ากัน จึงส่งผลทำให้เกิดค่าความเครียดเท่ากัน

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectroscopy , EDS)

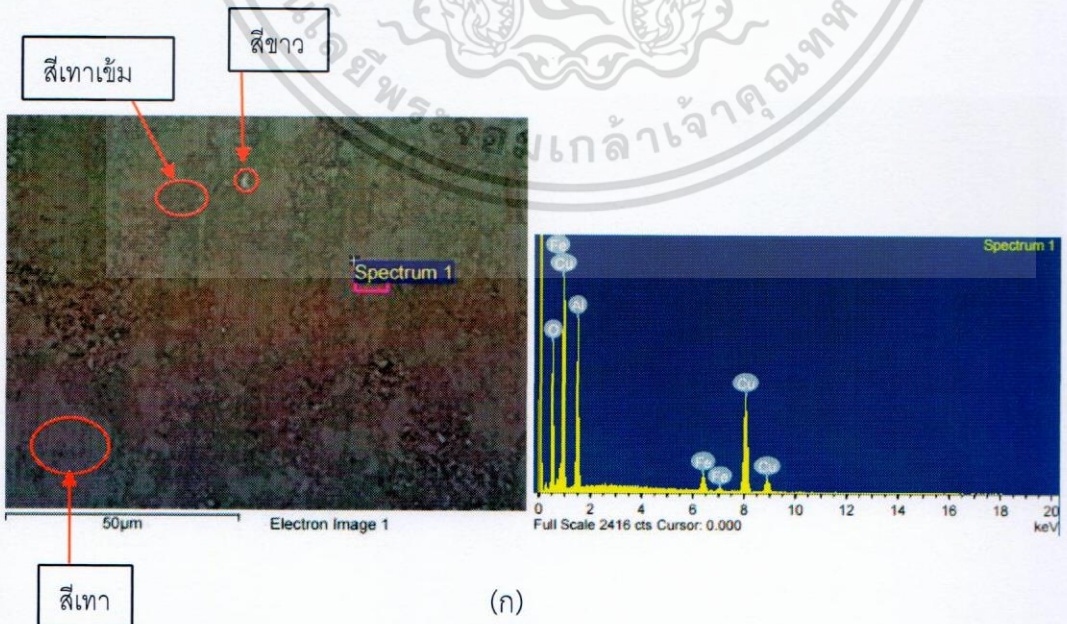
ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบองค์ประกอบของสารตัวอย่างจากการวิเคราะห์โดยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ในโหมด backscattered electrons ร่วมกับการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.4 - 4.6



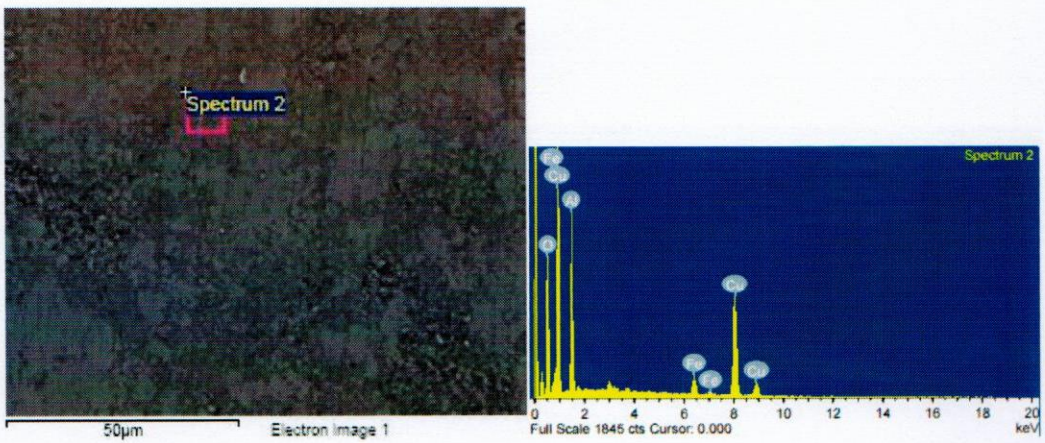
รูปที่ 4.4 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K

รูปที่ 4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K พบว่าชิ้นงานมีสีเทากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากการวิเคราะห์ EDS พบว่าบริเวณดังกล่าวพบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] เท่ากับ 26.27 : 20.17 : 2.87 : 50.69 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$



(ก)

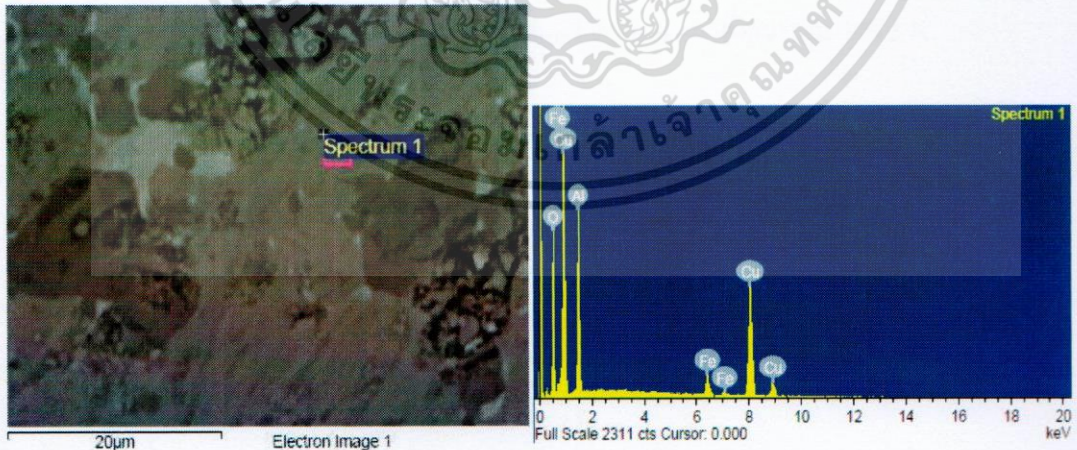
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



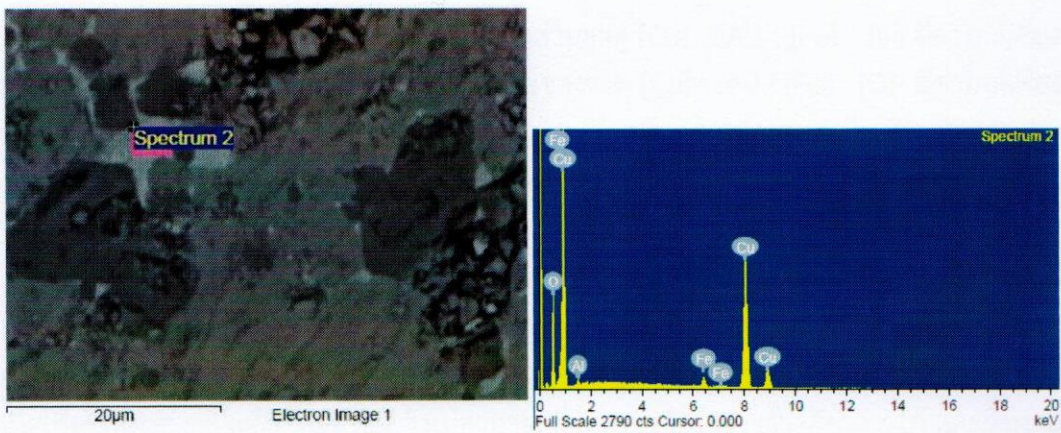
(ข)

รูปที่ 4.5 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ 1423 K

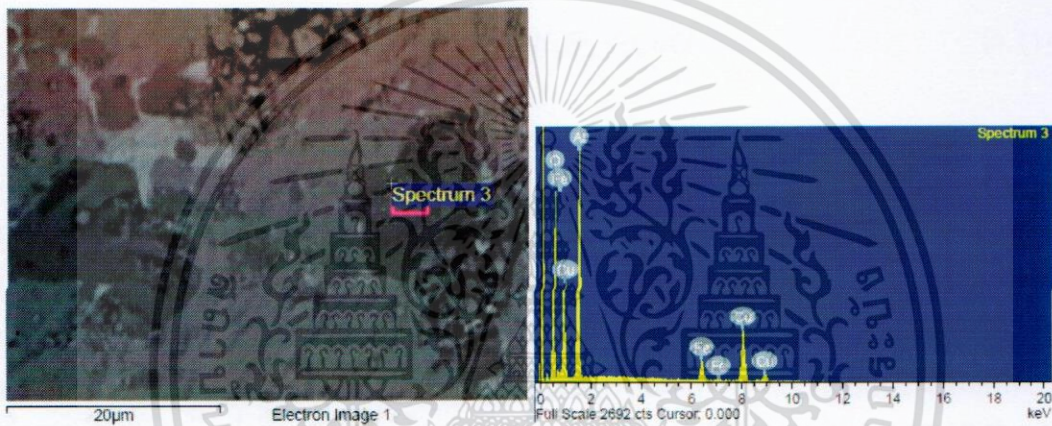
รูปที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ 1423 K พบว่าบริเวณของชิ้นงานเกิดการกระจายตัวของสีอย่างไม่สม่ำเสมอ บริเวณส่วนใหญ่จะพบสีเทา และพบสีเทาเข้ม สีขาวเป็นส่วนน้อย จากการวิเคราะห์ EDS ในรูป (ก) พบว่าบริเวณสีเทา พบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] เท่ากับ 26.27 : 20.17 : 2.87 : 50.69 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ และรูป (ข) บริเวณสีเทาเข้ม พบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] เท่ากับ 25.19 : 19.90 : 2.67 : 52.24 ซึ่งทั้ง 2 บริเวณมีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก บริเวณสีเทาเข้มมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับสีเทา จึงทำให้ค่าอิเล็กทรอนิกส์ที่ตกกระทบบริเวณสีเทาไปชนกับอะตอมของธาตุที่ใกล้เคียง ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถบ่งบอกได้ว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K ส่วนใหญ่เป็นโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.6 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

รูปที่ 4.6 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K พบว่าบริเวณภาพมีสีเทา สีเทาเข้ม และสีขาว จากการวิเคราะห์ (EDS) พบว่าบริเวณแต่ละสีพบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] ของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

รูป	% Atom			
	Cu	Al	Fe	O
4.6 (ก)	25.52	20.22	2.32	51.94
4.6 (ข)	47.43	1.60	1.54	49.43
4.6 (ค)	12.56	24.12	2.78	60.55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.5 พบว่า รูป 4.6 (ก) มีอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] มีค่าใกล้เคียง โครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ รูป 4.6 (ข) มีอัตราส่วนของธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] มีค่าใกล้เคียง โครงสร้าง CuO และบริเวณดังกล่าวพบธาตุ Al และ Fe ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุ Cu และ O และรูป 4.6 (ค) มีอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง $\text{CuAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ ซึ่งเป็นโครงสร้างสปินเนล

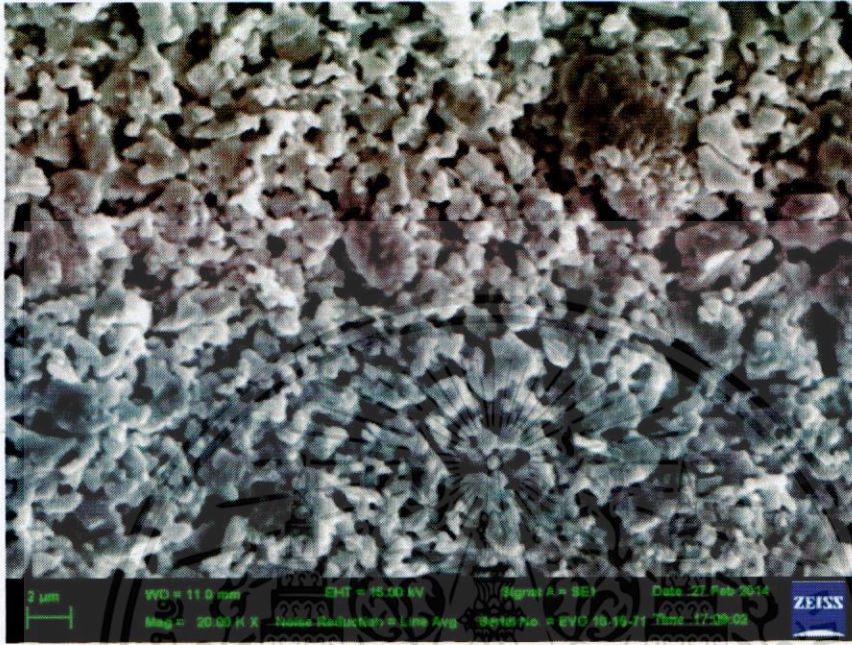
ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ XRD และ EDS สามารถยืนยันได้ว่าชั้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ (delafossite) เพียงโครงสร้างเดียว ชั้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K อาจเกิดโครงสร้าง CuO และ โครงสร้าง CuAl_2O_4 ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวอาจเกิดในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ จึงไม่สามารถที่จะตรวจวัดโครงสร้างดังกล่าวได้ และชั้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะเกิดโครงสร้าง CuO และ โครงสร้างสปินเนลเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า ชั้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4 ดังสมการ (4.11)



จากงานวิจัยของ Y.Lu และคณะ [6] ได้สังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K พบว่าเกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เพียงโครงสร้างเดียว และได้นำสารประกอบ CuAlO_2 อบที่อุณหภูมิ 973-1173 K พบว่าที่อุณหภูมิ 1173 K เกิดโครงสร้าง CuAlO_2 CuO และ CuAl_2O_4 และยังพบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4 จากงานวิจัยของ Yun lu และคณะ สามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4 นั้นเกิดได้ 2 กรณีคือ กรณีที่ 1 เมื่อนำชั้นงานที่เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1023 K มากกว่า 20 ชั่วโมง กรณีที่ 2 เมื่อนำชั้นงานไปเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 1173 K จากกรณีดังกล่าวสามารถอธิบายผล DSC ดังรูปที่ 4.1 ในช่วงการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และ โครงสร้างสปินเนล จากงานวิจัยของ K.Park และคณะ [4] ได้สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K พบโครงสร้าง ดีลาฟอสไซด์, CuO และ Fe_2O_3 งานวิจัยของ Yi-Cheng Liou และ คณะ [23] สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K พบโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ และ CuAl_2O_4

4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อขนาดของเกรนและความพรุนตัว

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและขนาดของเกรนสารตัวอย่าง ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยวิเคราะห์ในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 15 KV และใช้กำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.7



(ก) 1333 K



(ข) 1423 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) 1473 K

รูปที่ 4.7 ภาพ SEM ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K

รูปที่ 4.7 พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาขึ้นงานมีผลต่อขนาดของเกรน เมื่อเผาขึ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ขึ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K มีขนาดเกรนเล็กกว่า $2 \mu\text{m}$ เเผที่อุณหภูมิ 1423 K มีขนาดเกรน $2\text{-}3 \mu\text{m}$ และเผที่อุณหภูมิ 1473 K มีขนาดเกรนใหญ่กว่า $4 \mu\text{m}$ จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ K.Pak และคณะ [20] ซึ่งได้สังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสูงขึ้นทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆขนาดของเกรนที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1473 K แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบขนาดของเกรนของงานวิจัยต่างๆที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

งานวิจัย	สารประกอบ	ขนาดของเกรน (μm)
K.Park และ คณะ [20]	CuAlO_2	2.00
K.Park และ คณะ [21]	$\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$	3.01
K.Park และ คณะ [4]	$\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	2.08
Yi-Cheng Liou และ Uang-Ru Lee [22]	$\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$	3.00

นอกจากนี้สามารถตรวจสอบความพรุนตัวและขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิค mercury intrusion โดยการอัดปรอทโดยใช้ความดันตั้งแต่ 1.451 – 29746 psi บนชิ้นงานโดยที่ปรอทไปแทรกบริเวณรูพรุนของชิ้นงาน โดยเทคนิคดังกล่าว สามารถหาขนาดของรูพรุนได้จากสมการที่ (4.12)

$$d_p = -\frac{4 \cdot \sigma}{p} \cos \theta \quad (4.12)$$

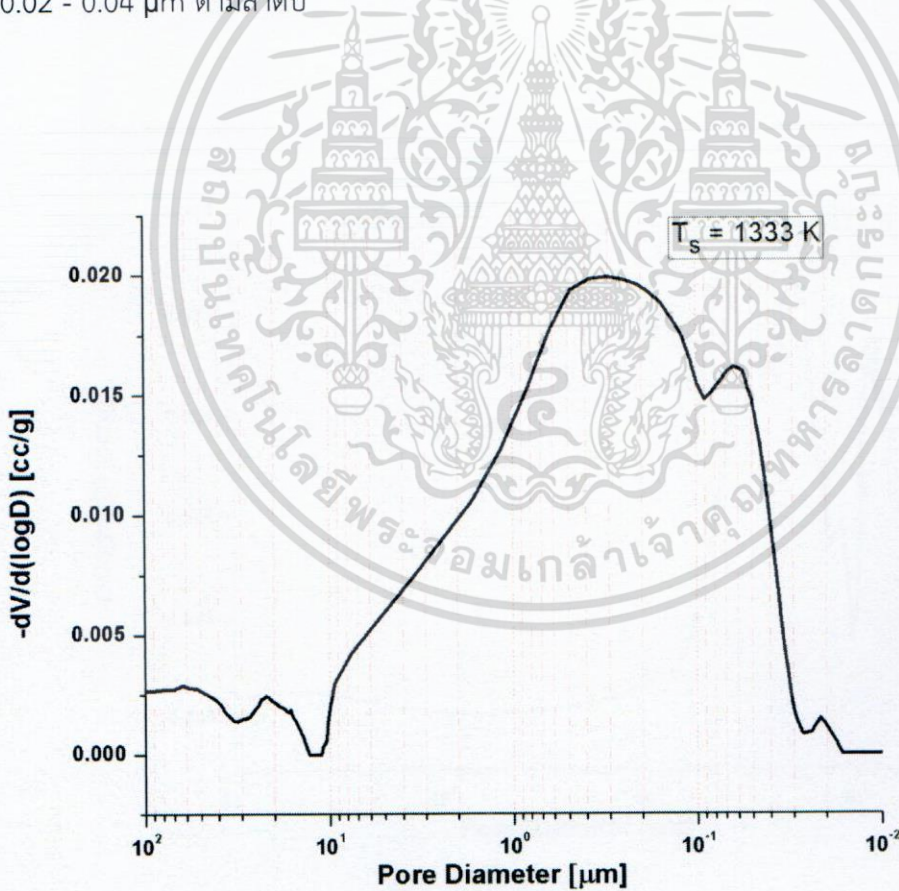
p คือ ความดันที่อัดปรอท ใช้ความดันตั้งแต่ 1.451 – 29746 psi

d_p คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน หน่วย เมตร

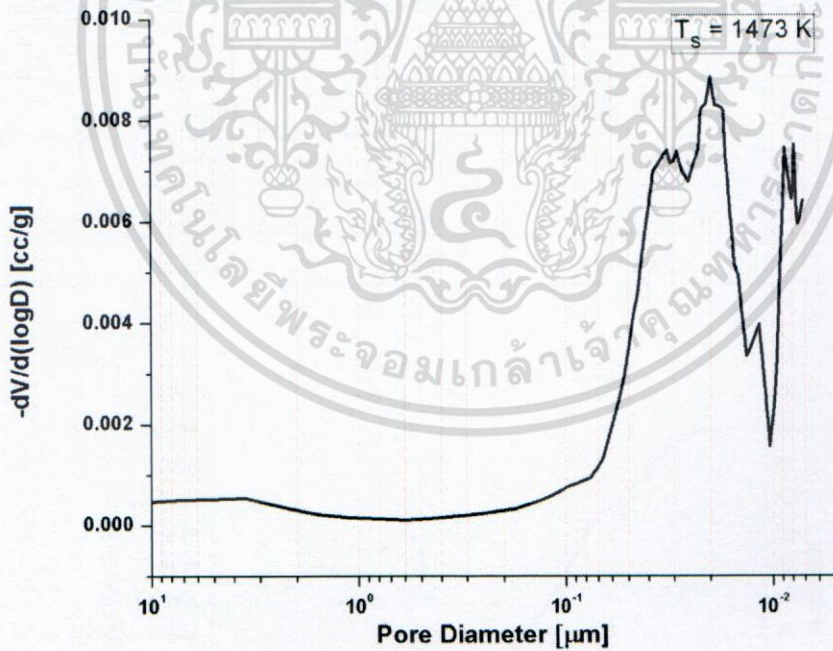
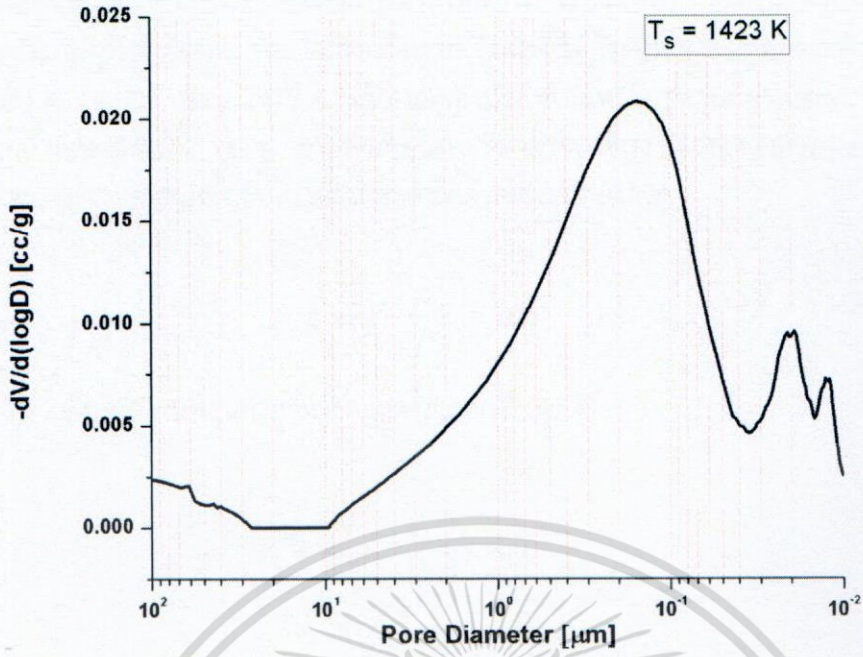
σ คือ แรงตึงผิวของปรอท ซึ่งมีค่า 480 erg/cm²

θ คือ มุมที่ปรอทตกกระทบกับชิ้นงาน

การแจกแจงรูพรุนของชิ้นงานสามารถหาค่าขนาดของรูพรุนได้จากความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ จากรูปที่ 4.8 ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K พบว่าเมื่อ $-dV/d(\log D)$ ที่ค่าสูงสุด จะมีขนาดของรูพรุน คือ 0.30 μm 0.16 μm และ 0.02 - 0.04 μm ตามลำดับ



(ก)



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถหาความพรุนตัวของชิ้นงาน โดยการหาค่าปริมาตรของชิ้นงานที่ยังไม่ได้ทำการอัดด้วยปรอท และปริมาตรชิ้นงานที่ถูกอัดด้วยปรอท โดยปริมาณปรอทไปแทนที่ในรูพรุนของชิ้นงาน เมื่อเทียบกับปริมาณรูพรุนทั้งหมด 100 % ของชิ้นงาน ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.9 (ก-ค) ของชิ้นงานเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ปริมาณของปรอทไปแทนในรูพรุนมีค่าเป็น 0.0370 cc/g 0.0315 cc/g และ 0.0072 cc/g ตามลำดับ โดยปริมาตรของชิ้นงานแสดงดังตารางที่ 4.7 และคำนวณหาความพรุนตัวของชิ้นงานสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.13)

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \times 100 \quad (4.13)$$

โดยที่ $\rho = \frac{1}{V}$ ดังนั้นความพรุนตัวสามารถแสดงสมการที่ (4.14)

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{V_b}{V_t}\right) \times 100 \quad (4.14)$$

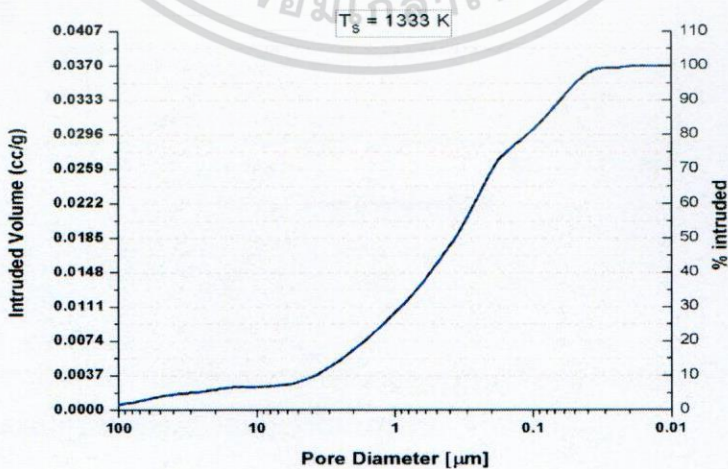
เมื่อ ε คือ ความพรุนตัว

V_b คือ ปริมาตรของชิ้นงานที่ยังไม่ได้ทำการอัดด้วยปรอท (cc/g)

V_t คือ ปริมาตรปรอทที่อัดเข้าไปในชิ้นงาน (cc/g)

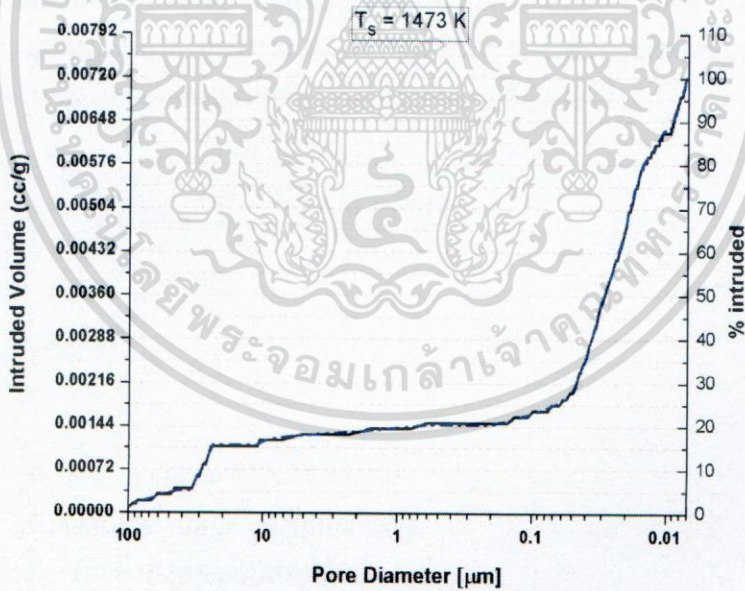
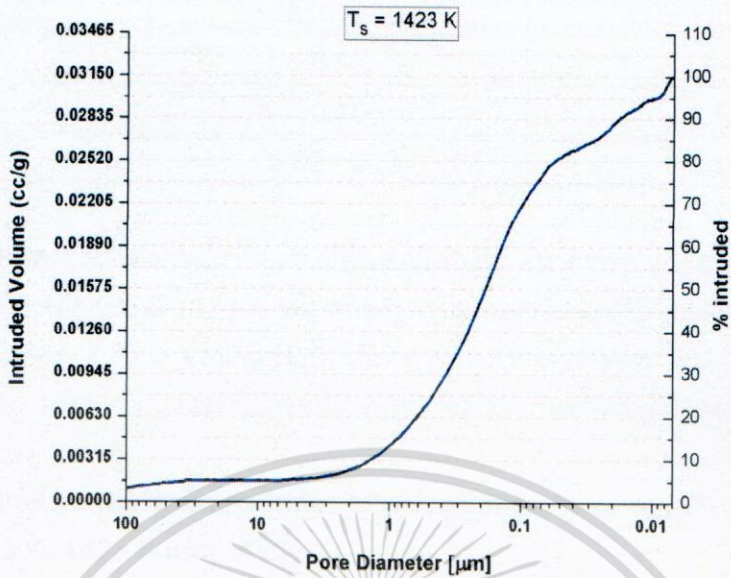
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการคำนวณความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

T_s (K)	V_b (cc/g)	V_{Hg} (cc/g)	V_t (cc/g)	ความพรุนตัว (%)
1333	0.2979	0.0370	0.3349	12.42
1423	0.3306	0.0315	0.3621	9.53
1473	0.3343	0.0072	0.3415	2.14



(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค)

รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุนกับปริมาณปรอทที่เข้าไปในรูพรุน และเปอร์เซ็นต์ของปรอทที่เข้าไปในรูพรุน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.8 ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

อุณหภูมิที่เผา(K)	ขนาดรูพรุน (μm)	ความพรุนตัว (%)
1333	0.30	12.41
1423	0.16	9.53
1473	0.02 - 0.04	2.14

ตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อทำการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดรูพรุนและความพรุนตัวมีค่าลดลง โดยที่ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวน้อยที่สุด ผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ K.Park และคณะ[20] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 เผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K พบว่าเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นความพรุนตัวมีค่าลดลง

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

4.3.1 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

รูปที่ 4.10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่า เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงออกเป็น 2 ช่วง ช่วงที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 475 K และช่วงที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 873 K ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากสมการที่ (4.15)

$$S \approx \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (4.15)$$

โดยที่ $c_e = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) N(E)$

n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

c_e คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

$N(E)$ คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

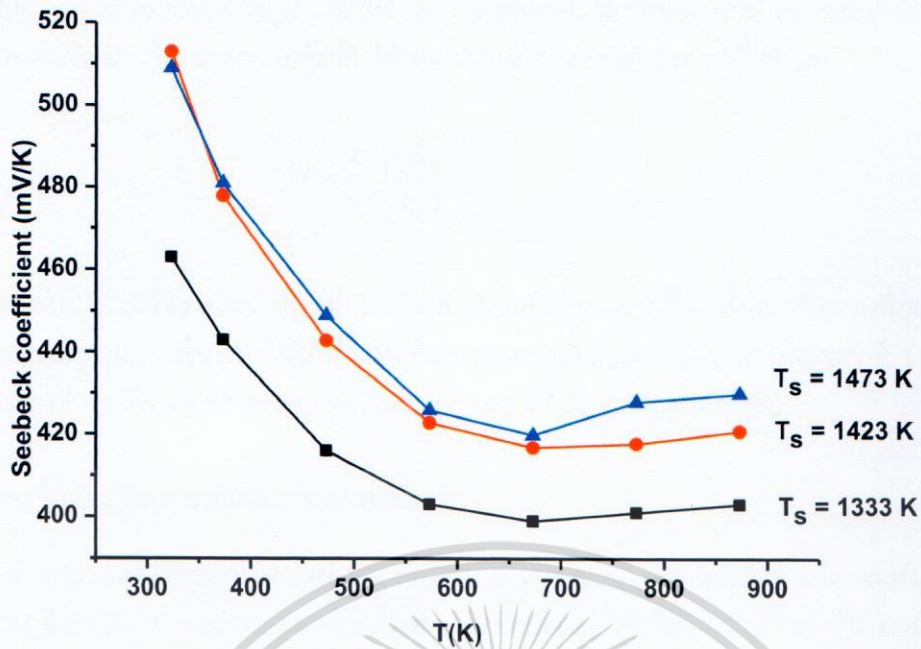
จากสมการที่ (4.15) แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะประกอบด้วย 2 เทอม เทอมที่ 1 ค่า S จะแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะแรก ($S \propto \frac{1}{n}$) เทอมที่ 2 ค่า S จะแปรผันตรงกับความหนาแน่นของพาหะ ($S \propto T$) ดังนั้นในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงที่ 1 เมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงจะเกิดความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นจึงส่งผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง และในช่วงที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากผลดังกล่าวอุณหภูมิที่ใช้พิจารณาามีผลที่โดดเด่น และนอกจากนี้พบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจาก ชิ้นงานดังกล่าวมีโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง $CuAl_2O_4$ ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า จึงส่งผลทำให้ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุด

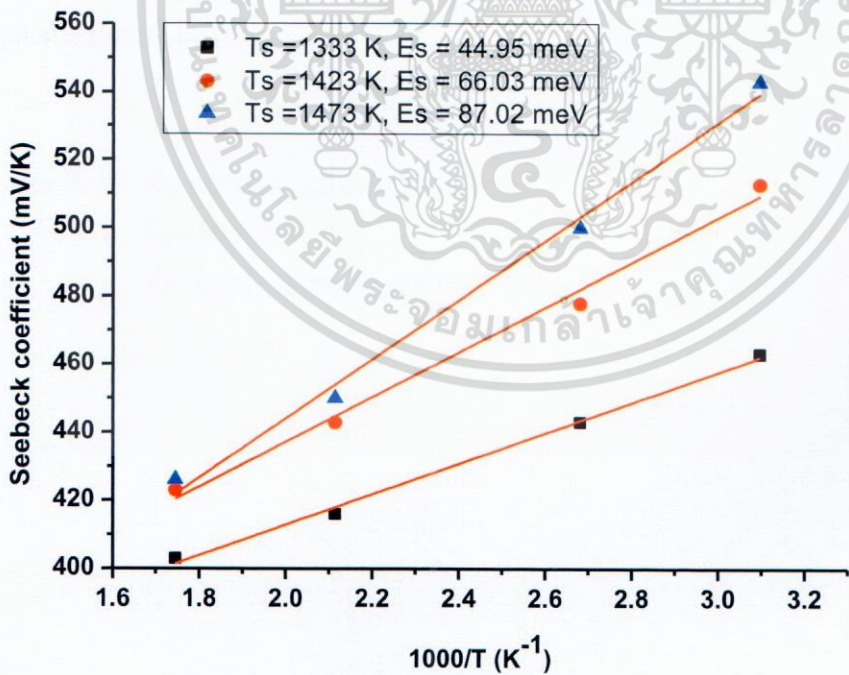
ตารางที่ 4.9 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ($\mu V/K$)
$T_s = 1333 K$	323	463
	373	443
	473	416
	573	403
	673	399
	773	401
	873	403
$T_s = 1423 K$	323	513
	373	478
	473	443
	573	423
	673	417
	773	418
	873	421
$T_s = 1473 K$	323	510
	373	481
	473	450
	573	426
	673	421
	773	428
	873	430

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K



รูปที่ 4.11 พลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

จากรูปที่ 4.11 ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับส่วนกลับอุณหภูมิ $1000/T$ (K^{-1}) โดยที่ค่าความชันของกราฟ คือ พลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระ (E_S) จากความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถแสดงดังสมการที่ (4.16)

$$S = \frac{k_b}{e} \left[\frac{E_S}{k_B T} \right] \quad (4.16)$$

และพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระมีค่ามากขึ้น เมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระของ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K คือ 44.95 meV 66.03 meV และ 87.02 meV ตามลำดับ

4.3.2 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า

รูปที่ 4.12 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ โดยทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดสูงขึ้นโดยลักษณะดังกล่าว จะเป็นลักษณะของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงทำให้เกิดพาหะมากขึ้น จึงส่งผลทำให้สภาพการนำไฟฟ้ามีค่ามาก และพบว่าชิ้นงานที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 873 K คือ $4.20 \Omega^{-1} cm^{-1}$ $4.83 \Omega^{-1} cm^{-1}$ และ $5.70 \Omega^{-1} cm^{-1}$ ตามลำดับ

โดยค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของพาหะ และค่าสภาพคล่องของพาหะ แสดงดังสมการที่ (4.17)

$$\sigma = nq\mu \quad (4.17)$$

โดยที่ n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

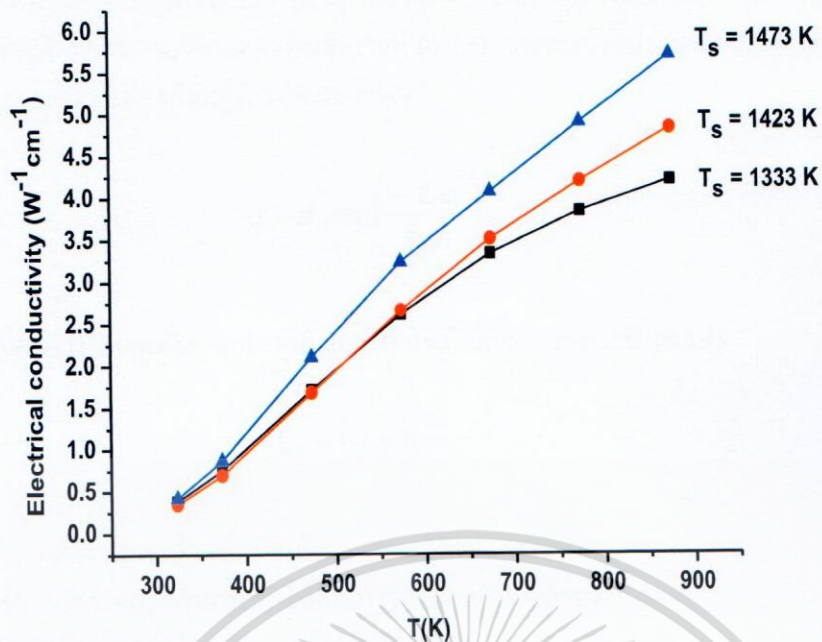
q คือ ประจุไฟฟ้า (C)

μ คือ สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)

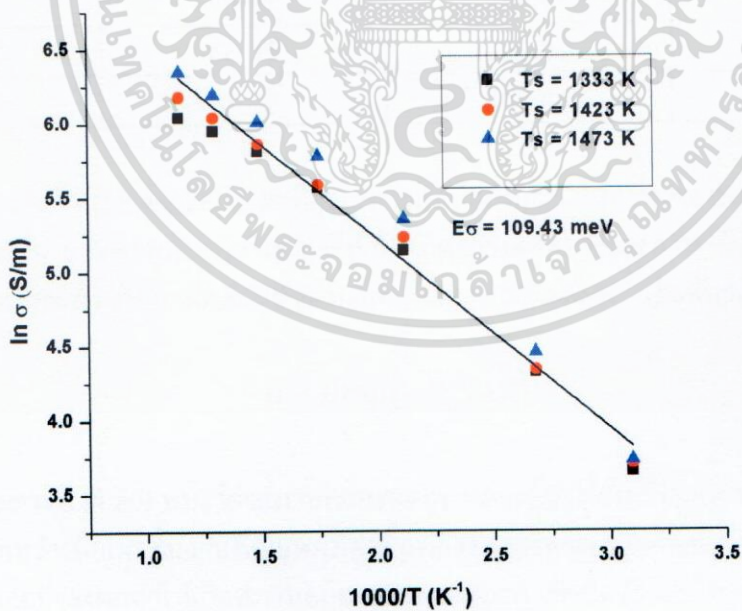
ตารางที่ 4.10 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่ อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$T_s = 1333\text{ K}$	323	0.38
	373	0.75
	473	1.71
	573	2.61
	673	3.33
	773	3.83
	873	4.20
$T_s = 1423\text{ K}$	323	0.34
	373	0.69
	473	1.68
	573	2.66
	673	3.51
	773	4.2
	873	4.83
$T_s = 1473\text{ K}$	323	0.41
	373	0.86
	473	2.10
	573	3.23
	673	4.07
	773	4.90
	873	5.70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K



รูปที่ 4.13 พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.13 ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับส่วนกลับของอุณหภูมิ $1000/T$ (K^{-1}) โดยที่ค่าความชัน คือ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า จากความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถแสดงดังสมการที่ (4.18) และพบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ มีค่าพลังงานกระตุ้นที่ใกล้เคียงกันอยู่ที่ 109.43 meV

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E\sigma}{k_B T}\right) \quad (4.18)$$

และนอกจากนี้สามารถหาพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าได้จากสมการที่ (4.19)

$$E_\sigma = E_\mu + E_s \quad (4.19)$$

E_s คือ พลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดพาหะอิสระ (meV)

E_μ คือ พลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะ (meV)

E_σ คือ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า (meV)

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดพาหะอิสระ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า และพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา	E_s (meV)	E_σ (meV)	E_μ (meV)
1333 K	44.95	109.43	64.48
1423 K	66.03	109.43	43.40
1473 K	87.02	109.43	22.41

จากตารางที่ 4.11 พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระเพิ่มขึ้น และค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะมีค่าลดลง โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะนั้นสามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.20)

$$\mu = B \exp(-E_\mu / kT) \quad (4.20)$$

จากสมการที่ (4.20) พบว่าค่าสภาพคล่องของพาหะจะขึ้นอยู่กับค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ พบว่าเมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะจะมีค่าน้อยจึงส่งผลทำให้เกิดสภาพคล่องของพาหะมาก เพื่อยืนยันผลดังกล่าวสามารถเตรียมสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะด้วยผลของการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ซึ่งแสดงดังตารางดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 เผาที่อุณหภูมิ 1333 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	5.56×10^{16}	0.447
350 K	2.12×10^{17}	0.683

ตารางที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	1.86×10^{18}	0.342
350 K	3.81×10^{18}	0.657

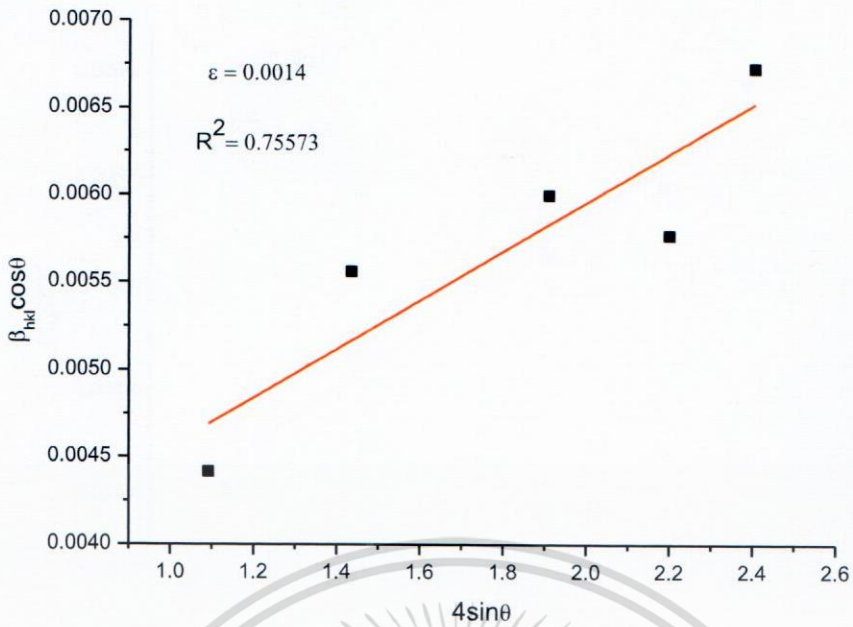
ตารางที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1423 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	8.39×10^{17}	0.665
350 K	2.53×10^{18}	0.846

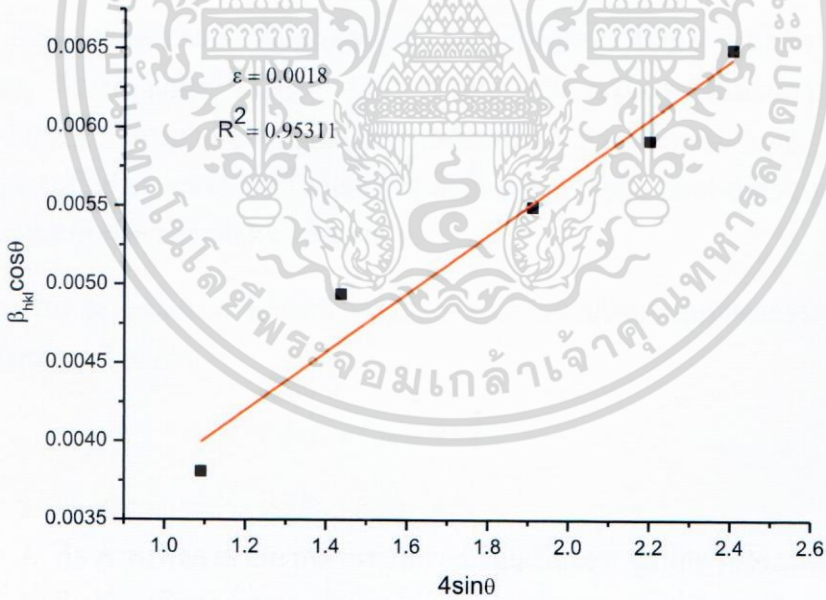
ตารางที่ 4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	4.46×10^{17}	0.927
350 K	1.26×10^{18}	1.103

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

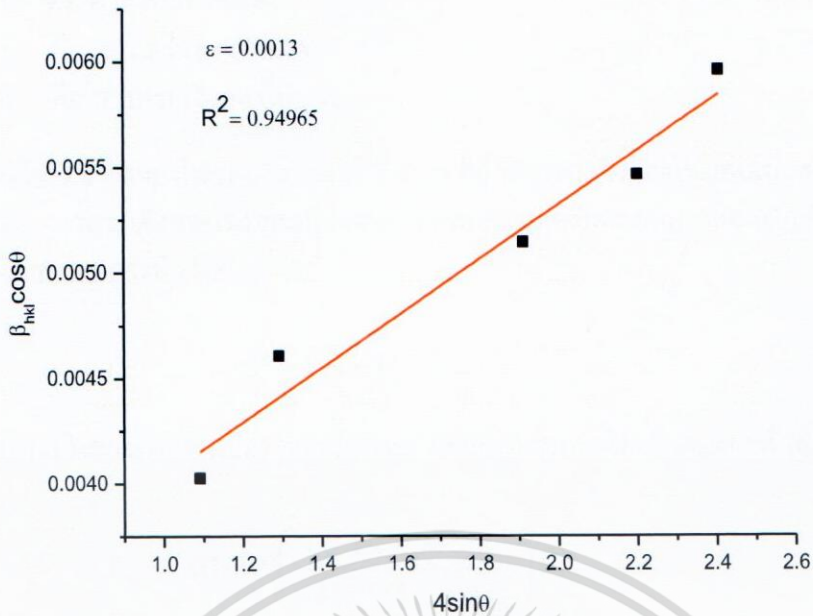


(ก) อุณหภูมิ 1333 K



(ข) อุณหภูมิ 1423 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) อุณหภูมิ 1473 K

รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าความเครียด เป็น 0.0014 0.0018 และ 0.0013 ตามลำดับ จากผลค่าความเครียดพบว่า สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่นำไปเผาทุกๆอุณหภูมิมีค่าความเครียดที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจึงไม่ส่งผลกับค่าความเครียดของชิ้นงาน

ความเครียดจะส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนของชิ้นงานโดยค่าสภาพการนำความร้อนสามารถหาได้ดังสมการที่ (4.6)

$$K = (A + BT)^{-1} \quad (4.6)$$

เมื่อ k คือ สภาพการนำความร้อน ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)

A คือ ค่าคงที่ของค่าสภาพต้านทานความร้อนเนื่องจากจุดบกพร่องของผลึก

B คือ ค่าคงที่ของค่าสภาพต้านทานความร้อนเนื่องจากสารชนิดอินทรินสิค

ในงานวิจัยได้เจือ Fe^{3+} แทนตำแหน่ง Al^{3+} ดังนั้นค่าสภาพการนำความร้อนจึงขึ้นอยู่กับค่า A เป็นส่วนใหญ่ โดยค่า A สามารถหาได้ดังสมการที่ (4.7)

$$A = \frac{\pi^2 V \Theta}{3 h v^2} \Gamma \quad (4.7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ V คือ ปริมาตรอะตอมของสารเจือ
 h คือ ค่าคงที่ของพลังค์
 v คือ ความเร็วของโฟนอน
 Γ คือ การกระเจิงของโฟนอน

การกระเจิงตัดขวางของโฟนอนจะเกิดได้ 2 แบบ คือ การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากผลต่างของมวล (Γ_m) และ การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากอิทธิพลความเครียดของแลกทิส (Γ_s) ซึ่งสามารถหาความสัมพันธ์ได้จากสมการที่ (4.8)

$$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_s \quad (4.8)$$

โดยที่ผลรวมการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากผลต่างของมวลสามารถหาได้จากสมการที่ (4.9)

$$\Gamma_M = x(1-x) \left(\frac{M_I - M_{II}}{xM_I + (1-x)M_{II}} \right) \quad (4.9)$$

ผลรวมการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากอิทธิพลความเครียดของแลกทิส สามารถหาได้จากสมการที่ (4.10)

$$\Gamma_s = x(1-x) \cdot \varepsilon \left(\frac{\delta_I - \delta_{II}}{x\delta_I + (1-x)\delta_{II}} \right)^2 \quad (4.10)$$

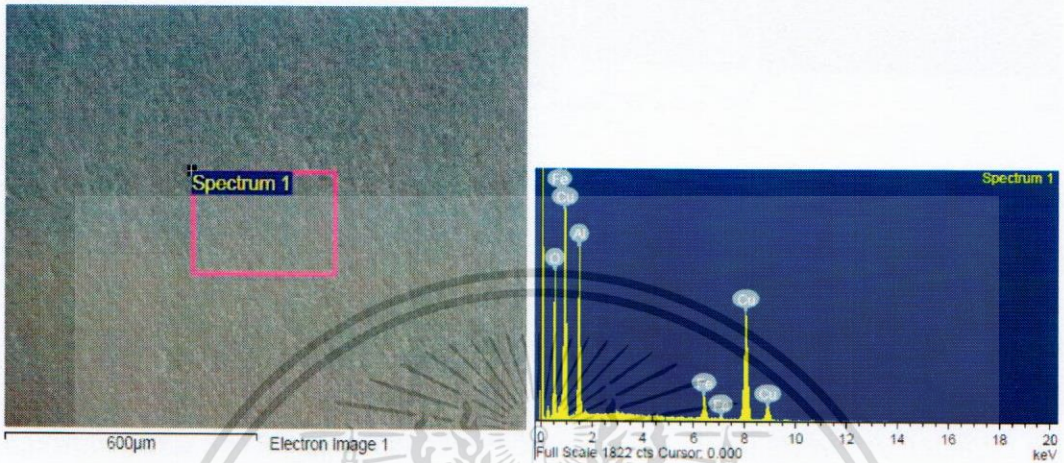
- เมื่อ ε คือ ค่าความเครียด (Strain)
 δ_I คือ รัศมีอะตอมของสารเจือ
 δ_{II} คือ รัศมีอะตอมของสารที่ถูกเจือ
 M_I คือ มวลอะตอมของสารเจือ
 M_{II} คือ มวลอะตอมของสารที่ถูกเจือ
 x คือ อัตราส่วนของสารเจือ

จากสมการที่ (4.10) พบว่า การกระเจิงของโฟนอนขึ้นอยู่กับค่าความเครียด (ε) หรือขนาดของอะตอมของสารเจือ เมื่อเจือสารในปริมาณที่มากจะส่งผลทำให้โครงสร้างเกิดการบิดเบี้ยวและทำให้เกิดการกระเจิงของโฟนอนได้ง่าย และในงานวิจัยนี้ได้ทำการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ในปริมาณเท่ากัน จึงส่งผลทำให้เกิดค่าความเครียดเท่ากัน

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectroscopy , EDS)

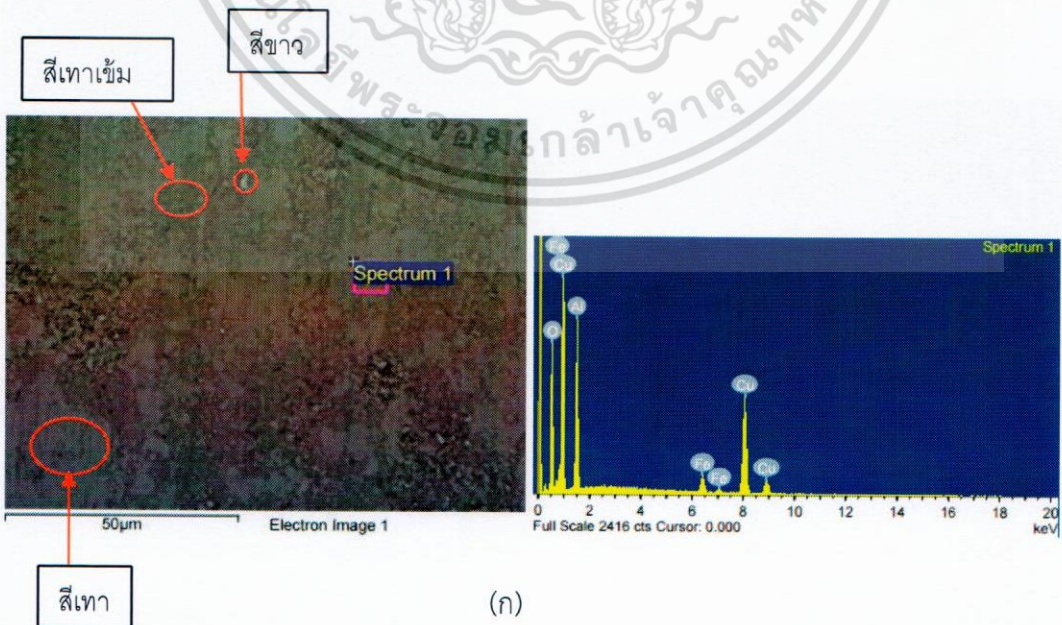
ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบองค์ประกอบของสารตัวอย่างจากการวิเคราะห์โดยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ในโหมด backscattered electrons ร่วมกับการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.4 - 4.6



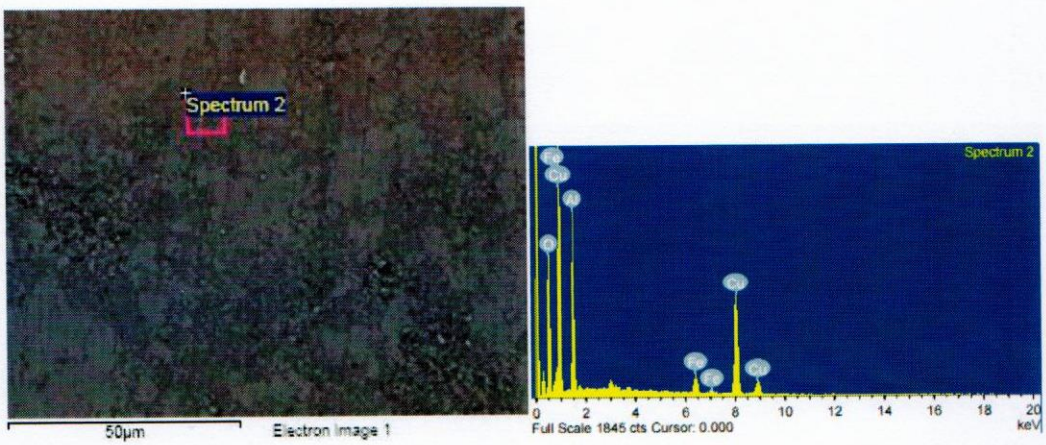
รูปที่ 4.4 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K

รูปที่ 4.4 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K พบว่าชิ้นงานมีสีเทากระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จากการวิเคราะห์ EDS พบว่าบริเวณดังกล่าวพบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] เท่ากับ 26.27 : 20.17 : 2.87 : 50.69 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$



(ก)

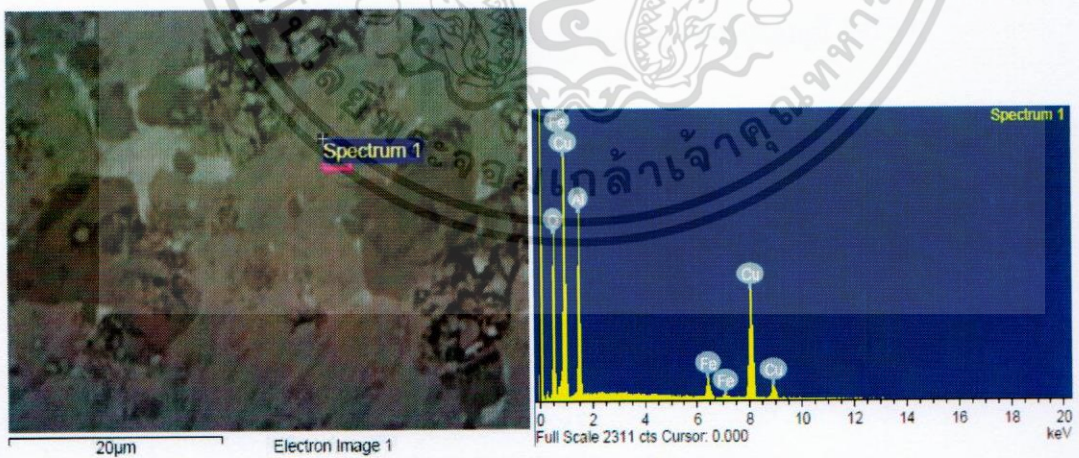
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

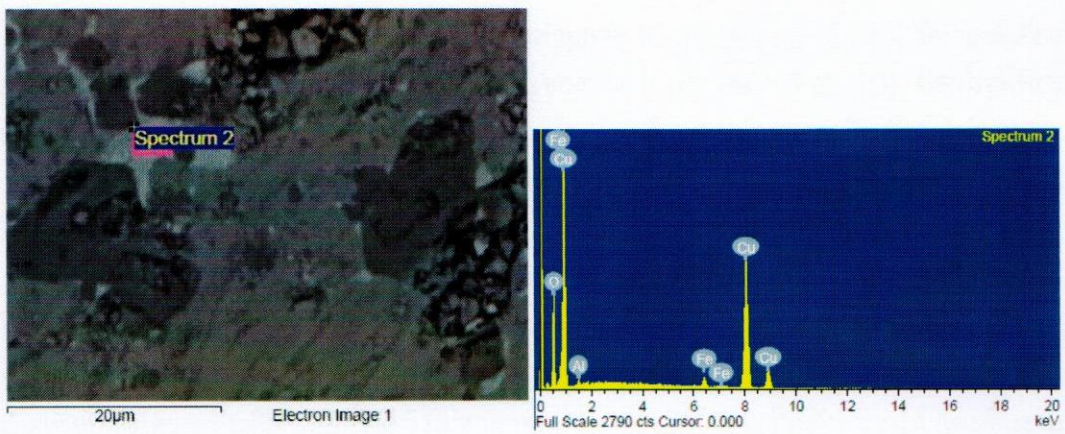
รูปที่ 4.5 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ 1423 K

รูปที่ 4.5 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ 1423 K พบว่าบริเวณของชิ้นงานเกิดการกระจายตัวของสีอย่างไม่สม่ำเสมอ บริเวณส่วนใหญ่จะพบสีเทา และพบสีเทาเข้ม สีขาวเป็นส่วนน้อย จากการวิเคราะห์ EDS ในรูป (ก) พบว่าบริเวณสีเทา พบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] เท่ากับ 26.27 : 20.17 : 2.87 : 50.69 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ และรูป (ข) บริเวณสีเทาเข้ม พบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] เท่ากับ 25.19 : 19.90 : 2.67 : 52.24 ซึ่งทั้ง 2 บริเวณมีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก บริเวณสีเทาเข้มมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับสีเทา จึงทำให้ค่าอิเล็กตรอนที่ตกกระทบบริเวณสีเทาไปชนกับอะตอมของธาตุที่ใกล้เคียง ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถบ่งบอกได้ว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K ส่วนใหญ่เป็นโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

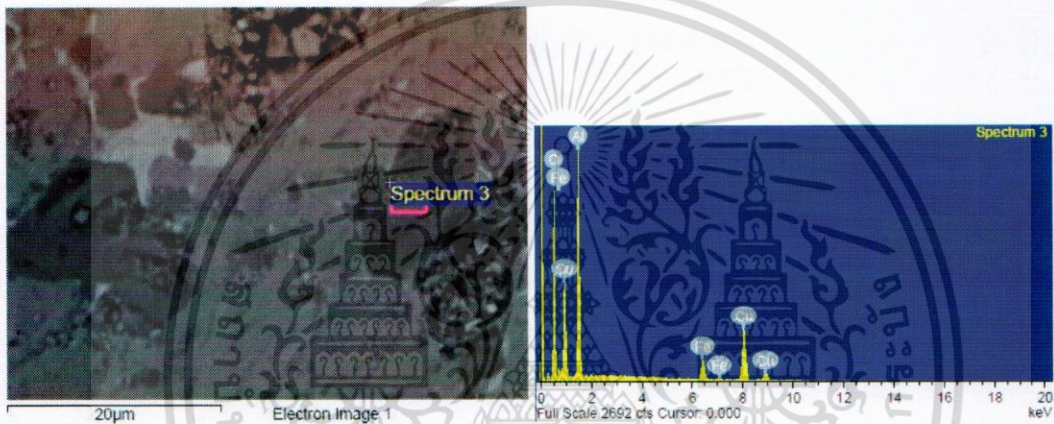


(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)



(ค)

รูปที่ 4.6 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1473 K

รูปที่ 4.6 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1473 K พบว่าบริเวณภาพมีสีเทา สีเทาเข้ม และสีขาว จากการวิเคราะห์ (EDS) พบว่าบริเวณแต่ละสีพบอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] ของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1473 K

รูป	% Atom			
	Cu	Al	Fe	O
4.6 (ก)	25.52	20.22	2.32	51.94
4.6 (ข)	47.43	1.60	1.54	49.43
4.6 (ค)	12.56	24.12	2.78	60.55

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.5 พบว่า รูป 4.6 (ก) มีอัตราส่วนธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] มีค่าใกล้เคียง โครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ รูป 4.6 (ข) มีอัตราส่วนของธาตุ [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] มีค่าใกล้เคียง โครงสร้าง CuO และบริเวณดังกล่าวพบธาตุ Al และ Fe ในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับธาตุ Cu และ O และรูป 4.6 (ค) มีอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] มีค่าใกล้เคียงโครงสร้าง $\text{CuAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ ซึ่งเป็นโครงสร้างสปินเนล

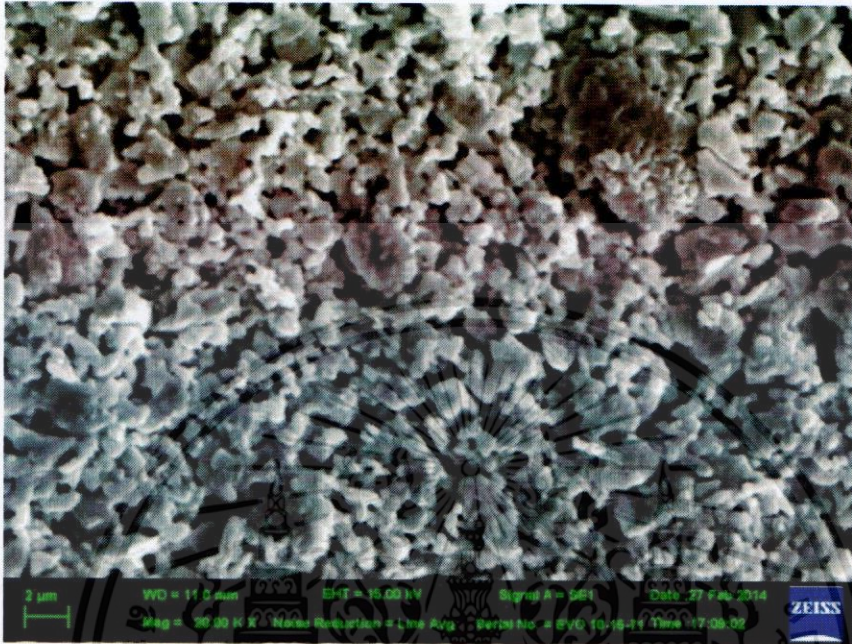
ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ XRD และ EDS สามารถยืนยันได้ว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ (delafossite) เพียงโครงสร้างเดียว ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K อาจเกิดโครงสร้าง CuO และ โครงสร้าง CuAl_2O_4 ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวอาจเกิดในปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ จึงไม่สามารถที่จะตรวจวัดโครงสร้างดังกล่าวได้ และชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะเกิดโครงสร้าง CuO และ โครงสร้างสปินเนลเพิ่มขึ้น ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4 ดังสมการ (4.11)



จากงานวิจัยของ Y.Lu และคณะ [6] ได้สังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K พบว่าเกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เพียงโครงสร้างเดียว และได้นำสารประกอบ CuAlO_2 อบที่อุณหภูมิ 973-1173 K พบว่าที่อุณหภูมิ 1173 K เกิดโครงสร้าง CuAlO_2 CuO และ CuAl_2O_4 และยังพบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4 จากงานวิจัยของ Yun lu และคณะ สามารถสรุปได้ว่าการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4 นั้นเกิดได้ 2 กรณีคือ กรณีที่ 1 เมื่อนำชิ้นงานที่เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1023 K มากกว่า 20 ชั่วโมง กรณีที่ 2 เมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 1173 K จากกรณีดังกล่าวสามารถอธิบายผล DSC ดังรูปที่ 4.1 ในช่วงการเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน จะเกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และ โครงสร้างสปินเนล จากงานวิจัยของ K.Park และคณะ [4] ได้สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K พบโครงสร้าง ดีลาฟอสไซด์, CuO และ Fe_2O_3 งานวิจัยของ Yi-Cheng Liou และ คณะ [23] สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K พบโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ และ CuAl_2O_4

4.2.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อขนาดของเกรนและความพรุนตัว

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและขนาดของเกรนสารตัวอย่าง ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยวิเคราะห์ในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 15 KV และใช้กำลังขยาย 20000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.7

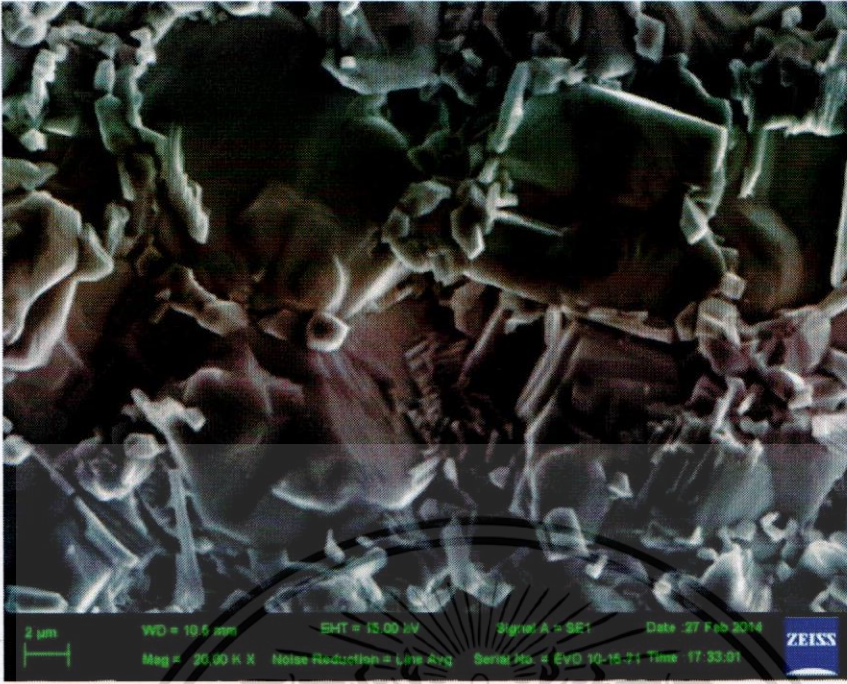


(ก) 1333 K



(ข) 1423 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) 1473 K

รูปที่ 4.7 ภาพ SEM ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K

รูปที่ 4.7 พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชิ้นงานมีผลต่อขนาดของเกรน เมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K มีขนาดเกรนเล็กกว่า $2 \mu\text{m}$ เเผที่อุณหภูมิ 1423 K มีขนาดเกรน $2-3 \mu\text{m}$ และเผที่อุณหภูมิ 1473 K มีขนาดเกรนใหญ่กว่า $4 \mu\text{m}$ จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ K.Pak และคณะ [20] ซึ่งได้สังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผสูงขึ้นทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่นๆขนาดของเกรนที่ทำการเผที่อุณหภูมิ 1473 K แสดงดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบขนาดของเกรนของงานวิจัยต่างๆที่เผที่อุณหภูมิ 1473 K

งานวิจัย	สารประกอบ	ขนาดของเกรน (μm)
K.Park และ คณะ [20]	CuAlO_2	2.00
K.Park และ คณะ [21]	$\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$	3.01
K.Park และ คณะ [4]	$\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	2.08
Yi-Cheng Liou และ Uang-Ru Lee [22]	$\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$	3.00

นอกจากนี้สามารถตรวจสอบความพรุนตัวและขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิค mercury intrusion โดยการอัดปรอทโดยใช้ความดันตั้งแต่ 1.451 – 29746 psi บนชิ้นงานโดยที่ปรอทไปแทรกบริเวณรูพรุนของชิ้นงาน โดยเทคนิคดังกล่าว สามารถหาขนาดของรูพรุนได้จากสมการที่ (4.12)

$$d_p = -\frac{4 \cdot \sigma}{p} \cos \theta \quad (4.12)$$

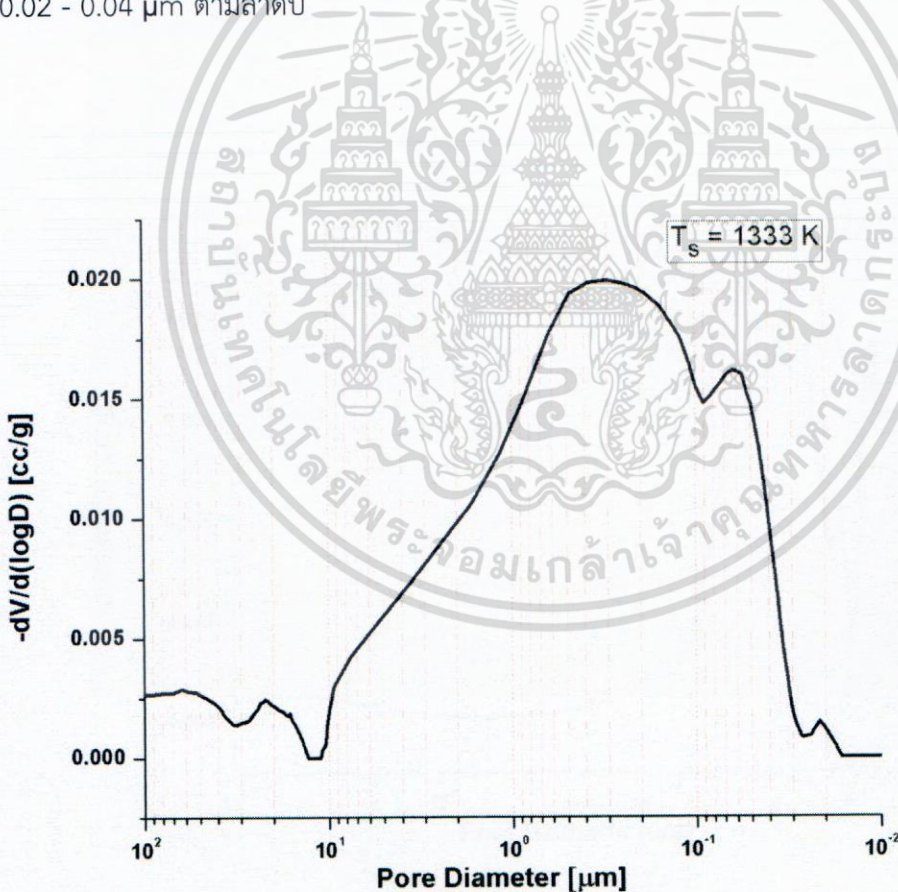
p คือ ความดันที่อัดปรอท ใช้ความดันตั้งแต่ 1.451 – 29746 psi

d_p คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน หน่วย เมตร

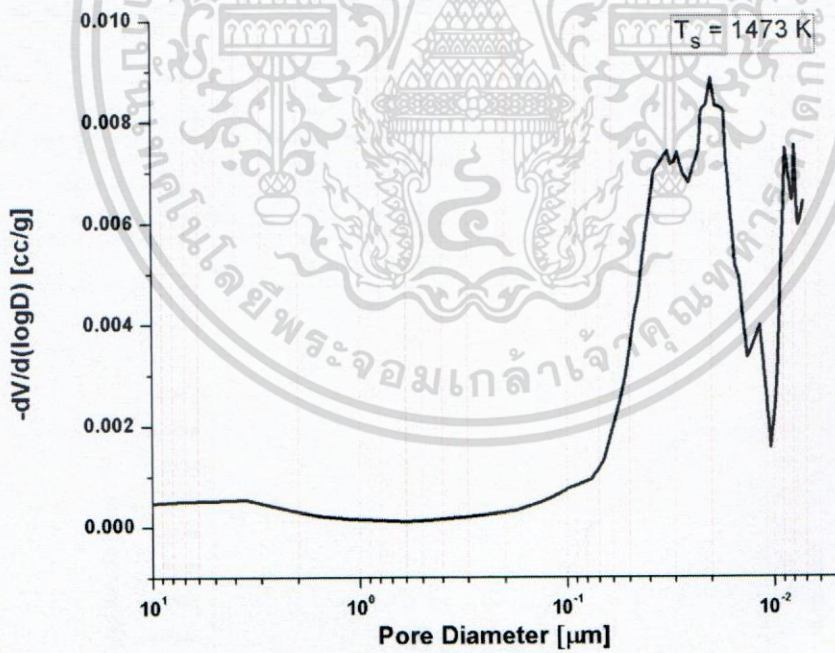
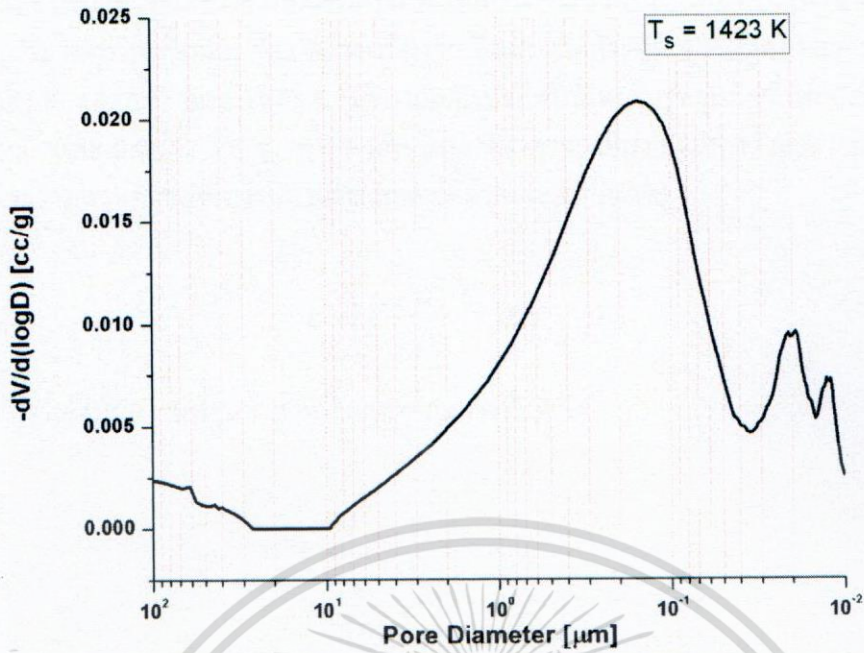
σ คือ แรงตึงผิวของปรอท ซึ่งมีค่า 480 erg/cm²

θ คือ มุมที่ปรอทตกกระทบกับชิ้นงาน

การแจกแจงรูพรุนของชิ้นงานสามารถหาค่าขนาดของรูพรุนได้จากความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ จากรูปที่ 4.8 ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K พบว่าเมื่อ $-dV/d(\log D)$ ที่ค่าสูงสุด จะมีขนาดของรูพรุน คือ 0.30 μm 0.16 μm และ 0.02 - 0.04 μm ตามลำดับ



(ก)



(ค)

รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถหาความพรุนตัวของชิ้นงาน โดยการหาค่าปริมาตรของชิ้นงานที่ยังไม่ได้ทำการอัดด้วยปรอท และปริมาตรชิ้นงานที่ถูกอัดด้วยปรอท โดยปริมาณปรอทไปแทนที่ในรูพรุนของชิ้นงาน เมื่อเทียบกับปริมาณรูพรุนทั้งหมด 100 % ของชิ้นงาน ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.9 (ก-ค) ของชิ้นงานเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ปริมาณของปรอทไปแทนที่ในรูพรุนมีค่าเป็น 0.0370 cc/g 0.0315 cc/g และ 0.0072 cc/g ตามลำดับ โดยปริมาตรของชิ้นงานแสดงดังตารางที่ 4.7 และคำนวณหาความพรุนตัวของชิ้นงานสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (4.13)

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \times 100 \quad (4.13)$$

โดยที่ $\rho = \frac{1}{V}$ ดังนั้นความพรุนตัวสามารถแสดงสมการที่ (4.14)

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{V_b}{V_t}\right) \times 100 \quad (4.14)$$

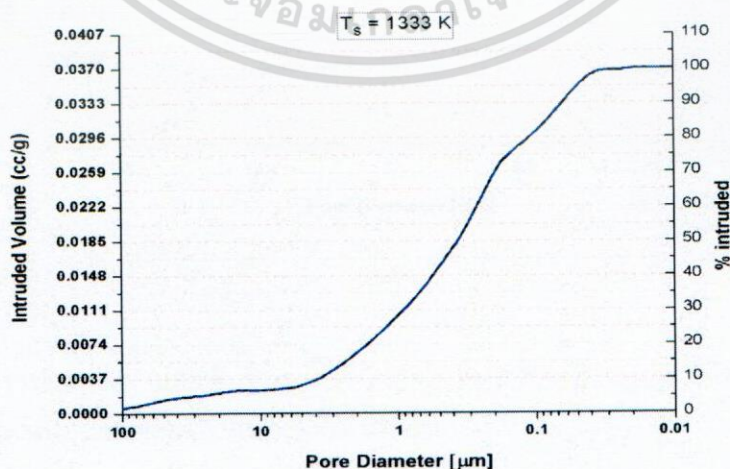
เมื่อ ε คือ ความพรุนตัว

V_b คือ ปริมาตรของชิ้นงานที่ยังไม่ได้ทำการอัดด้วยปรอท (cc/g)

V_t คือ ปริมาตรปรอทที่อัดเข้าไปในชิ้นงาน (cc/g)

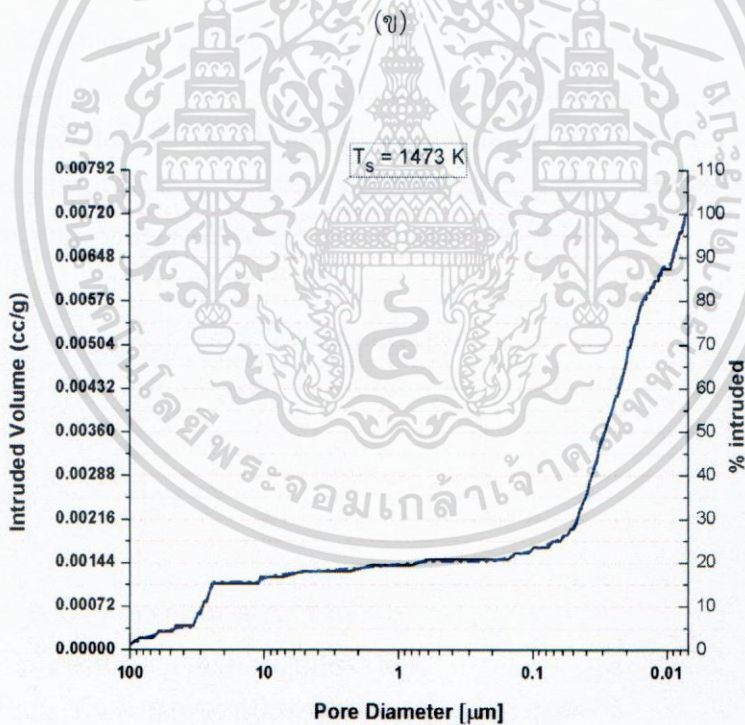
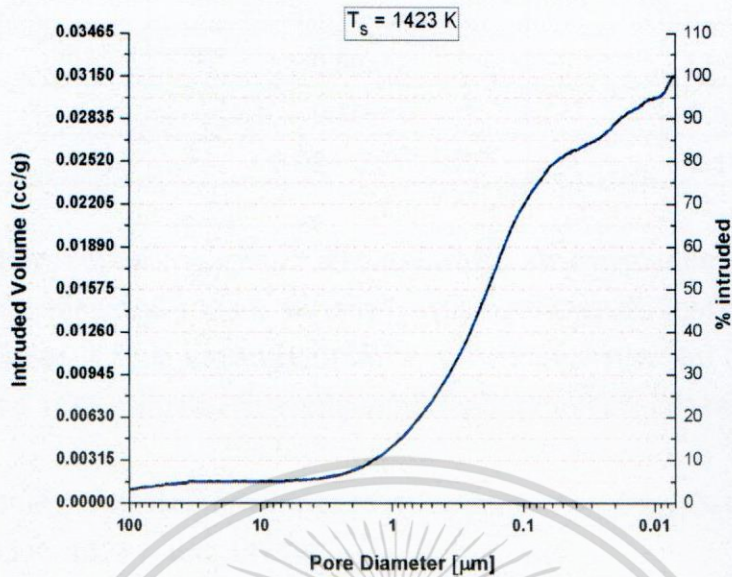
ตารางที่ 4.7 แสดงค่าการคำนวณความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

T_s (K)	V_b (cc/g)	V_{Hg} (cc/g)	V_t (cc/g)	ความพรุนตัว (%)
1333	0.2979	0.0370	0.3349	12.42
1423	0.3306	0.0315	0.3621	9.53
1473	0.3343	0.0072	0.3415	2.14



(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค)

รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุนกับปริมาณปรอทที่เข้าไปในรูพรุน และเปอร์เซ็นต์ของปรอทที่เข้าไปในรูพรุน

ตารางที่ 4.8 ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

อุณหภูมิที่เผา(K)	ขนาดรูพรุน (μm)	ความพรุนตัว (%)
1333	0.30	12.41
1423	0.16	9.53
1473	0.02 - 0.04	2.14

ตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อทำการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ขนาดรูพรุนและความพรุนตัวมีค่าลดลง โดยที่ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวน้อยที่สุด ผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ K.Park และคณะ[20] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ CuAlO_2 เเผที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K พบว่าเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นความพรุนตัวมีค่าลดลง

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

4.3.1 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

รูปที่ 4.10 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่า เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ผลของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงออกเป็น 2 ช่วง ช่วงที่ 1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 475 K และช่วงที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 873 K ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากสมการที่ (4.15)

$$S \approx \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (4.15)$$

$$\text{โดยที่ } c_e = \left(\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) N(E)$$

- n คือ ความหนาแน่นของพาหะ
- C_e คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ
- K_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์
- $N(E)$ คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

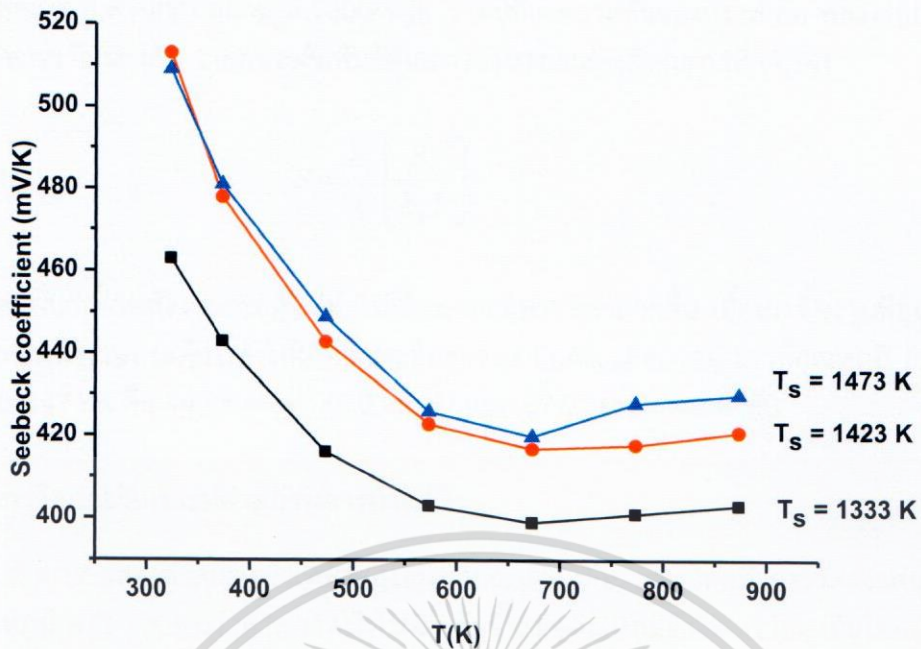
จากสมการที่ (4.15) แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะประกอบด้วย 2 เทอม เทอมที่ 1 ค่า S จะแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะแรก ($S \propto \frac{1}{n}$) เทอมที่ 2 ค่า S จะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ ($S \propto T$) ดังนั้นในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงที่ 1 เมื่ออุณหภูมิ

เพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากที่อุณหภูมิสูงจะเกิดความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นจึงส่งผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง และในช่วงที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เนื่องจากผลดังกล่าวอุณหภูมิที่ใช้พิจารณามีผลที่โดดเด่น และนอกจากนี้พบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องมาจาก ชิ้นงานดังกล่าวมีโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง $CuAl_2O_4$ ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า จึงส่งผลทำให้ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากที่สุด

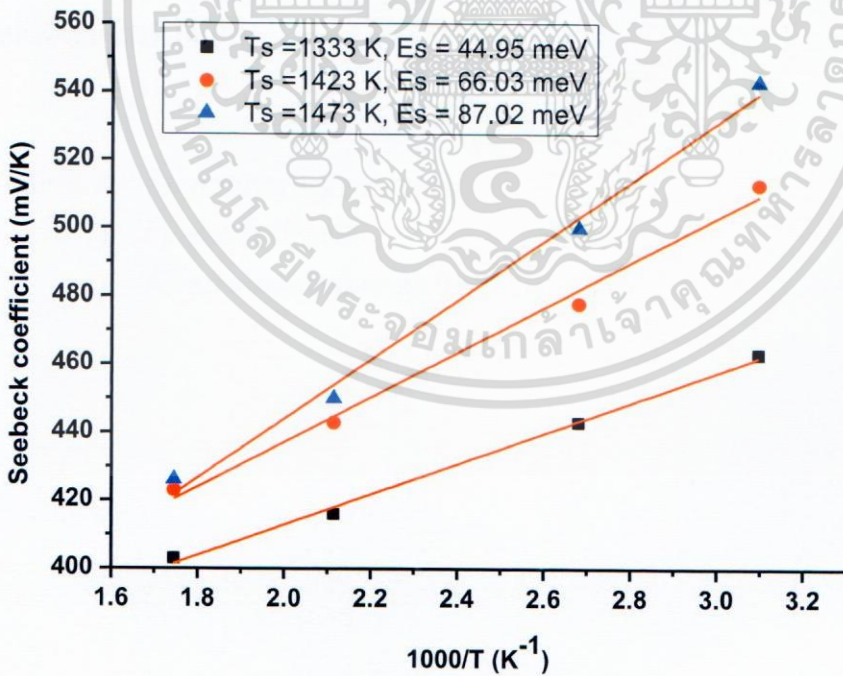
ตารางที่ 4.9 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ($\mu V/K$)
$T_s = 1333 K$	323	463
	373	443
	473	416
	573	403
	673	399
	773	401
	873	403
$T_s = 1423 K$	323	513
	373	478
	473	443
	573	423
	673	417
	773	418
	873	421
$T_s = 1473 K$	323	510
	373	481
	473	450
	573	426
	673	421
	773	428
	873	430

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K



รูปที่ 4.11 พลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473

จากรูปที่ 4.11 ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับส่วนกลับอุณหภูมิ $1000/T$ (K^{-1}) โดยที่ค่าความชันของกราฟ คือ พลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระ (E_S) จากความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถแสดงดังสมการที่ (4.16)

$$S = \frac{k_b}{e} \left[\frac{E_S}{k_B T} \right] \quad (4.16)$$

และพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระมีค่ามากขึ้น เมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระของ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K คือ 44.95 meV 66.03 meV และ 87.02 meV ตามลำดับ

4.3.2 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า

รูปที่ 4.12 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ โดยทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดสูงขึ้นโดยลักษณะดังกล่าว จะเป็นลักษณะของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิสูงทำให้เกิดพาหะมากขึ้น จึงส่งผลทำให้สภาพการนำไฟฟ้ามีค่ามาก และพบว่าชิ้นงานที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 873 K คือ $4.20 \Omega^{-1}cm^{-1}$ $4.83 \Omega^{-1}cm^{-1}$ และ $5.70 \Omega^{-1}cm^{-1}$ ตามลำดับ

โดยค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของพาหะ และค่าสภาพคล่องของพาหะ แสดงดังสมการที่ (4.17)

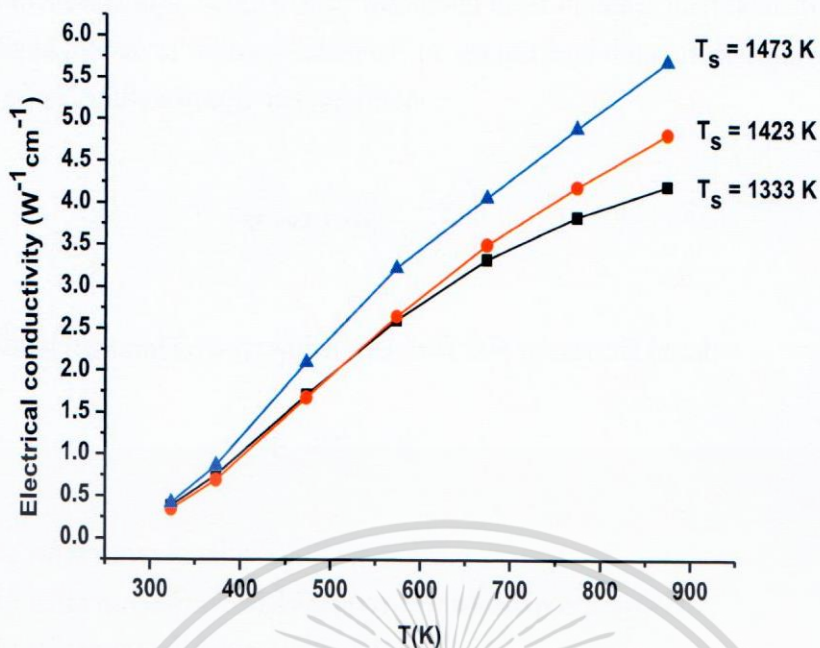
$$\sigma = nq\mu \quad (4.17)$$

- โดยที่ n คือ ความหนาแน่นของพาหะ
 q คือ ประจุไฟฟ้า (C)
 μ คือ สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)

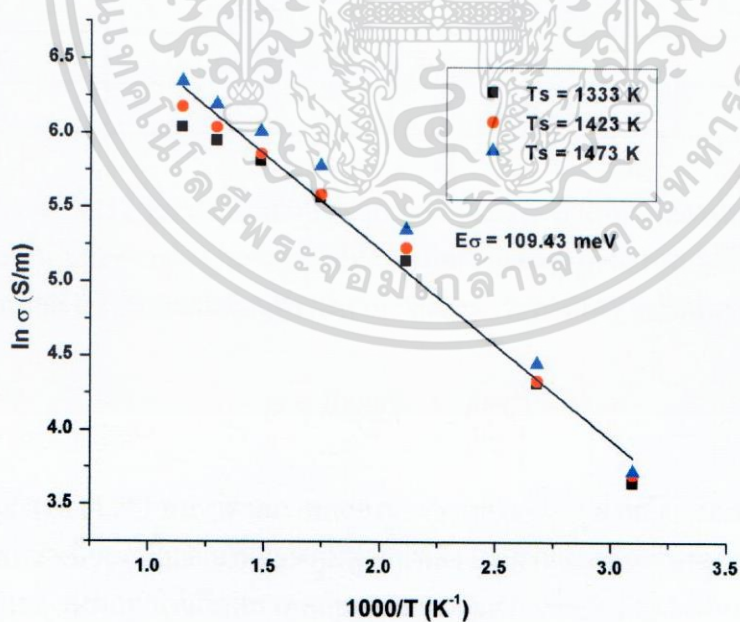
ตารางที่ 4.10 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$T_s = 1333\text{ K}$	323	0.38
	373	0.75
	473	1.71
	573	2.61
	673	3.33
	773	3.83
	873	4.20
$T_s = 1423\text{ K}$	323	0.34
	373	0.69
	473	1.68
	573	2.66
	673	3.51
	773	4.2
	873	4.83
$T_s = 1473\text{ K}$	323	0.41
	373	0.86
	473	2.10
	573	3.23
	673	4.07
	773	4.90
	873	5.70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K



รูปที่ 4.13 พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

จากรูปที่ 4.13 ค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับส่วนกลับของอุณหภูมิ $1000/T$ (K^{-1}) โดยที่ค่าความชัน คือ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า จากความสัมพันธ์ดังกล่าวสามารถแสดงดังสมการที่ (4.18) และพบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ มีค่าพลังงานกระตุ้นที่ใกล้เคียงกันอยู่ที่ 109.43 meV

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E\sigma}{k_B T}\right) \quad (4.18)$$

และนอกจากนี้สามารถหาพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าได้จากสมการที่ (4.19)

$$E_\sigma = E_\mu + E_s \quad (4.19)$$

E_s คือ พลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดพาหะอิสระ (meV)

E_μ คือ พลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะ (meV)

E_σ คือ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า (meV)

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อทำให้เกิดพาหะอิสระ พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า และพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K, 1423 K และ 1473 K

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา	E_s (meV)	E_σ (meV)	E_μ (meV)
1333 K	44.95	109.43	64.48
1423 K	66.03	109.43	43.40
1473 K	87.02	109.43	22.41

จากตารางที่ 4.11 พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นส่งผลทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดพาหะอิสระเพิ่มขึ้น และค่าพลังงานกระตุ้นที่ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะมีค่าลดลง โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะนั้นสามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.20)

$$\mu = B \exp(-E_\mu / kT) \quad (4.20)$$

จากสมการที่ (4.20) พบว่าค่าสภาพคล่องของพาหะจะขึ้นอยู่กับค่าพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ พบว่าเมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นพลังงานกระตุ้นเพื่อให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะจะมีค่าน้อยจึงส่งผลทำให้เกิดสภาพคล่องของพาหะมาก เพื่อยืนยันผลดังกล่าวสามารถเตรียมสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะด้วยผลของการวัดปรากฏการณ์ฮอลล์ ซึ่งแสดงดังตารางดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.12 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 เผาที่อุณหภูมิ 1333 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	5.56×10^{16}	0.447
350 K	2.12×10^{17}	0.683

ตารางที่ 4.13 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	1.86×10^{18}	0.342
350 K	3.81×10^{18}	0.657

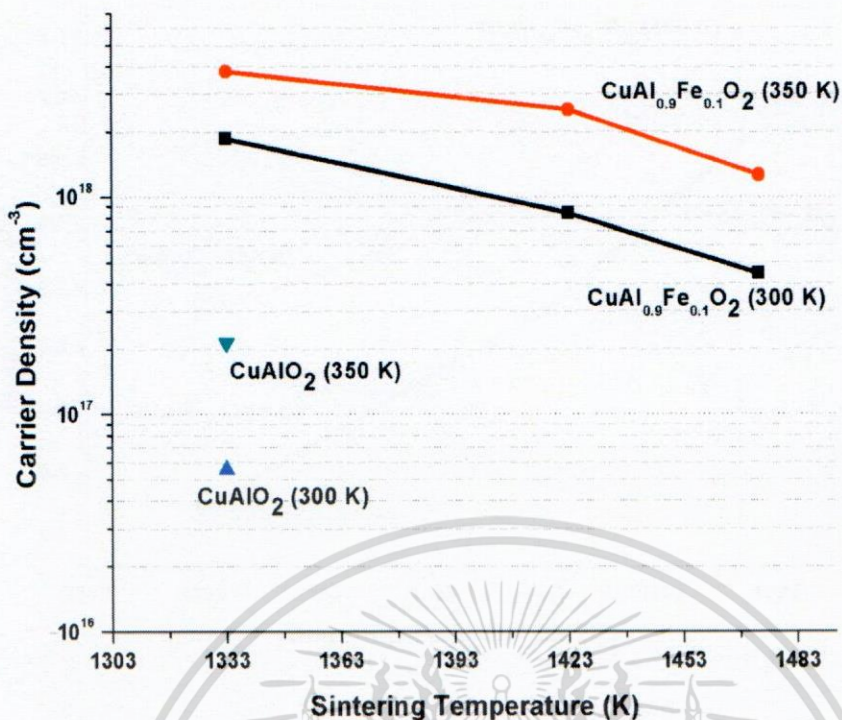
ตารางที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1423 K

อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	8.39×10^{17}	0.665
350 K	2.53×10^{18}	0.846

ตารางที่ 4.15 แสดงผลการวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

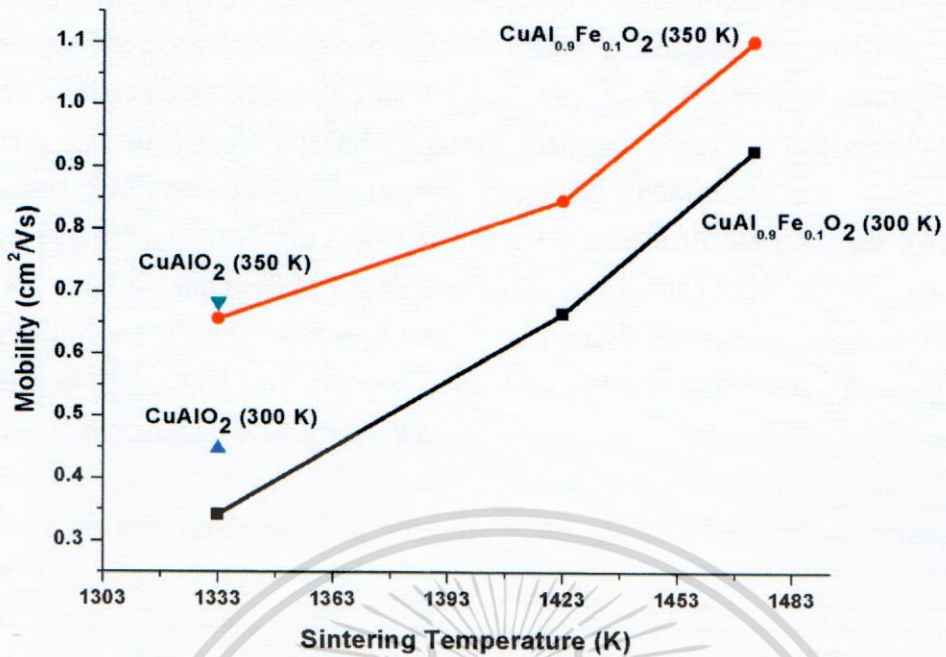
อุณหภูมิที่ทำการวัด	$N \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$\mu \text{ (cm}^{-3}\text{/Vs)}$
300 K	4.46×10^{17}	0.927
350 K	1.26×10^{18}	1.103

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 เผาที่อุณหภูมิ 1333 K และสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

จากรูปที่ 4.14 ความหนาแน่นของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 และสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 K และ 350 K พบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 และ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K พบว่าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ มีค่าความหนาแน่นของพาหะมากกว่าสารประกอบ CuAlO_2 จากงานวิจัยของ C. Ruttanapun และคณะ[40] พบว่าการเจือสารที่มีเลขออกซิเดชัน 2+ ในตำแหน่ง B^{3+} จะส่งผลให้เกิดการผสมวาเลนซ์ของ $\text{Cu}^{1+/2+}$ ตามสมการเคมี $[\text{Cu}^{1+}]_{1-x}[\text{Cu}^{2+}]_x[\text{B}^{3+}]_{1-x}[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ จากงานวิจัยนี้คาดว่าสารเจือ Fe_2O_3 ที่เข้าไปแทนที่อะตอม Al^{3+} เกิดการผสมวาเลนซ์ของ $\text{Fe}^{3+/2+}$ เมื่อทำการเจือสารที่เป็นโลหะที่มีเลขออกซิเดชันสเดจเป็น 2+ เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง B^{3+} จะส่งผลต่อการเกิดการผสมออกซิเดชันสเดจที่ตำแหน่งของ Cu ระหว่าง 1+ และ 2+ ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดพาหะอิสระ และยังพบว่าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิเพิ่มค่าความหนาแน่นของพาหะลดลง ทั้งนี้คาดว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นปริมาณ Fe^{2+} ที่เข้าไปแทนที่ตำแหน่ง Al^{3+} มีค่าน้อยลง จึงส่งผลทำให้ค่าความหนาแน่นของพาหะลดลง



รูปที่ 4.15 สภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 เเผที่อุณหภูมิ 1333 K และสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

รูปที่ 4.15 สภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 และสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K โดยทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 และ 350 K พบว่า เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพคล่องของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น และเมื่อเปรียบเทียบค่าสภาพคล่องของพาหะของสารประกอบ CuAlO_2 และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K พบว่าสารประกอบ CuAlO_2 มีค่าสภาพคล่องของพาหะมากกว่าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เนื่องจากสารประกอบดังกล่าวเกิดการเจือปนกับสารเจือ อาจส่งผลทำให้ค่าสภาพคล่องของพาหะน้อยลง และเมื่อเเผสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 1423 K และ 1473 K ค่าสภาพคล่องของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากขนาดของเกรนมีผลต่อค่าสภาพคล่องของพาหะเป็นหลัก

ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า สภาพการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับสภาพคล่องของพาหะ และจากรูปที่ 4.12 สามารถอธิบายได้ว่า เมื่อเเผชิ้นงานที่อุณหภูมิสูง สภาพการนำไฟฟ้ามีค่ามากขึ้น เนื่องจากชิ้นงานที่เเผที่อุณหภูมิสูงมีขนาดของเกรนใหญ่ จึงส่งผลทำให้พาหะอิสระเกิดการเคลื่อนที่ได้ในระยทางที่มากขึ้น และเกิดการกระเจิงที่ขอบเกรนน้อยลง [38] จึงทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้ามาก เมื่อเเผที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัย K.park และคณะ [20] คือ ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น และเมื่อเเผที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดถึง $5.70 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 873 K และเมื่อเทียบกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า จากงานวิจัยของ K.park และคณะ[4] มีค่าเป็น $4.30 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และงานวิจัยของ Yi cheng Liou[23] มีค่าเป็น $3.14 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

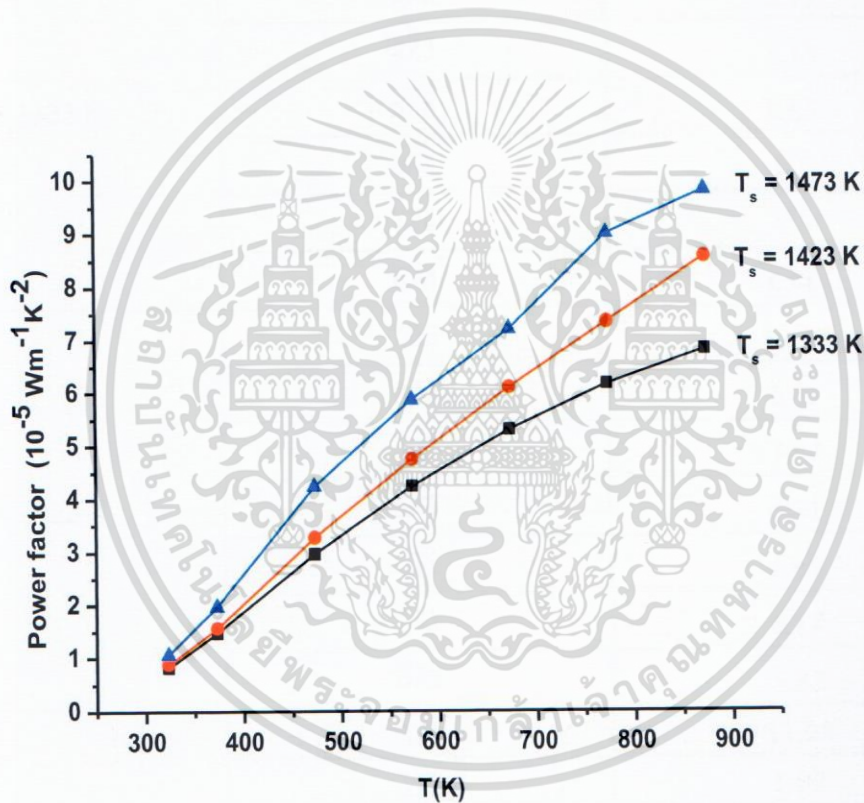
4.3.3 เพาเวอร์แฟคเตอร์ (Power factor ; PF)

เพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) เป็นค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ โดยค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สามารถคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และค่าสภาพการนำไฟฟ้า (σ) จากรูปที่ 4.16 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K และพบว่าค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์จะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่เผาชิ้นงานสูงขึ้น ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ เป็น $6.82 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ $8.56 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และ $9.81 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 873 K ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุด เมื่อเทียบจากงานวิจัยอื่นๆที่อุณหภูมิ 873 K จากงานวิจัยของ K.Park และคณะ [4] มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์เป็น $7.80 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ K. Park และคณะ [20] เป็น 2.25×10^{-5} Yi-Cheng Liou และคณะ [23] $5.49 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

ตารางที่ 4.16 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	เพาเวอร์แฟคเตอร์ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
$T_s = 1333 \text{ K}$	323	8.21×10^{-6}
	373	1.48×10^{-5}
	473	2.96×10^{-5}
	573	4.24×10^{-5}
	673	5.31×10^{-5}
	773	6.16×10^{-5}
	873	6.82×10^{-5}
$T_s = 1423 \text{ K}$	323	8.89×10^{-6}
	373	1.58×10^{-5}
	473	3.29×10^{-5}
	573	4.76×10^{-5}
	673	6.10×10^{-5}
	773	7.34×10^{-5}
	873	8.56×10^{-5}

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	เพาเวอร์แฟคเตอร์ ($Wm^{-1}K^{-2}$)
$T_s = 1473\text{ K}$	323	1.08×10^{-5}
	373	1.98×10^{-5}
	473	4.25×10^{-5}
	573	5.87×10^{-5}
	673	7.21×10^{-5}
	773	8.98×10^{-5}
	873	9.81×10^{-5}



รูปที่ 4.16 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของโครงสร้าง $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

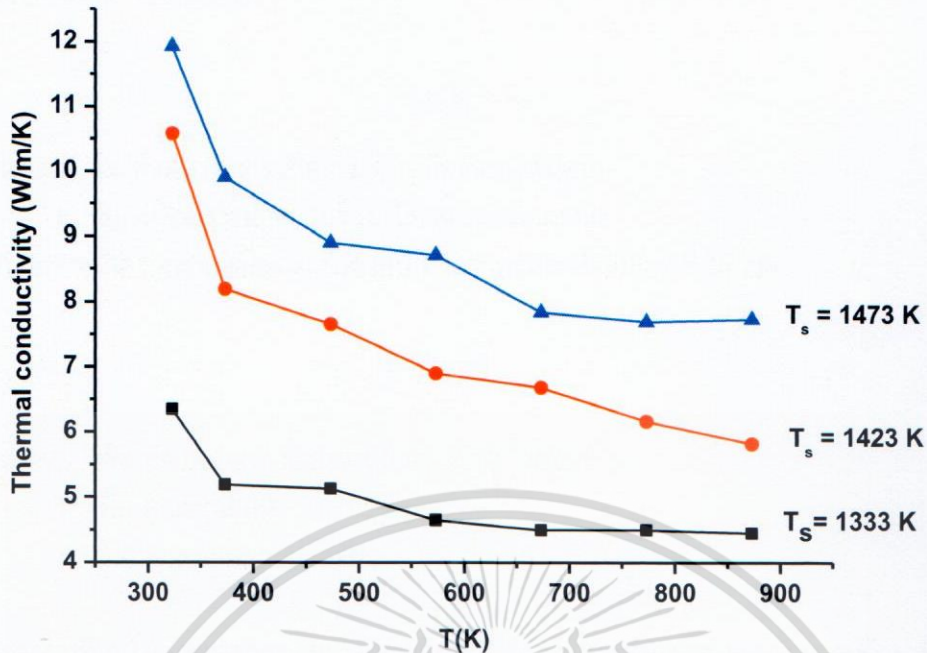
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.4 สภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity)

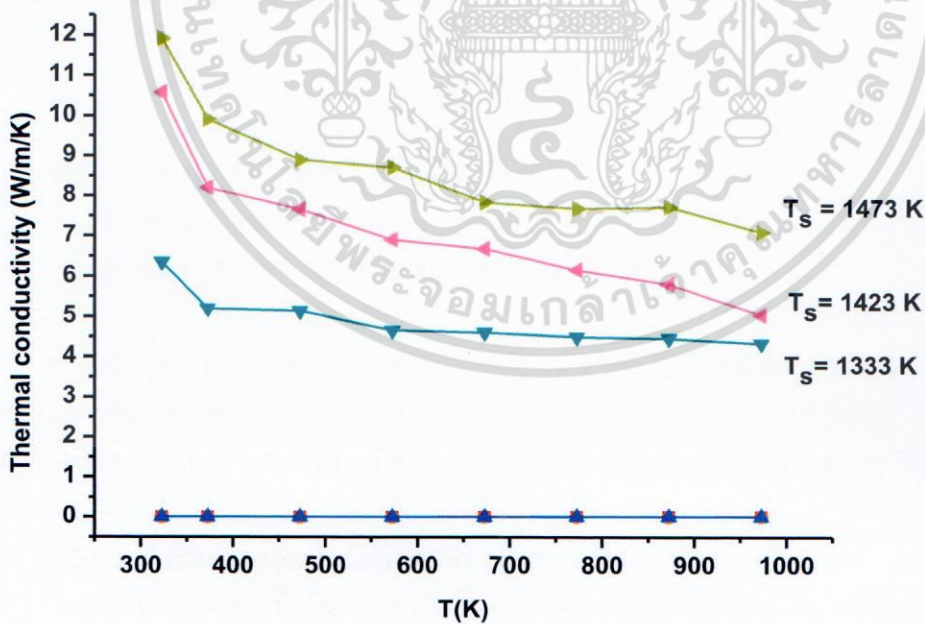
รูปที่ 4.17 แสดงค่าสภาพนำความร้อนของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่าค่าสภาพนำความร้อนลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดสูงขึ้น โดยชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าสภาพการนำความร้อน คือ $4.46 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ $5.82 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ และ $7.74 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 873 K

ตารางที่ 4.17 ค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ ห้องถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	สภาพการนำความร้อน ($\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$)
$T_s = 1333 \text{ K}$	323	6.35
	373	5.19
	473	5.13
	573	4.65
	673	4.5
	773	4.5
	873	4.46
$T_s = 1423 \text{ K}$	323	10.59
	373	8.21
	473	7.67
	573	6.91
	673	6.69
	773	6.17
	873	5.82
$T_s = 1473 \text{ K}$	323	11.93
	373	9.92
	473	8.91
	573	8.72
	673	7.85
	773	7.7
	873	7.74



รูปที่ 4.17 ค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K



รูปที่ 4.18 ค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนและอิเล็กตรอนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยทั่วไปสภาพนำความร้อน (k) เกิดจากเคลื่อนที่ของโฟนอนและอิเล็กตรอน ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.22)

$$k = k_l + k_e \quad (4.22)$$

เมื่อ k_l คือ ค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอน

k_e คือ สภาพการนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอน

โดยค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอน สามารถแสดงดังสมการที่ (4.23)

$$k_e = L_0 T \sigma \quad (4.23)$$

เมื่อ L_0 คือ ค่า Lorenz factor ($2.43 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)

T คือ อุณหภูมิ (K)

σ คือ ค่าสภาพการนำไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.18 แสดงค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนและสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอน โดยทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสภาพนำความร้อนเนื่องจากโฟนอน ดังนั้นสภาพนำความร้อนจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนเป็นหลัก

4.3.4.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่เฝ้าต่อค่า k

จากรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เฝ้าสูงขึ้นค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้นจากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (4.24)

$$K = K_0 (1 - P) \quad (4.24)$$

เมื่อ k คือ สภาพการนำความร้อน ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)

P คือ ขนาดของรูพรุน

K_0 คือ ค่าสภาพการนำความร้อนโดยไม่คิดปัจจัยของรูพรุน

จากสมการที่ (4.24) พบว่าค่าสภาพการนำความร้อนจะขึ้นอยู่กับความพรุนตัวของชิ้นงาน นั่นคือ ชิ้นงานที่มีรูพรุนมากค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าน้อย และจากงานวิจัยพบว่าชิ้นงานเฝ้าที่อุณหภูมิสูงขึ้นความพรุนตัวของชิ้นงานมีค่าน้อยลงจึงส่งผลทำให้ค่าสภาพการนำความร้อนเพิ่มขึ้น

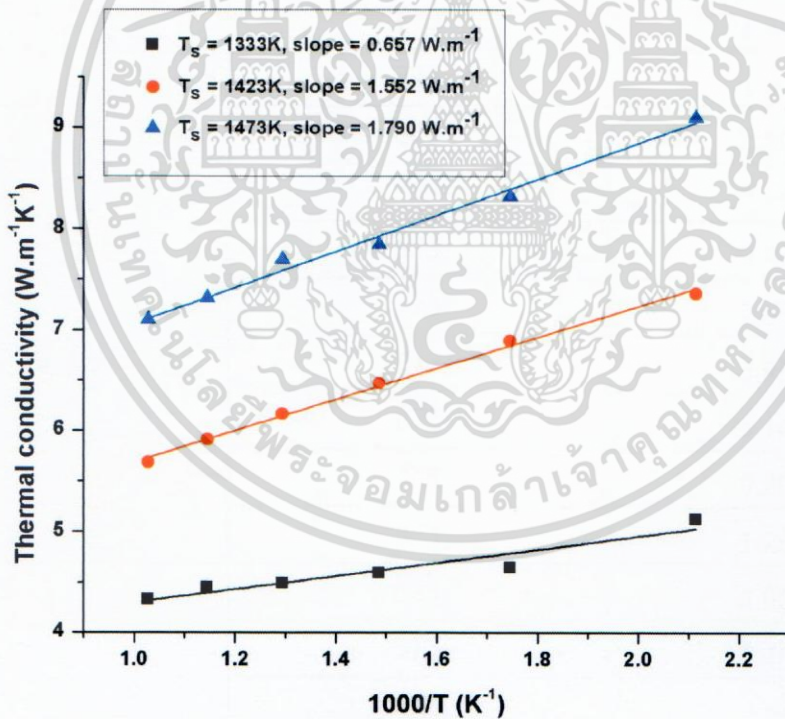
4.3.4.2 อิทธิพลของอุณหภูมิที่วัดต่อค่า k

จากรูปที่ 4.17 พบว่าเมื่อทำการวัดชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าลดลง เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้โฟนอนเกิดการเคลื่อนที่และชนกันระหว่างโฟนอนกับโฟนอนมากขึ้น จากลักษณะดังกล่าวเป็นการชนกันแบบอัมแคป (Umklapp phonon) สามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.25)

$$K_U = \delta [(T_m)^{3/2} M^{(-7/6)} \rho^{2/3}] T_0^{-1} \quad (4.25)$$

- เมื่อ K_U คือ Umklapp phonon
 δ คือ ค่าคงที่
 T_m คือ อุณหภูมิหลอมเหลว
 M คือ มวลของตอม
 ρ คือ ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน
 T_0 คือ อุณหภูมิที่ทำการวัด

จากสมการที่ (4.25) พบว่าค่าสภาพการนำความร้อนจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ทำการวัดเป็นหลัก นั่นคือ เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าลดลง จากสมการดังกล่าวสามารถหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานได้จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพการนำความร้อนกับส่วนกลับของอุณหภูมิ ($1000/T$) ดังรูปที่ 4.19 โดยค่าความชัน คือ $\delta [(T_m)^{3/2} M^{(-7/6)} \rho^{2/3}]$ ในสมการที่ (4.25) โดยในงานวิจัยนี้ได้เจือ Fe ในปริมาณที่เท่ากัน จึงทำให้ค่า δ , T_m และ M มีค่าเท่ากัน ดังนั้นค่าความชันขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน และพบว่าเมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นของชิ้นงานมีค่าเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.19 ค่าความหนาแน่นของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K

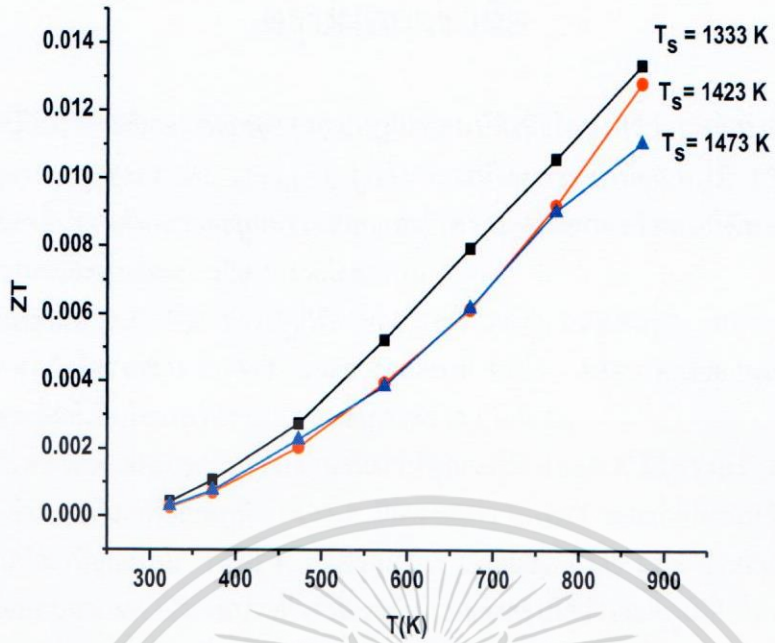
4.3.5 Dimensionless figure of merit (ZT)

ZT เป็นค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ โดยค่า ZT สามารถคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพการนำไฟฟ้า (σ) และค่าสภาพการนำความร้อน (k) จากรูปที่ 4.20 ค่า ZT ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 873 K พบว่าค่า ZT สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดสูงขึ้นค่า ZT ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่าเป็น 0.0134 , 0.0128 และ 0.0110 ตามลำดับ และพบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K มีค่า ZT มากที่สุด ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ คือ 1333 K

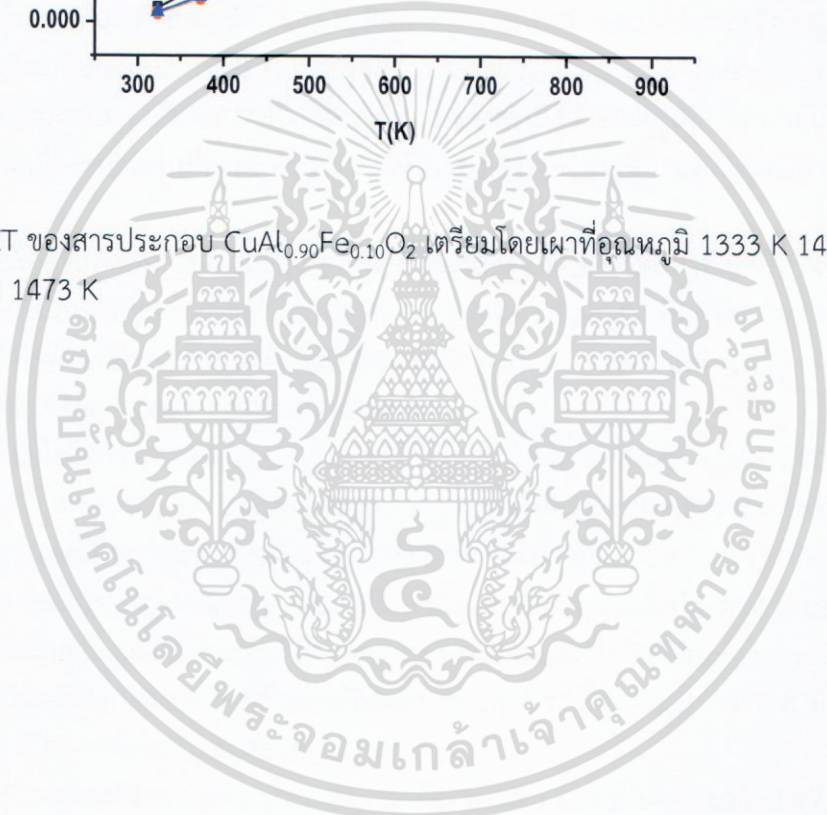
ตารางที่ 4.18 ค่า ZT ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ZT
$T_s = 1333 \text{ K}$	323	4.18×10^{-4}
	373	1.06×10^{-3}
	473	2.73×10^{-3}
	573	5.23×10^{-3}
	673	7.94×10^{-3}
	773	1.06×10^{-2}
	873	1.34×10^{-2}
$T_s = 1423 \text{ K}$	323	2.71×10^{-4}
	373	7.16×10^{-4}
	473	2.03×10^{-3}
	573	3.95×10^{-3}
	673	6.14×10^{-3}
	773	9.20×10^{-3}
	873	1.28×10^{-2}
$T_s = 1473 \text{ K}$	323	2.92×10^{-4}
	373	7.46×10^{-4}
	473	2.26×10^{-3}
	573	3.85×10^{-3}
	673	6.18×10^{-3}
	773	9.02×10^{-3}
	873	1.11×10^{-2}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 ค่า ZT ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K



บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K โดยชิ้นงานดังกล่าวจะถูกตรวจสอบและวิเคราะห์โดยการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ซึ่งมีผลการตรวจสอบและการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

ผลการวิเคราะห์ DSC/TGA ช่วงปฏิกิริยาของ CuO Al_2O_3 และ Fe_2O_3 พบว่าในช่วงอุณหภูมิ 1323 – 1353 K เกิดโครงสร้าง CuAlO_2 และช่วงอุณหภูมิ 1353 - 1373 K เกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นโครงสร้าง CuO และโครงสร้าง CuAl_2O_4

ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K มีโครงสร้าง CuAlO_2 เพียงโครงสร้างเดียว ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K มีโครงสร้าง CuAlO_2 และเกิดโครงสร้าง CuO เพียงเล็กน้อย ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีโครงสร้าง CuAlO_2 CuO และ CuAl_2O_4 และจากผลดังกล่าวถูกตรวจสอบจากผล EDS พบว่ามีผลที่ตรงกัน และยังสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไม่มีผลต่อค่าความเครียด เมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น และความพรุนตัวของชิ้นงานลดลง

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสูงที่สุด คือ $430 \mu\text{V}/\text{K}$ ที่อุณหภูมิ 873 K เนื่องจากชิ้นงานดังกล่าวมีโครงสร้าง CuO และ CuAl_2O_4 ซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า และค่าพลังงานทำให้เกิดพาหะอิสระของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่า คือ 44.95 meV 66.03 meV และ 87.02 meV ตามลำดับ

สภาพการนำไฟฟ้าของ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 K และ 1473 K มีค่า คือ $4.20 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ $4.83 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และ $5.70 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ตามลำดับ และค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้า พบว่าทุกๆอุณหภูมิในการเผา มีค่าพลังงานกระตุ้นการนำไฟฟ้าเท่ากัน คือ 109.43 meV

ผลการวิเคราะห์ปรากฏการณ์ฮอลล์ พบว่าเมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าลดลงในปริมาณที่น้อยและค่าสภาพคล่องของพาหะจะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างมาก ค่าสภาพคล่องของพาหะจึงมีผลต่อค่าสภาพการนำไฟฟ้าเป็นหลัก ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง เนื่องจากมีค่าสภาพคล่องของพาหะมาก

ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1333 K 1423 และ 1473 K มีค่า คือ $6.82 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ $8.56 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และ $9.81 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ตามลำดับ

ความพรุนตัวของชิ้นงานส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อน เมื่อเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้น ความพรุนตัวจะลดลง จึงส่งผลทำให้สภาพการนำความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้น ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1333 K ให้ค่าสภาพการนำความร้อนต่ำที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และค่าสภาพการนำความร้อนมีผลต่อค่า ZT เป็นอย่างมาก โดยที่ค่า ZT ของ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1333 K มีค่าสูงกว่าที่เเผที่อุณหภูมิ 1423 K และ 1473 K มีค่า คือ 0.0134 , 0.0128 และ 0.0110 ตามลำดับ ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ คือ ที่อุณหภูมิ 1333 K



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] มณฑาลินี หอมหวาน. 2555. “พลังงานทดแทน พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับอนาคต.” วารสารนักบริหาร. 32(1) : หน้า 100-104.
- [2] C. M. Bhandari and D. M. Rowe. 1995. “CRC handbook of thermoelectrics. ” Boca Raton : Taylor & Francies.
- [3] Kenjiro Fujita, Tadashi Mochida, Kazuo Nakamura. 2001. “High-temperature thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_2\text{-y}$ single crystals.” Journal of Applied Physics. Vol. 40. 2001. pp. 4644-4647
- [4] K. Park, K. Y. Ko, H.-C. Kwon and S. Nahm. 2007. “Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 ” Journal of Alloys and Compounds. Vol. 437. 2007. pp.1-6.
- [5] H.F. Jiang, H.C. Lei, X.B. Zhu, G. Li., Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun and Y.K. Fu. (2009). “Effects of citric acid on properties of single phase CuAlO_2 thin films derived by chemical solution deposition.” Journal of Alloys and Compounds. Vol. 487. 2009. pp. 404-408.
- [6] Yun Lu, Kazunari Maeda, Katauhiro Sagera, Liang Hao and Yingrong Jin. (2013). “Improvement of Thermoelectric Properties of CuAlO_2 by Excess Oxygen Doping in Annealing.” Materials Science Forum Vol. 750. 2013. pp 134-137.
- [7] สมเกียรติ ศุภเดช. 2556. “เซมิคอนดักเตอร์ฟิสิกส์.คณะวิศวกรรมศาสตร์” พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพมหานคร : สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์. คณะวิศวกรรมศาสตร์. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [8] ดุสิต เครื่องงาม. 2521. “โซลิตสเตทฟิสิกส์” วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [9] Ishida Akihiro and others. 2011. “Seebeck Effects and Electronic Thermal Conductivity of IV-VI Materials.” Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 3. 2011. pp. 031302-1-031302-5.
- [10] Chesta Ruttanapun, Aree Wichainchai, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthai song, Anek Charoenphakdee and Tosawat Seetawan, 2011. “Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{PtFeO}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) Delafossite - type transition oxide.” Journal of Alloys and Compounds, Vol. 509. 2011. pp 4588-4594.
- [11] P. AC ox, “Transition oxide An introduction to their electronic structure and

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Properties Oxford”, P163-165.

- [12] สุวันชัย พงษ์สุกิจวัฒน์ กอบบุญ หล่อทองคำ เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร ธาชาย เหลืองวรานันท์ มาวิน สุประดิษฐ์ ณ อยุธยา และ ปฐมมา วิสุทธิพิทักษ์กุล. 2005. “วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน.” กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ท็อป จำกัด.
- [13] จิรโรจน์ ต.เทียนประเสริฐ. 2557. “ทฤษฎีสถานะของแข็ง” ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [14] Tritt, T. M, and Subramanian, M.A. 2006. “Thermoelectric Materials Phenomena Applications A Bird’s Eye View” MRS Bulletin. Vol. 31. 2006. pp. 189-229.
- [15] Ohtaki J. 2011. “Recent advances on thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source.” Journal of the Ceramic Society of Japan. Vol. 119. 2011. pp. 770-775.
- [16] Prewitt T, Shannon R. and Rogers D. B. 1971. “Chemistry of Noble Metal Oxides Crystal Structures of PtCoO₂, PdCoO₂, CuFeO₂ and AgFeO₂.” Inorganic Chemistry. Vol. 10. 1971. pp. 719-723
- [17] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C.T. Prewitt and J. L. Gillson. 1971. “Chemistry of Noble Metal Oxides. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO₂ Compounds with the Delafossite Structures.” Inorganic Chemistry. Vol. 10. 1971. pp. 723-727
- [18] Marquardt M. A., Ashmore N. A. and Cann D.P. “Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure.” Thin Solid Films. Vol. 496. 2006. pp. 146-156.
- [19] I Terasaki, I. Sasago, Y. Uchinokura and K. Large. 1997. “thermoelectric power in NaCo₂O₄ single crystals” Phys. Rev. B56, R12685-R12687
- [20] K. Park, K.Y. Ko and W.-S. Seo. 2006. “ Thermoelectric properties of CuAlO₂” Journal of the European Ceramic Society. Vol. 25. 2006. pp. 2219-2222.
- [21] K. Park, K.Y. Ko and W.-S. Seo. 2006. “Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO₂” Journal Materials Science and Engineering. Vol. 129. 2006. pp. 1-7
- [22] Yi-Cheng Lion and Uang-Ru Lee. 2009. “ Non-calcining process for CuAlO₂ and CuAl_{0.9}Ca_{0.1}O₂ ceramics.” Journal of Alloys and Compound. Vol. 467. 2009. pp. 496-500.
- [23] Yi-Cheng Liou, Li-Shin Chang, Yang-Ming Lu, Hong-Chou Tsai, Uang-Ru Lee. 2012.

“ Effects of mechanical on preparation and properties of CuAl_{1-x}Fe_xO₂ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- thermoelectric ceramics.” *Ceramics International*. Vol. 38. 2012. pp. 3619-3624.
- [24] กนกพร ศรีกุล. 2557. “ข้อได้เปรียบของการกำจัดโครงสร้าง CuO ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ดีลาฟอสไซด์.” *โครงการประชุมวิชาการบัณฑิตระดับชาติและนานาชาติ การศึกษาเชิงสร้างสรรค์ ครั้งที่ 4*. 2557. หน้า 2386-2395.
- [25] ชัยธวัช ชูชัย และ สรอรรด ธนูศิลป์. 2555. “เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก” *วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น*.
- [26] Mark Lundstrom. 2011. “Thermoelectric Effects-Physical Approach” [Online] Available. : <https://nanohub.org/resources/11747/watch?resid=12231>
- [27] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. *เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก*. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [28] Ravi. (2014). “Thermoelectric generator module construction” [Online]. www.edgefx.tumblr.com/post/68340802514/thermoelectric-generator-module-construction
- [29] John W. Fairbanks. 2009. “Thermoelectric Vehicular Applications Status Mid” [Online]. www.nescaum.org/documents/...energy.../4-fairbanks-short-rev2.pdf
- [30] refrigerator Peltier element. (2016). [Online] <http://vashtehnik.ru/xolodilniki/xolodilnik-svoimi-rukami.html>.
- [31] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer 2008. “Complex Thermoelectric Materials” *Nature Materials*. Vol. 7. 2008. pp. 105-114 .
- [32] รศ. แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, (2534). *หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ*. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- [33] VD Mote, Y Purushotham and BN Dole. 2012. “Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particle.” *Journal of theoretical and applied Physics* (2012)
- [34] Jim Schweitzer. 1950. “Scanning Electron Microscope” [Online]. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>
- [35] A. Sakulalavek. 2010. “Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method.” *Master’s Degree. Thesis of Chulalongkorn University*.
- [36] Chalernpol Rudradawong, Aree Wichainchai, Aparporn Sakulalavek, Yuttana Hongaromkid and Chesta Ruttanpun. 2014. “Method of high active preparation and electrical properties of CuFeO_2 .” *Advanced Materials Research*. Vol. 38. 2012. pp. 3619-3624.
- [37] R.D. Shannon. 1976. “Revised effective ionic radii and systematic studies of
- เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- interatomic distances in halides and chalcogenides.” *Acta Cryst.* Vol. 32. 1976. pp. 751-767.
- [38] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, P. D. C. King, J. Zuniga-Perez, V. Munoz-Sanjose and C. F. McConville. 2011. “Electron mobility in CdO films.” *Journal of applied physics.* Vol. 19. 2011. pp. 1-5.
- [39] S. Bibi, D. H. Bremner, M. Macdougall-Heasman, R. Reid, K. Simpson, A. Tough, S. Waddell, I. J. Stewart and K. H. Matthews. 2015. “A preliminary investigation to group disparate batches of licit and illicit diazepam tablets using differential scanning calorimetry.” *Analytical Methods.* Vol. 7. 2015. pp. 8597-8604.
- [40] C. Ruttanapun. “Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$ ($x=0.01, 0.02$ and 0.05).” *Journal of Solid State Chemistry.* Vol. 215. 2014. pp. 43-39.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

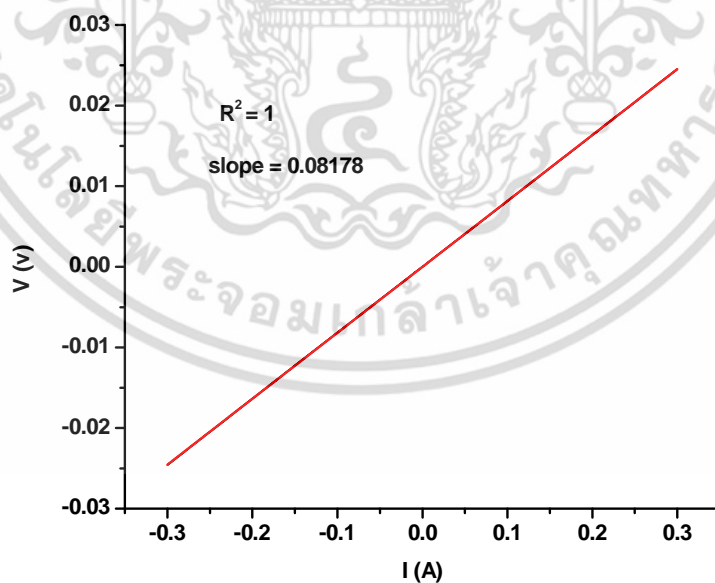
กราฟ I-V Hall effect CuAlO₂ เสาที่อุณหภูมิ 1333 K

$$\text{หาค่า } n = \frac{1}{R_H q}, \quad R_H = \frac{\text{slope} \cdot d}{B} \quad d = 0.206 \text{ cm} \quad B = 1.5 \text{ T}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	Slope	R_H (cm ³ /C)	N (cm ⁻³)
300 K	0.08178	0.11231×10^3	5.56×10^{16}
350 K	0.02144	0.02944×10^3	2.12×10^{17}

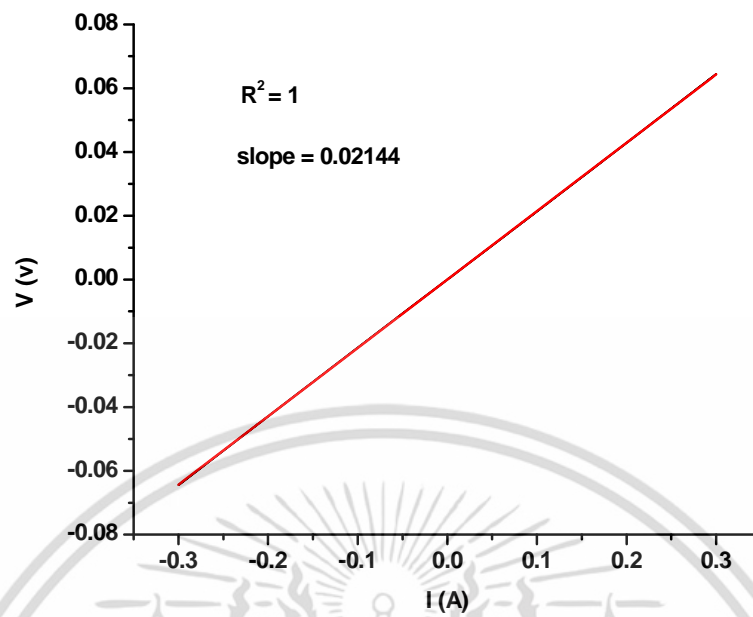
$$\text{หาค่า } \mu = \frac{R_H}{\rho}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	R_H (cm ³ /C)	ρ (Ω·Cm)	μ (cm ² /Vs)
300 K	0.11231×10^3	251.28	0.447
350 K	0.02944×10^3	43.08	0.683



T = 300 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



คำนวณค่าหา ρ แบบ van der pauw

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด 300 K

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.21927 \times 10^3 - 0.32606 \times 10^3}{0.21927 \times 10^3 + 0.32602 \times 10^3} \right)^2$$

$$0.98671$$

$$\rho = \frac{\pi \times 0.206}{\ln 2} \left(\frac{0.21927 \times 10^3 + 0.32602 \times 10^3}{2} \right) \times 0.98671$$

$$\rho = 251.18 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

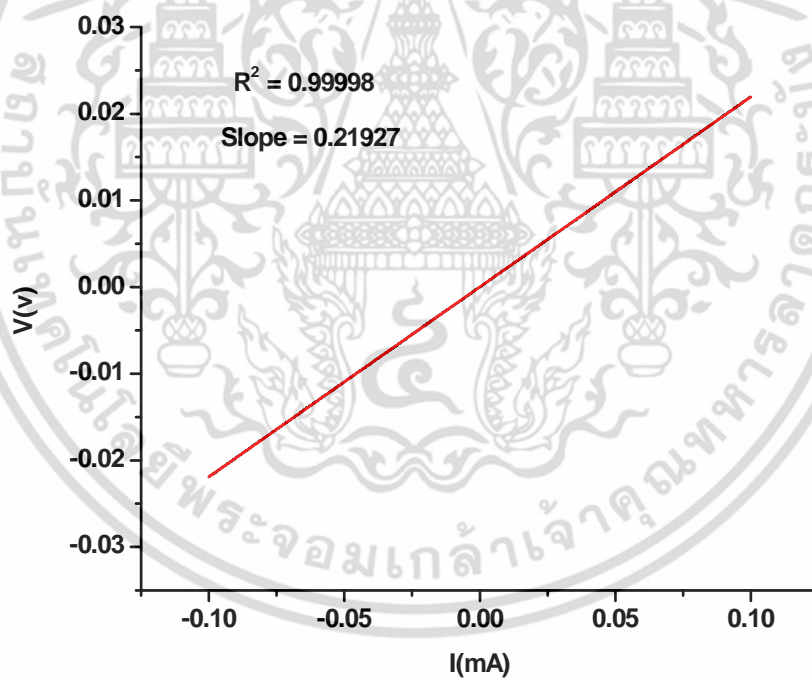
อุณหภูมิที่ทำการวัด 350 K

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.03796 \times 10^3 - 0.05547 \times 10^3}{0.03796 \times 10^3 + 0.05547 \times 10^3} \right)^2$$

$$f = 0.98782$$

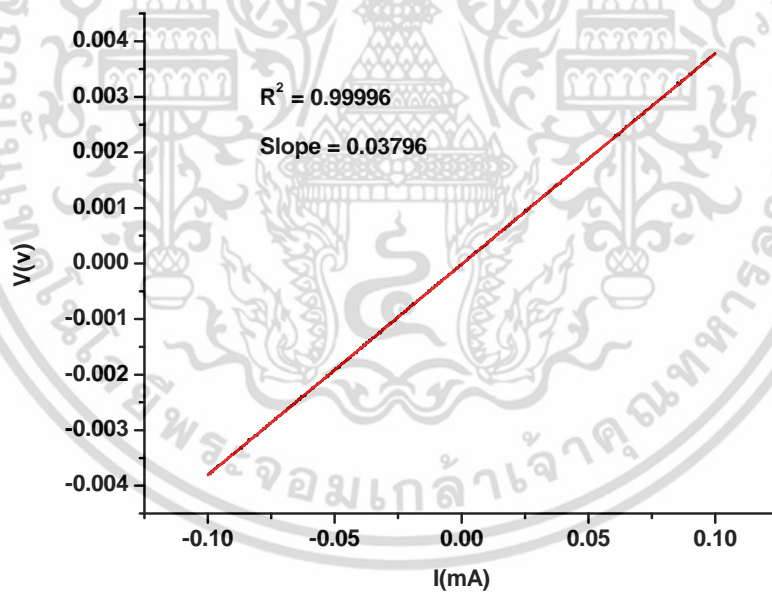
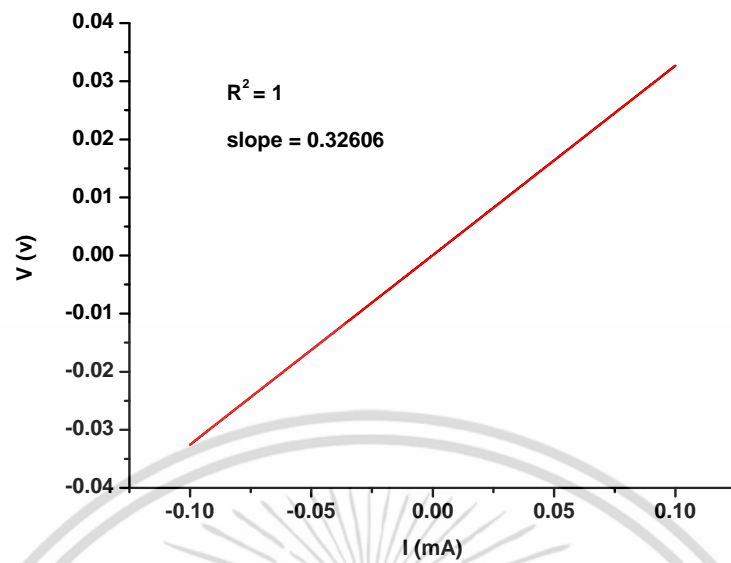
$$\rho = \frac{\pi \times 0.206}{\ln 2} \left(\frac{0.03796 \times 10^3 + 0.05547 \times 10^3}{2} \right) \times 0.98782$$

$$\rho = 43.08 \, \Omega \cdot \text{cm}$$



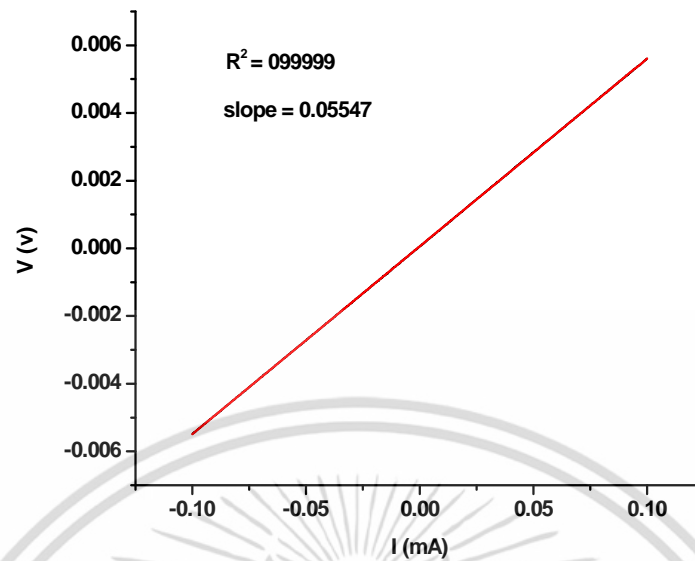
$$R_A = 300 \, \text{K}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



$$R_A = 350 \text{ K}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



$$R_B = 350 \text{ K}$$

กราฟ I-V Hall effect $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เคาที่อุณหภูมิ 1333 K

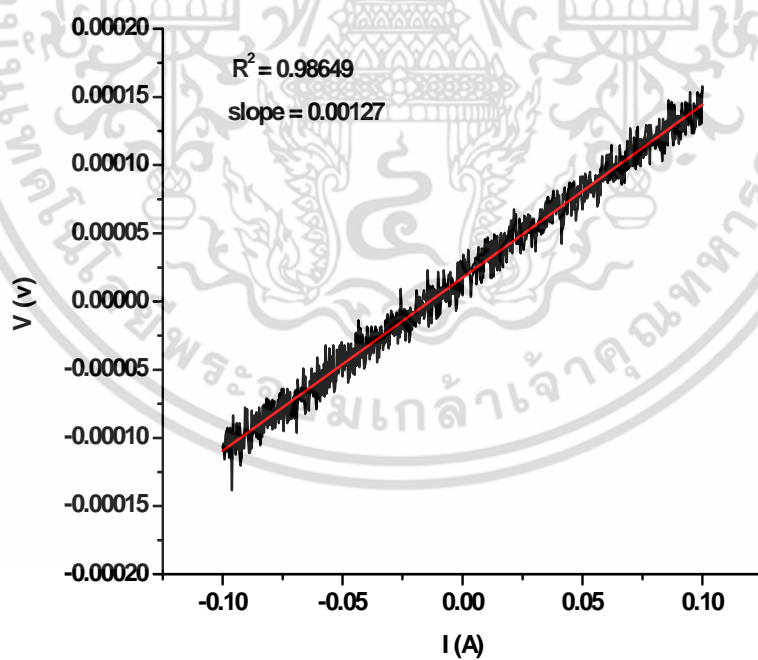
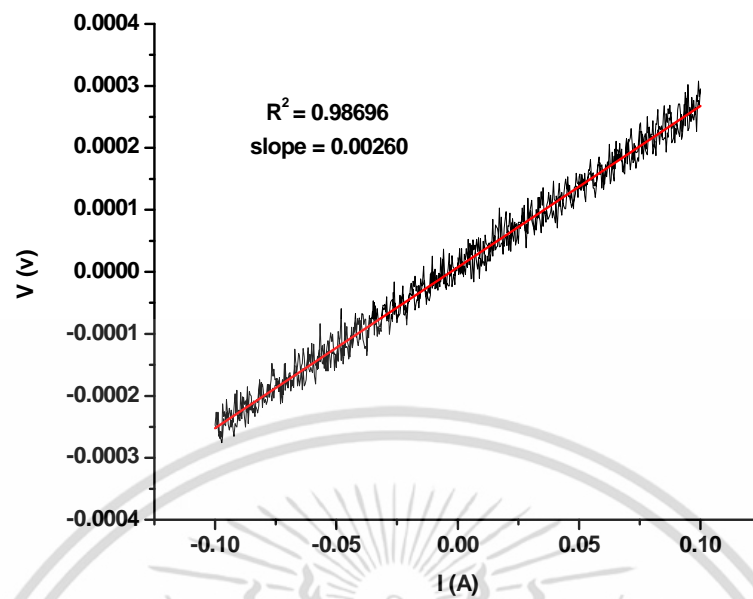
$$\text{หาค่า } n = \frac{1}{R_H q}, \quad R_H = \frac{\text{slope} \cdot d}{B} \quad d = 0.194 \text{ cm} \quad B = 1.5 \text{ T}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	Slope	R_H (cm^3/C)	N (cm^{-3})
300 K	0.00260	3.36267	1.86×10^{18}
350 K	0.00127	1.64253	3.81×10^{18}

$$\text{หาค่า } \mu = \frac{R_H}{\rho}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	R_H (cm^3/C)	ρ ($\Omega \cdot \text{Cm}$)	μ (cm^2/Vs)
300 K	3.36267	9.82	0.342
350 K	1.64253	2.50	0.657

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



$T = 350\text{ K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณค่าหา ρ แบบ van der pauw

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด 300 K

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.00433 \times 10^3 - 0.02205 \times 10^3}{0.00433 \times 10^3 + 0.02205 \times 10^3} \right)^2$$

$$f = 0.84362$$

$$\rho = \frac{\pi \times 0.194}{\ln 2} \left(\frac{0.00433 \times 10^3 + 0.02205 \times 10^3}{2} \right) \times 0.84362$$

$$\rho = 9.82 \Omega \cdot Cm$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด 350 K

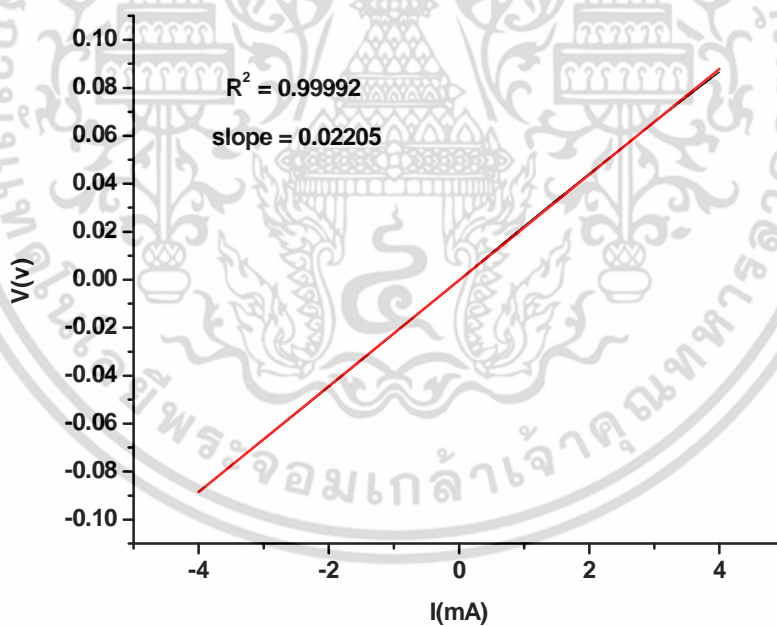
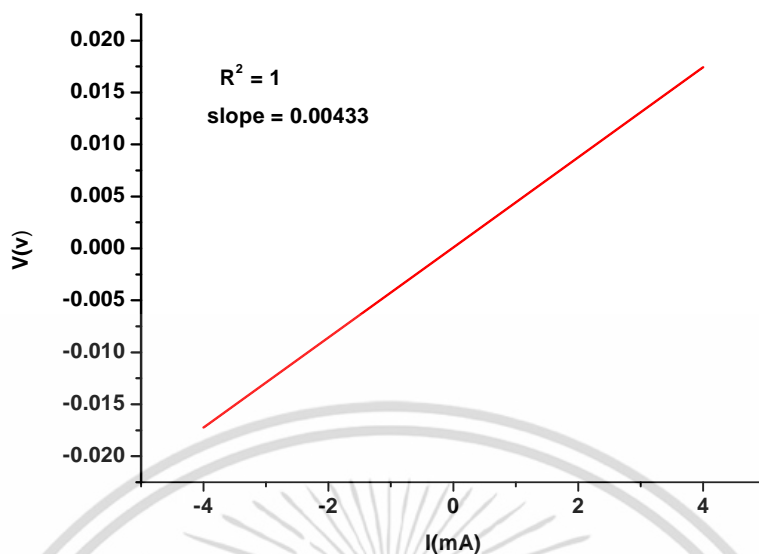
$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.00049 \times 10^3 - 0.00710 \times 10^3}{0.00049 \times 10^3 + 0.00710 \times 10^3} \right)^2$$

$$f = 0.73714$$

$$\rho = \frac{\pi \times 0.194}{\ln 2} \left(\frac{0.00049 \times 10^3 + 0.00710 \times 10^3}{2} \right) \times 0.73714$$

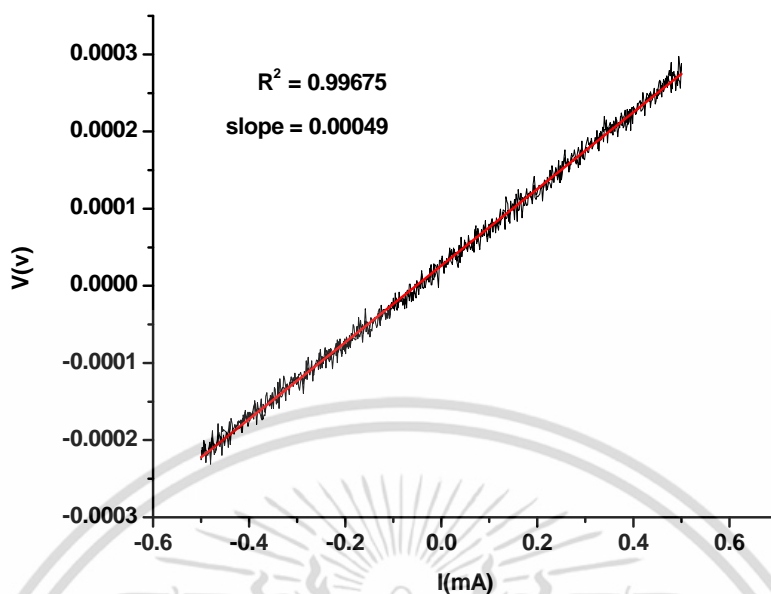
$$\rho = 2.50 \Omega \cdot Cm$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

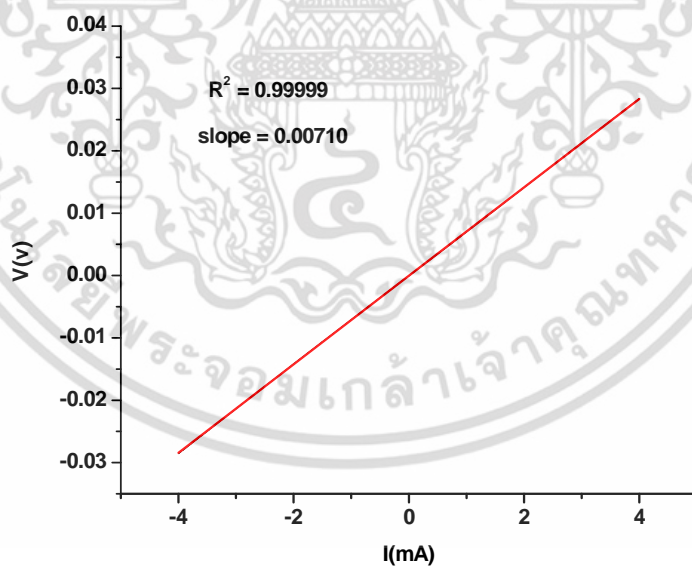


$R_B = 300 \text{ K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



$R_A = 350 \text{ K}$



$R_B = 350 \text{ K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

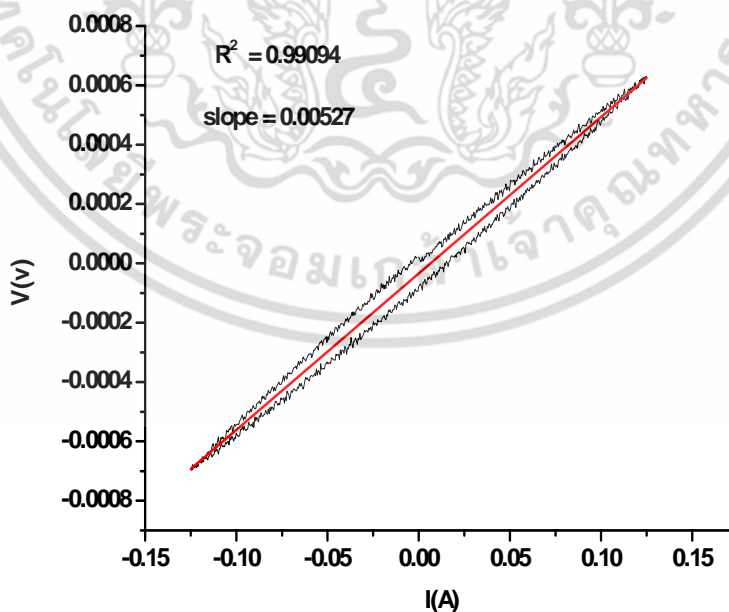
กราฟ I-V Hall effect $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เพาที่อุณหภูมิ 1423 K

$$\text{หาค่า } n = \frac{1}{R_H q}, \quad R_H = \frac{\text{slope} \cdot d}{B} \quad d = 0.212 \text{ cm} \quad B = 1.5 \text{ T}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	Slope	R_H (cm^3/C)	N (cm^{-3})
300 K	0.00527	7.44826	8.39×10^{17}
350 K	0.00175	2.47333	2.53×10^{18}

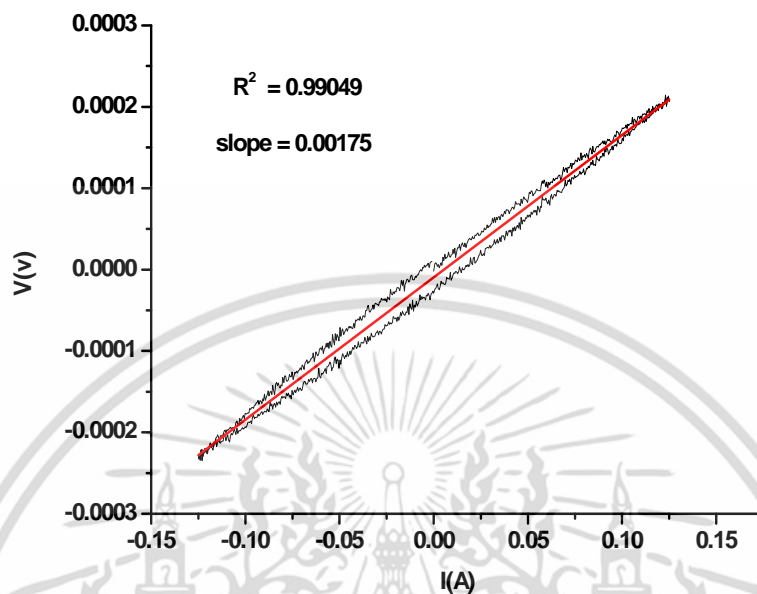
$$\text{หาค่า } \mu = \frac{R_H}{\rho}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	R_H (cm^3/C)	ρ ($\Omega \cdot \text{Cm}$)	μ (cm^2/Vs)
300 K	7.44826	10.84	0.665
350 K	2.47333	3.71	0.846



T = 300 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



คำนวณค่าหา ρ แบบ van der pauw

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด 300 K

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.01711 \times 10^3 - 0.00697 \times 10^3}{0.01711 \times 10^3 + 0.00697 \times 10^3} \right)^2$$

$$f = 0.9385$$

$$\rho = \frac{\pi \times 0.212}{\ln 2} \left(\frac{0.01711 \times 10^3 + 0.00697 \times 10^3}{2} \right) \times 0.9385$$

$$\rho = 10.84 \Omega \cdot \text{Cm}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

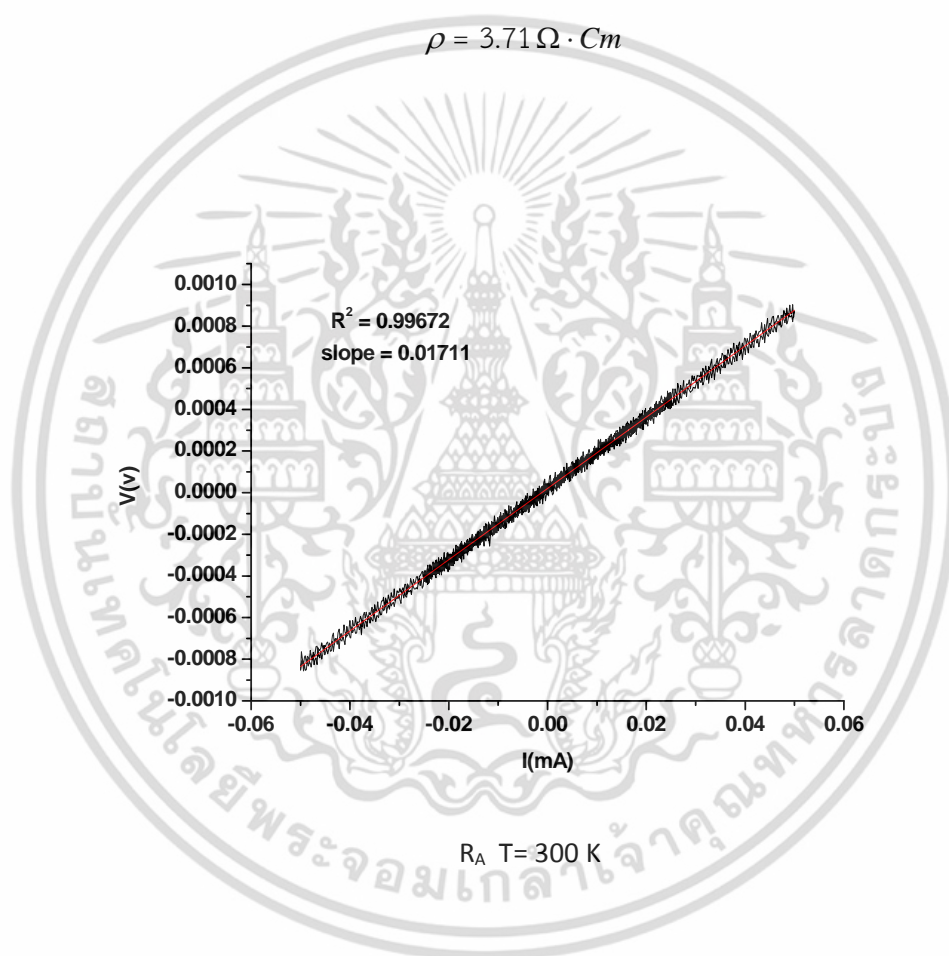
อุณหภูมิที่ทำการวัด 350

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.00617 \times 10^3 - 0.00222 \times 10^3}{0.00617 \times 10^3 + 0.00222 \times 10^3} \right)^2$$

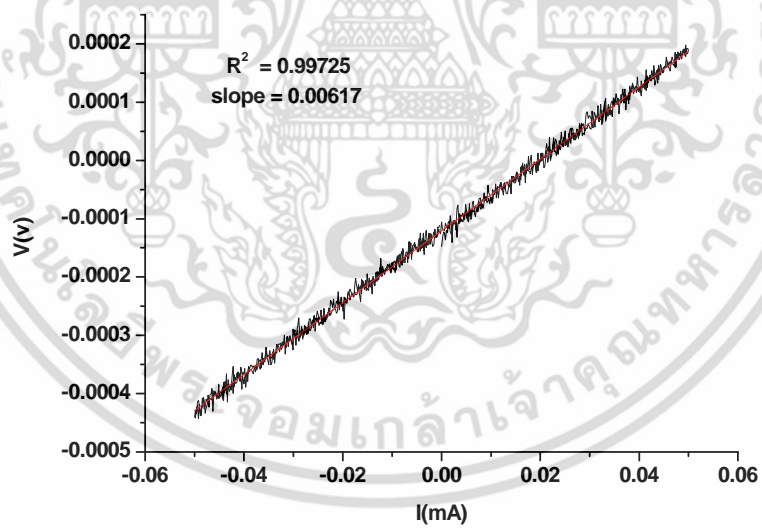
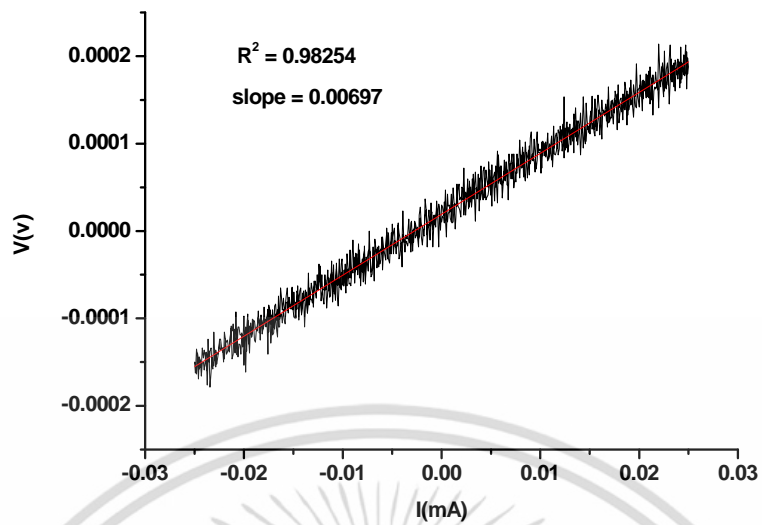
$$f = 0.92240$$

$$\rho = \frac{\pi \times 0.212}{\ln 2} \left(\frac{0.00617 \times 10^3 + 0.00222 \times 10^3}{2} \right) \times 0.92240$$

$$\rho = 3.71 \Omega \cdot \text{Cm}$$

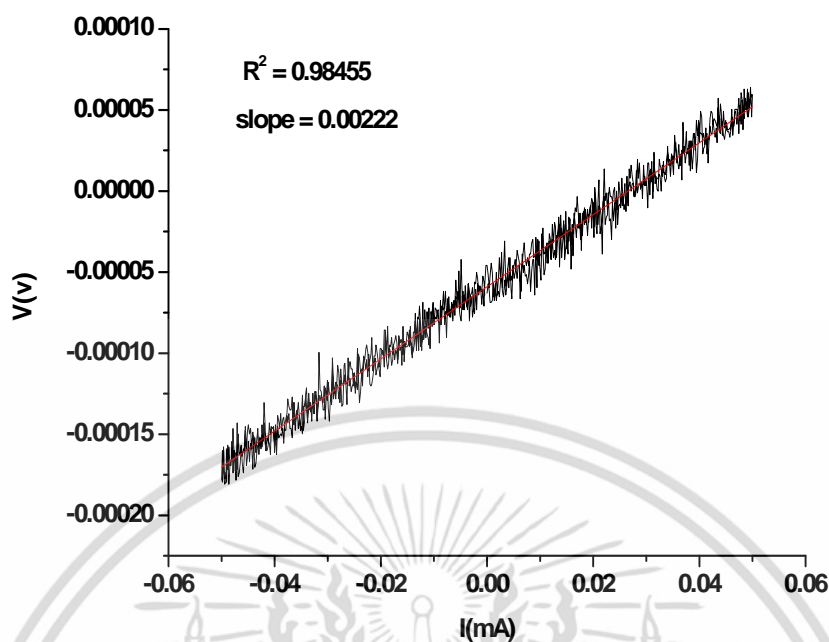


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



R_A $T = 350\text{K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



$R_B T = 350 \text{ K}$

กราฟ I-V Hall effect $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เพาที่อุณหภูมิ 1473 K

หาค่า $n = \frac{1}{R_H q}$, $R_H = \frac{\text{slope} \cdot d}{B}$ $d = 0.200 \text{ cm}$ $B = 1.5 \text{ T}$

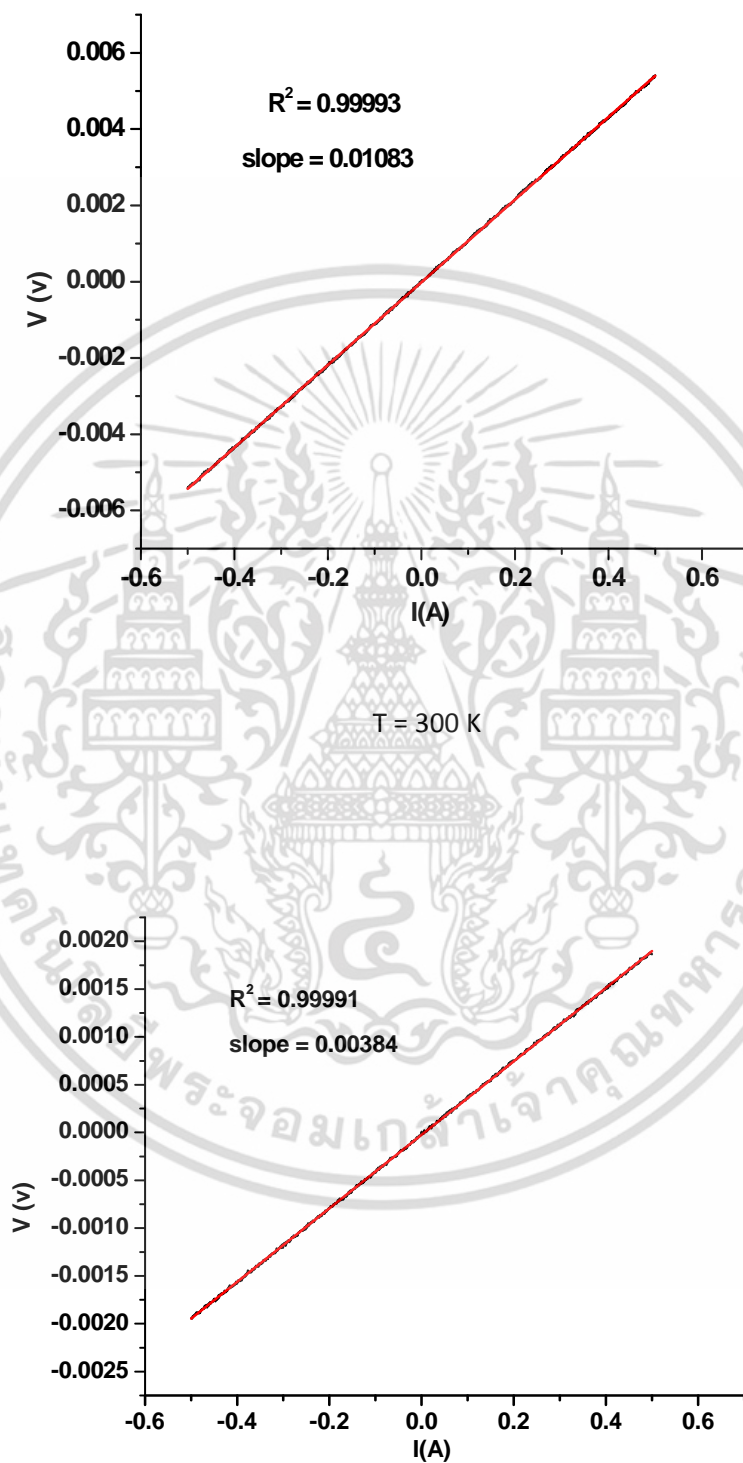
อุณหภูมิที่ทำการวัด	Slope	R_H (cm ³ /C)	N (cm ⁻³)
300 K	0.01083	14.44000	4.46×10^{17}
350 K	0.00384	5.12000	1.26×10^{18}

หาค่า $\mu = \frac{R_H}{\rho}$

อุณหภูมิที่ทำการวัด	R_H (cm ³ /C)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	μ (cm ² /Vs)
300 K	14.44000	15.10	0.927

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

350 K	5.12000	4.50	1.103
-------	---------	------	-------



T = 350 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณค่าหา ρ แบบ van der pauw

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$$

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B} \right)^2$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด 300 K

$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.01473 \times 10^3 - 0.01987 \times 10^3}{0.01473 \times 10^3 + 0.01987 \times 10^3} \right)^2$$

$$f = 0.99235$$

$$\rho = \frac{\pi \times 0.200}{\ln 2} \left(\frac{0.01473 \times 10^3 + 0.01987 \times 10^3}{2} \right) \times 0.99235$$

$$\rho = 15.10 \, \Omega \cdot \text{Cm}$$

อุณหภูมิที่ทำการวัด 350 K

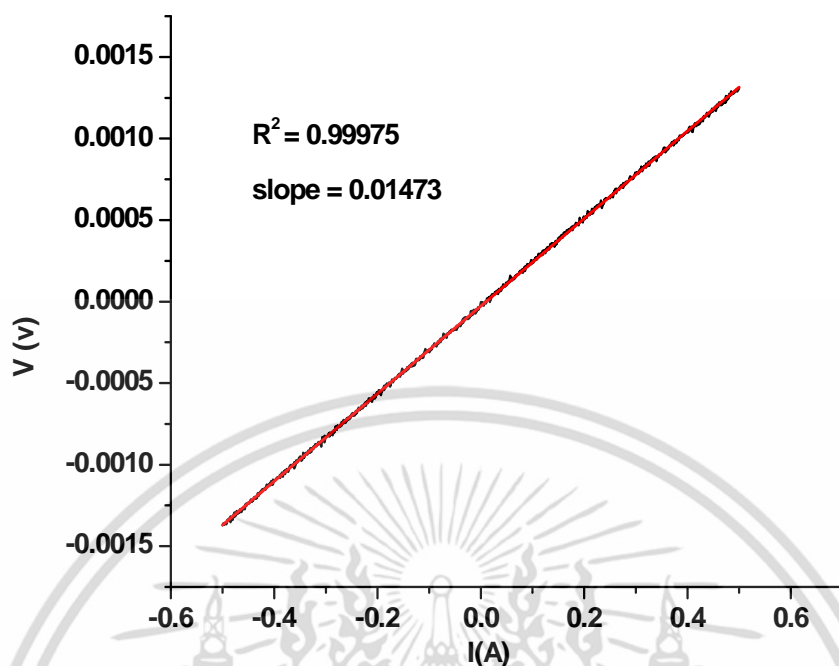
$$f = 1 - \left(\frac{\ln 2}{2} \right) \left(\frac{0.00469 \times 10^3 - 0.00558 \times 10^3}{0.00469 \times 10^3 + 0.00558 \times 10^3} \right)^2$$

$$f = 0.99739$$

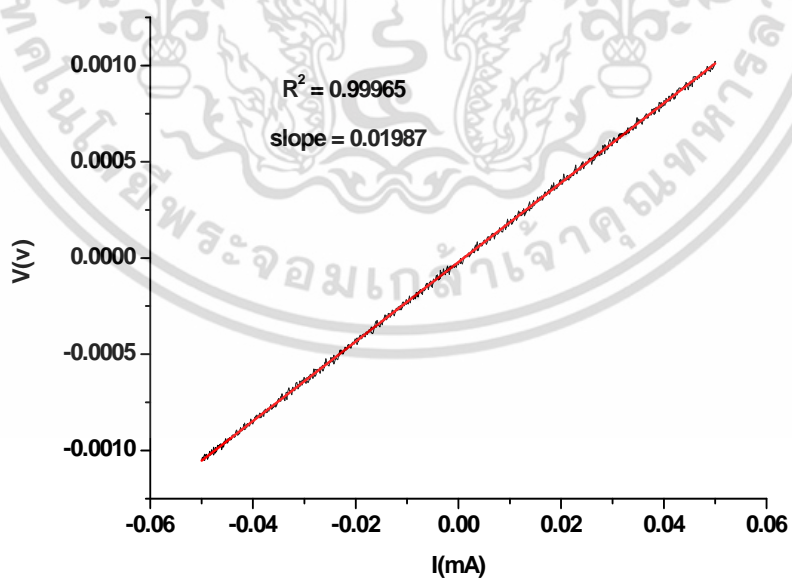
$$\rho = \frac{\pi \times 0.200}{\ln 2} \left(\frac{0.00469 \times 10^3 + 0.00558 \times 10^3}{2} \right) \times 0.99739$$

$$\rho = 4.50 \, \Omega \cdot \text{Cm}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

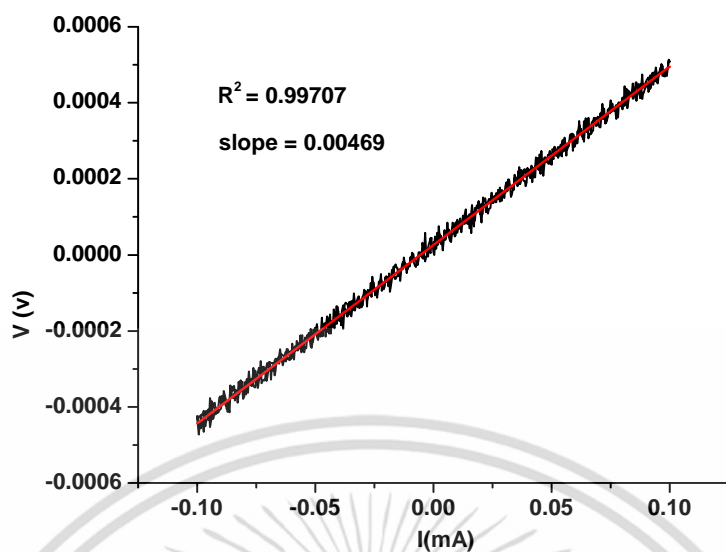


$R_A = 300 \text{ K}$

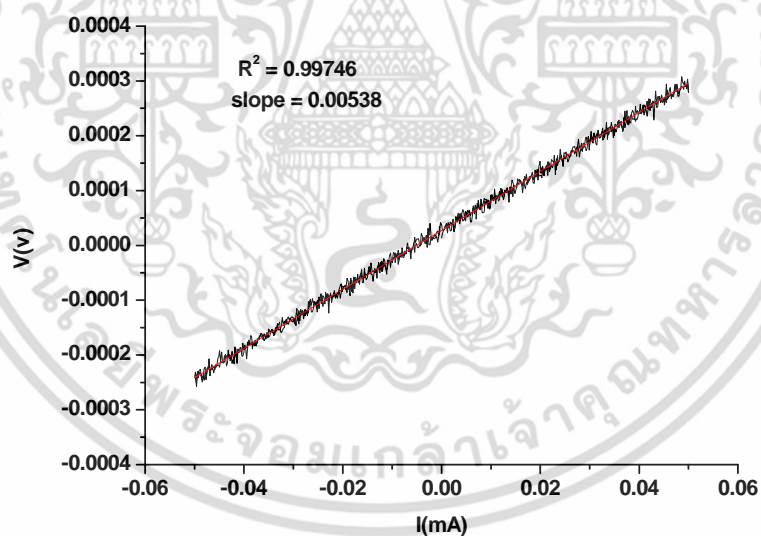


$R_B = 300 \text{ K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



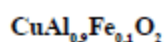
$R_A = 350 \text{ K}$



$R_B = 350 \text{ K}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของดีลาฟอสไซด์



The Effect of Sintering Temperature on Thermoelectric properties of $\text{CuAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Delafossite

นางสาวรุ่งนภา ทองละมุด ผู้วิจัย, ดร. อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษา

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาของแข็ง เตรียมโดยการนำผง Cu_2O , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ความบริสุทธิ์สูง มาผสมในอัตราส่วน $\text{CuAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ บดนาน 2 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K นาน 8 ชั่วโมง ทำจนครบ 3 ครั้ง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ XRD พบว่าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ และมีค่าคงที่โครงผลึก $a = 2.85 \text{ \AA}$ และ $c = 16.72 \text{ \AA}$ ผลจากการวิเคราะห์ SEM และความพรุนตัว ซึ่งชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผามีผลต่อขนาดเกรนและความพรุนตัว โดยเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสูงขึ้นขนาดเกรนจะใหญ่ขึ้นและความพรุนตัวลดลง ผลจากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้า ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 973 K พบว่า ค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าต่ำที่สุด เนื่องจากพบ CuO อยู่ล้อมรอบบริเวณโครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.5}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ คาดว่า CuO ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะ ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K มีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K เนื่องจากมีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่า ค่าสภาพการนำความร้อนจะขึ้นอยู่กับความพรุนตัวของชิ้นงาน โดยชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K มีความพรุนตัวสูงสุด ค่าสภาพนำความร้อนจึงต่ำที่สุด จากการคำนวณค่า ZT พบว่า ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ

1373 K, 1423 K และ 1473 K มีค่า ZT เป็น 0.012, 0.022 และ 0.021 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลทั้งหมด ทั้งในด้านประสิทธิภาพและด้านการสิ้นเปลืองพลังงาน พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ คือ 1373 K

คำสำคัญ: ดีลาฟอสไซด์, $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, ฟิสิกเกอร์ออฟเมอริก,

Abstract

This research studied the effect of sintering temperature on structure and thermoelectric property of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$. Solid state reaction method was sintered a powder of high purity Cu_2O , Fe_2O_3 and Al_2O_3 mixture in the ratio $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ milled for 2 h. then sintered at 1373 K, 1423 K and 1473 K for 8 h for 3 times. XRD Analysis found that the compounds of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ had a delafossite structure. The lattice constant was $a = 2.85 \text{ \AA}$ and $c = 16.72 \text{ \AA}$. Analysis of SEM and porosity indicated that the temperature of the sintering has an effect on grain size and porosity, when the temperature of sintering was increased, grain size was larger and porosity reduced. The results of the measurement of the Seebeck coefficient and conductivity at temperature range from room temperature to 973 K. found that conductivity of the sample sintering at 1473 K was lowest because the surrounding area to CuO in $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ structure CuO was expected to hinder the movement of the carrier. Sample sintering at the temperature of 1423 K had higher conductivity that that at 1473 K. Due to the larger grain size, the thermal conductivity depends on the porosity of the material. The sample sintering at 1373 K had the highest porosity, and The thermal conductivity is lowest calculated ZT values found that sample sintered at temperature of 1373 K, 1423 K and 1473 K has ZT value of 0.012, 0.022 and 0.021, respectively. All results considered for performance and power consumption found that the optimum temperature for photosynthesis $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ is 1373 K

Key World (s): delafossite, $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, ZT

บทนำ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติในการผันพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้า และในทางตรงกันข้ามก็สามารถผันไฟฟ้าให้เป็นความร้อน ตัวแปรที่บ่งบอกประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือ ฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริต ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ $Z = \frac{S^2\sigma}{K}$ เมื่อ S เป็นสัมประสิทธิ์ซีเบค ($\mu V/K$), σ เป็นสภาพนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}m^{-1}$) และ K เป็นสภาพนำความร้อน (W/mK) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดี ควรจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง ค่าสภาพนำความร้อนที่ต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันนี้มีหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดมีทั้งข้อดีและข้อเสีย เช่น $PbTe$, SiC , $Si-Ge$ มีข้อดีคือ ค่าฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริตสูงที่อุณหภูมิต่ำ ข้อเสียคือ เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และมีราคาแพง [1] เพื่อแก้ปัญหาข้างต้นจึงได้มีการนำวัสดุที่เป็นสารประกอบออกไซด์มาประยุกต์ใช้ เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ คือ เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิสูงจะไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยาก [2]

ในปี 1997 Terasaki [3] ได้สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $NaCo_2O_4$ มีค่าฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริตสูงที่อุณหภูมิ 300 K แต่มีข้อเสียคือ ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1073 K ไซเดียมจะกลายเป็นไอ ดีลาฟอสไซด์ (delafossite) เป็นสารประกอบออกไซด์โครงสร้างหนึ่งซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ $A^+B^{2+}O_2$ โดยที่ตำแหน่ง A ถูกแทนที่ด้วย Cu, Ag, Pt หรือ Pd ตำแหน่ง B ถูกแทนที่ด้วย Fe, Co, Al, Ga และอื่นๆ โครงสร้างของสารประกอบดีลาฟอสไซด์ มียูนิทเซลล์เป็นแบบ เฮกซะ โกนอล ซึ่งจากงานวิจัยของ Shannon, Rogers และ Prewitt [4] ได้สังเคราะห์สารประกอบดีลาฟอสไซด์ คือ $PtCoO_2, PdCoO_2, CuFeO_2, AgFeO_2$ โดยที่วัสดุที่มีโครงสร้างดีลาฟอสไซด์สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าได้เป็น 2 พวก คือ เมื่อตำแหน่ง A ถูกแทนที่ด้วย Pt หรือ Pd จะเป็นสภาพโลหะ และเมื่อตำแหน่ง A ถูกแทนที่ด้วย Ag หรือ Cu จะมีสภาพเป็นฉนวนหรือสารกึ่งตัวนำ $CuAlO_2$ เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ ที่มีความเสถียร และสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ [5] โดยงานวิจัยของ K. Park และคณะ [6] ได้เตรียมสารประกอบโครงสร้าง $CuAlO_2$ โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K นาน 20 ชั่วโมง ซึ่งพบว่า สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $CuAlO_2$ จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์จะสูงขึ้นด้วย พบว่ามีค่าเพาเวอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 1140 K ซึ่งมีค่าเท่ากับ $4.98 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-2}$ และ $6.62 \times 10^{-3} Wm^{-1}K^{-2}$ เมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้นชิ้นงานจะมีรูพรุนลดลง งานวิจัยของ K. Park และคณะ [7] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของโครงสร้าง $CuAlO_2$ โดยการเจืออะตอมของ Ca เพื่อแทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น $CuAl_{1-x}Ca_xO_2$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.2$ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K ซึ่งพบว่าเมื่อเจือ Ca ในปริมาณที่มากทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก $0.94 \mu m$ ถึง $3.01 \mu m$ และขนาดของรูพรุนจะลดลงจาก

29.3 % ถึง 6.8 % และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ $x = 0.1$ จะมีสภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงที่สุด และได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่อุณหภูมิ 1140 K เป็น $7.82 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ K. Park และคณะ [8] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งมีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.2$ ได้ทำการเตรียมชิ้นงานโดยการนำเผาที่อุณหภูมิ 1473 K นาน 20 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าเมื่อเจือ Fe ในปริมาณมากทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นจาก 0.94 ถึง 2.73 μm และพบว่าเมื่อ $x = 0.1$ จะมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุด เป็น $1.1 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K Yi-Cheng Liou และคณะ [9] ได้ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0, 0.1$ และ 0.2 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 -1623 K เพื่อที่จะหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดและเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1373K พบว่าโครงสร้างหลักของตัวอย่างเป็นโครงสร้างเตลาฟอสไฟต์ แต่ก็ยังมีโครงสร้างสปินเนล (CuAl_2O_4) กระจายอยู่เล็กน้อย เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1473 K โดยที่ $x = 0.1$ ทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดเป็น $5.49 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

จากงานวิจัยข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ CuAlO_2 มี 2 ปัจจัย คือ สารที่เจือเข้าไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งพบว่าการเจือ Fe ปริมาณ 10 % ทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุด ปัจจัยที่ 2 คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชิ้นงานพบว่าเมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นความเป็นรูพรุนของชิ้นงานก็จะลดลง และนอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาผลของรูพรุนต่อค่าสภาพนำความร้อน โดยพบว่าชิ้นงานที่มีความเป็นรูพรุนสูงจะมีค่าสภาพนำความร้อนต่ำ [10] ดังนั้นงานวิจัยจึงศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา คือ 1373 K, 1423 K และ 1473 K

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา คือ 1373 K, 1423 K และ 1473 K

วิธีการวิจัย

สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ คือ Cu_2O (99.99%) , Fe_2O_3 (99%) และ Al_2O_3 (99.99%) ซึ่งมีลักษณะเป็นผง จากนั้นนำมาบดรวมกันโดยใช้ครกบดสาร เป็นเวลา 2

ชั่วโมง แล้วนำไปอัดให้เป็นเม็ดและเป็นแท่งด้วยเครื่องอัดแกนเดียว แล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 K , 1423 K และ 1473 K ในอากาศ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยทำการอบและเผาชิ้นงานจนครบ 3 ครั้ง จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์ X-ray Diffractometer (XRD รุ่น D8 Advance) เพื่อดูโครงสร้างของชิ้นงานในมุม $2\theta = 10 - 80^\circ$ แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง scanning electron microscope (SEM) เพื่อดูขนาดผลึกและโครงสร้างของชิ้นงาน จากนั้นนำไปวัดความพรุนตัวโดยใช้หลักการ Mercury intrusion และวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพการนำไฟฟ้าซึ่งทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 973 K โดยเทคนิค DC 4 terminal (ZEM-3) แล้ววัดค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 973 K ด้วยเทคนิค Laser Flash (TC-9000)

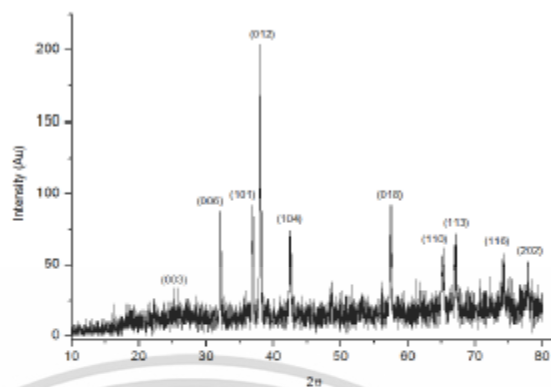
ลักษณะของชิ้นงาน

ลักษณะชิ้นงานที่ได้จากการเตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_3\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$ มีอยู่ 2 ลักษณะคือ ชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นเม็ดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11.90 mm หนา 2.20 mm เพื่อนำไปวิเคราะห์ XRD, SEM ความพรุนตัว และสภาพนำความร้อน และชิ้นงานที่มีลักษณะเป็นแท่งมีพื้นที่หน้าตัด 4.90 mm \times 3.20 mm และความยาว 19.60 mm เพื่อนำไปวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้า



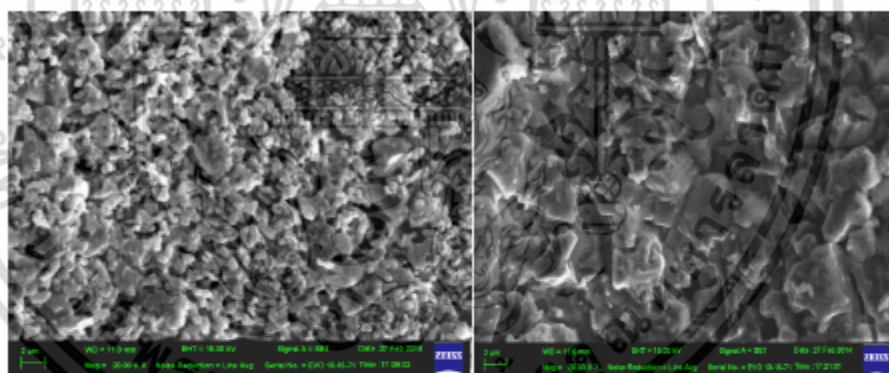
รูปที่ 1 ลักษณะชิ้นงานที่ได้จากการเตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_3\text{Fe}_{0.5}\text{O}_7$

ผลการวิจัย



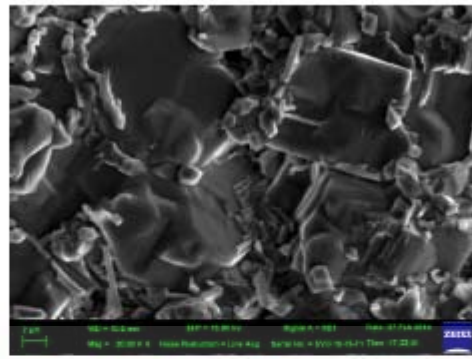
รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เผาในอุณหภูมิ 1373 K

รูปที่ 2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เผาในอุณหภูมิ 1373 K พบว่าชิ้นงานมีโครงสร้าง $\text{CuAl}_6\text{Fe}_6\text{O}_6$ ซึ่งเป็นโครงสร้างคิลาฟอสไซด์ (delafossite) โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDF 21 – 0276) จากการคำนวณค่าคงที่โครงผลึก (lattice constant) ได้ $a = 2.85 \text{ \AA}$ และ $c = 16.72 \text{ \AA}$ มียูนิทเซลล์เป็นแบบ เอกซะ โกนอล มี space group เป็นแบบ R3m



(a) อุณหภูมิ 1373 K

(b) อุณหภูมิ 1423 K



(c) อุณหภูมิ 1473 K

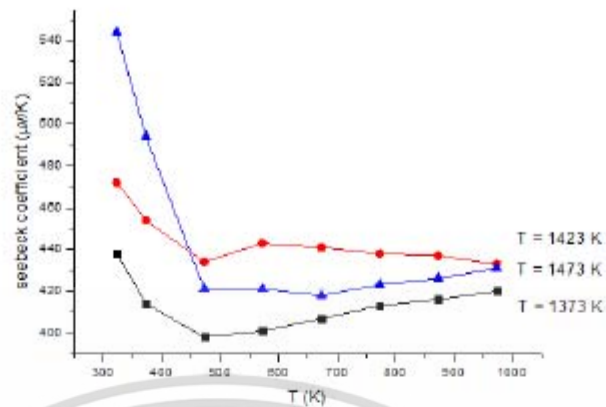
รูปที่ 3 ลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่ได้จากการวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในโหมด secondary electron ของสารประกอบโครงสร้าง $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_2$ โดยเผาที่ (a) อุณหภูมิ 1373 K (b) อุณหภูมิ 1423 K (c) อุณหภูมิ 1473 K

รูปที่ 3 แสดงภาพ SEM ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปพบว่าอุณหภูมิต่ำที่ใช้ในการเผาชิ้นงานมีผลต่อขนาดของเกรน ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิสูงขนาดของเกรนจะใหญ่ขึ้น และขนาดของเกรนที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K มีขนาด 1-2 μm เเผาที่อุณหภูมิ 1423 K มีขนาดเกรน 4-6 μm และเผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีขนาดเกรน 10-12 μm และยังพบว่าอุณหภูมิต่ำที่ใช้ในการเผาชิ้นงานมีผลต่อขนาดของรูพรุนด้วย ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 ความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K

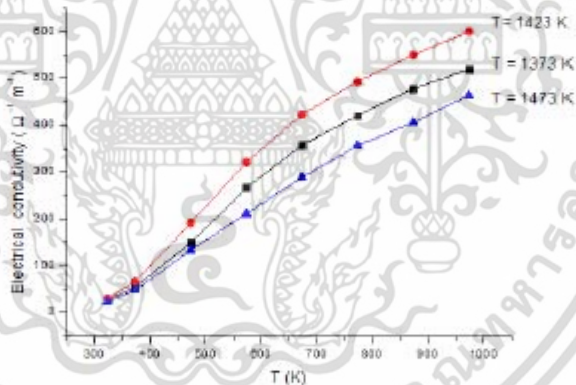
อุณหภูมิ (K)	ขนาดรูพรุน (μm)	ความพรุนตัว (%)
1373	0.30	12.41
1423	0.16	9.53
1473	0.02	2.14

จากตารางที่ 1 พบว่าเมื่อนำชิ้นงานไปวัดความพรุนตัว ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K ขนาดรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงานจะมากกว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K และ 1473 K ซึ่งอุณหภูมิต่ำที่ใช้ในการเผาจะมีผลต่อขนาดของรูพรุน เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงานน้อยลง โดยผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ [6]



รูปที่ 4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ เติริม โดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K , 1423 K และ 1473 K

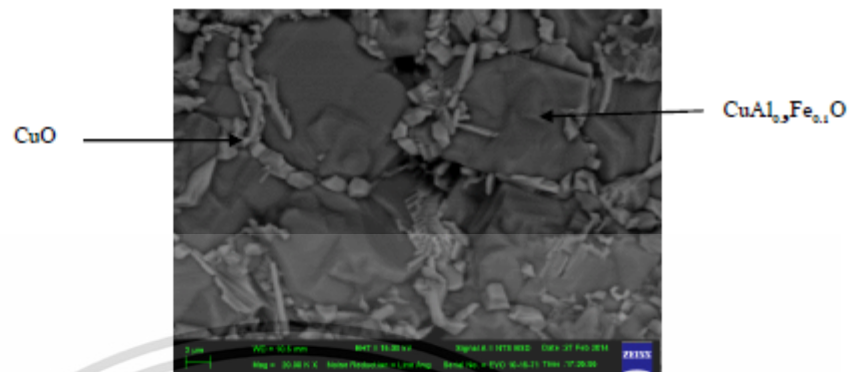
รูปที่ 4 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ เติริม โดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K , 1423 K และ 1473 K โดยทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 973 K พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 475 K และจะเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิ 475 K จนถึงอุณหภูมิ 973 K และพบว่าชิ้นงานที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 K มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำที่สุด



รูปที่ 5 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของโครงสร้าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ เติริม โดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K , 1423 K และ 1473 K

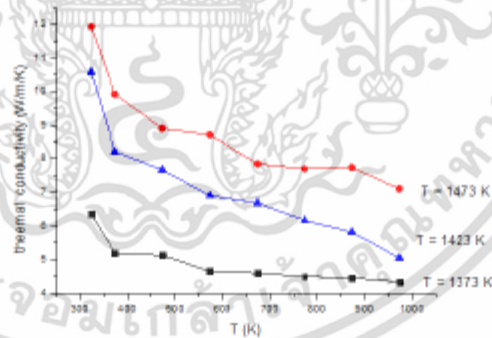
รูปที่ 5 แสดงค่าที่ได้จากวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยทำการวัด ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 973 K พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยลักษณะดังกล่าวจะเป็นลักษณะของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิสูงทำให้เกิดพาหะมากขึ้น การนำไฟฟ้าจึง

มากขึ้นด้วย และพบว่าชิ้นงานที่นำไปที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K มีสภาพการนำไฟฟ้ามากกว่าการเผาที่อุณหภูมิ 1373 K และ 1473 K



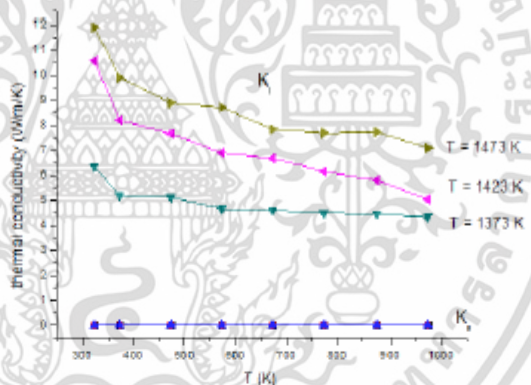
รูปที่ 6 ภาพ SEM ของโครงสร้าง $\text{CuAl}_5\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ในโหมด Backscattered ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

รูปที่ 6 แสดงภาพ SEM ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ในโหมด Backscattered พบว่าบริเวณโครงสร้าง $\text{CuAl}_5\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ มี CuO อยู่ล้อมรอบ ซึ่งคาดว่า CuO ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะจึงทำให้ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำที่สุด และเมื่อเปรียบเทียบสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K และ ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K พบว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K มีขนาดเกรนใหญ่กว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K จึงทำให้ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K มีสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่าชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K

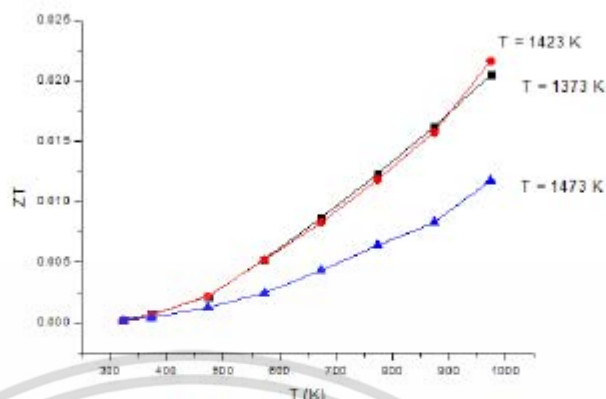


รูปที่ 7 ค่าสภาพนำความร้อนของโครงสร้าง $\text{CuAl}_5\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K , 1423 K และ 1473 K

รูปที่ 7 แสดงสภาพนำความร้อนของชิ้นงาน $\text{CuAl}_3\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิ 973 K พบว่าค่าสภาพนำความร้อนลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยชิ้นงานที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสภาพนำความร้อนมากกว่าที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K และ 1373 K ผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้โดยสภาพนำความร้อน (κ) เกิดจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนและอิเล็กตรอน ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ โดยที่สภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนหาได้จาก $\kappa_e = L_0 T \sigma$ เมื่อ L_0 คือค่า Lorentz factor ($2.43 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$) T คือ อุณหภูมิ และ σ คือค่า สภาพการนำไฟฟ้า รูปที่ 8 แสดงค่าสภาพนำความร้อนของโฟนอนและสภาพนำความร้อนของอิเล็กตรอน ตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิ 973 K จะพบว่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสภาพนำความร้อนของโฟนอน ดังนั้นสภาพนำความร้อนจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนมากกว่าการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพนำความร้อนจะลดลงเนื่องจากเกิดการกระเจิงของโฟนอนซึ่งจากตารางที่ 1 ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีความพรุนตัวน้อย ซึ่งคาดว่า ชิ้นงานที่มีความพรุนตัวมากจะเกิดการกระเจิงของโฟนอนมากกว่าชิ้นงานที่มีความพรุนตัวน้อย ดังนั้นชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K มีค่าสภาพนำความร้อนน้อยที่สุด



รูปที่ 8 ค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนและอิเล็กตรอนของโครงสร้าง $\text{CuAl}_3\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เควียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K



รูปที่ 9 ค่า ZT ของโครงสร้าง $\text{CuAl}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_2$ โดยเผาที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K

จากรูปที่ 9 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริกของโครงสร้าง $\text{CuAl}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_2$ ของชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 973 K พบว่าค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริกจะสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริกชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1423 K และที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K มีค่าเป็น 0.022 และ 0.021 ชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริกน้อยที่สุด มีค่าเป็น 0.012 ตามลำดับ จากผลการวิจัยทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะส่งผลต่อค่า ZT กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสูงขึ้น สภาพนาฬิกาไฟฟ้าจะลดลงเนื่องจากเกิดโครงสร้าง CuO ล้อมรอบ $\text{CuAl}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_2$ ซึ่งขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะ นอกจากนี้ความพรุนตัวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาสูงขึ้น ส่งผลให้สภาพนำความร้อนสูงขึ้น เมื่อพิจารณาผลทั้งหมดทั้งในด้านประสิทธิภาพและด้านการสิ้นเปลืองพลังงานพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{CuAl}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_2$ คือ 1373 K

สรุปผลการวิจัย

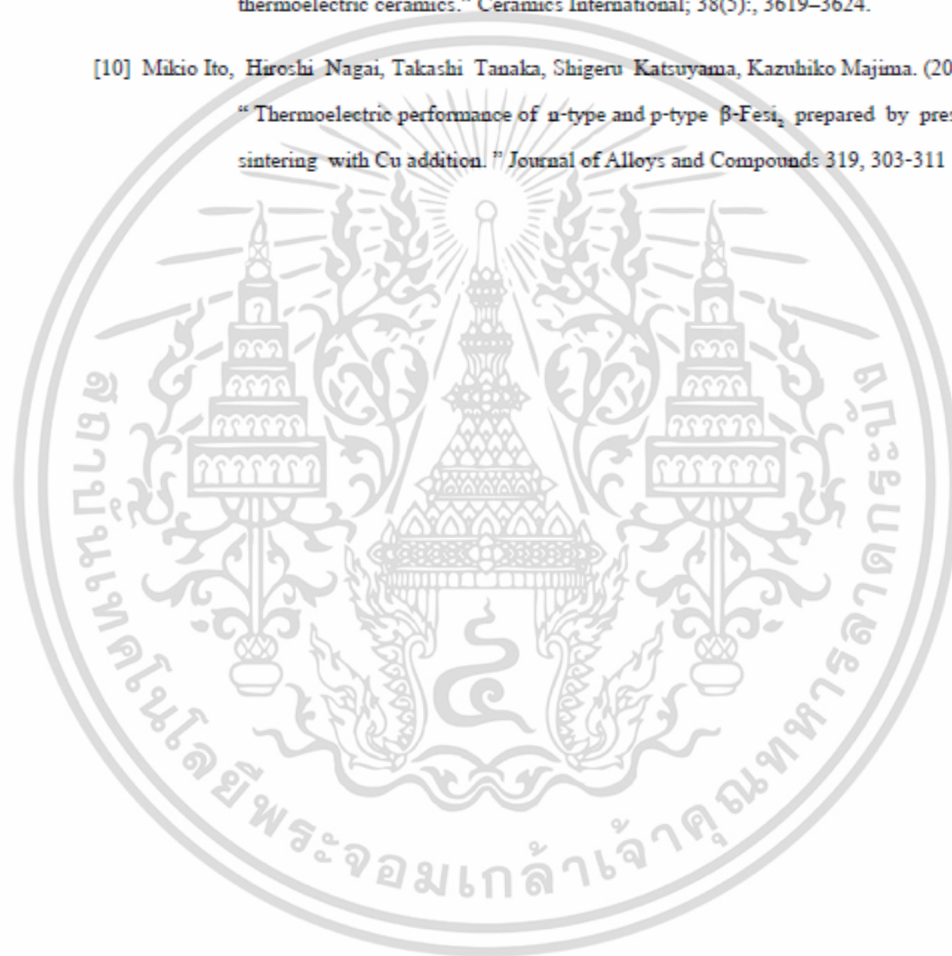
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAl}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_2$ โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา คือ 1373 K, 1423 K และ 1473 K พบว่าสารประกอบของ $\text{CuAl}_9\text{Fe}_{11}\text{O}_2$ เป็นโครงสร้างคัลฟาอสไซไซด์ มีค่าคงที่โครงผลึก $a = 2.85 \text{ \AA}$ และ $c = 16.72 \text{ \AA}$ ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาชี้แจงงานนั้นสูงขึ้น ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวจะน้อยลงเมื่อเผาชี้แจงงานที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K ค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงาน

ที่ค่าที่อุณหภูมิ 1423 K มีค่าสภาพนำไฟฟ้าดีที่สุด และ ชั้นงานที่ค่าที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำสุด เนื่องจากพบ CuO อยู่ล้อมรอบ $\text{CuAl}_3\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ คาดว่า CuO ไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของพาหะ ความพรุนตัวส่งผลอย่างมากต่อสภาพนำความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ความพรุนตัวจะลดลงอาจส่งผลให้สภาพนำความร้อนเพิ่มขึ้น ชั้นงานที่ค่าที่อุณหภูมิ 1373 K มีค่าสภาพนำความร้อนน้อยที่สุด และจากค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริก พบว่า ชั้นงานที่ค่าที่อุณหภูมิ 1373 K, 1423 K และ 1473 K มีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริกเป็น 0.012, 0.022 และ 0.021 ตามลำดับ วิจัยทั้งหมดชี้ให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาจะส่งผลต่อค่า ZT เมื่อพิจารณาผลทั้งหมดทั้งในด้านประสิทธิภาพและด้านการสิ้นเปลืองพลังงานพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ $\text{CuAl}_3\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ คือ 1373 K

บรรณานุกรม

- [1] Bhandari, C. M. and Rowe, D. M. (1995) "Optimization of carrier concentration." In CRC handbook of thermoelectrics, ed. D. M. Rowe. CRC Press, Boca Raton.
- [2] Fujita, K., Mochida, T. and Nakamura, K. (2001), "High-temperature thermoelectric properties of Na_2CoO_3 single crystals." Jpn. J. Appl. Phys., 40: 4644–4647.
- [3] I. Terasaki, I. Sasago, Y. and Uchinokura, K., Large. "thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals." Phys. Rev., 1997, B56, R12685-R12687.
- [4] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt, "Chemistry of Noble Metal Oxides. I. Syntheses and Properties of ABO_2 Delafossite Compounds." Inorg Chem. 10 (1971) 713-718.
- [5] Ito, M., Seo, W.-S. and Koumoto, K. (1999), "Thermoelectric properties of PbTe thin films prepared by gas evaporation method." J. Mater. Res., 14: 209–212
- [6] K.Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo. (2006), "Thermoelectric properties of CuAlO_2 ." Journal of the European Ceramic Society 25, 2219-2222

- [7] K.Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo. (2005), "Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO_2 ." *Materials Science and Engineering B* 129:, 1-7
- [8] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm. (2007). "Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 ." *Journal of Alloys and Compounds* 437: 1-6.
- [9] Yi – Cheng Liou, Li – Shin Chang, Yang – Ming Lu, Hong-Chou Tsai, Uang-Ru Lee. (2012). "Effects of mechanical milling on preparation and properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ thermoelectric ceramics." *Ceramics International*; 38(5):, 3619–3624.
- [10] Mikio Ito, Hiroshi Nagai, Takashi Tanaka, Shigeru Katsuyama, Kazuhiko Majima. (2001). "Thermoelectric performance of n-type and p-type $\beta\text{-FeSi}_2$ prepared by pressureless sintering with Cu addition." *Journal of Alloys and Compounds* 319, 303-311



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figures of Merit of Low-Cost $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Thermoelectric Material Prepared at Different Solid State Reaction Sintering Temperatures

Aparporn Sakulkalavek^{1,a*}, Rungnapa Thonglamul^{1,b}, Rachsak Sakdanuphab^{2,c}

¹Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Chalongkrung Rd. Ladkrabang Bangkok 10520, THAILAND

²College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Chalongkrung Rd. Ladkrabang Bangkok 10520, THAILAND

^aksarpo@kmitl.ac.th ^brunnapadong66@gmail.com ^crachsak.s@gmail.com

Keywords: CuAlO_2 , delafossite, thermoelectric material, ZT.

Abstract. In this study, we investigated a $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound prepared at two different sintering temperatures in order to find out the effects of sintering temperature on the compound's figure of merit of thermoelectric properties. The thermoelectric $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compounds were prepared from high purity grade Cu_2O , Al_2O_3 and Fe_2O_3 powders. The mixture of these powders were ground and then pressed with uniaxial pressure into pellets. The pellets obtained were sintered in the air at 1423K and 1473K. X-ray diffraction (XRD) patterns showed a single phase of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ with rhombohedral structure, $R\bar{3}m$, along with a trace of CuO second phase. Moreover, the XRD peaks of the sample sintered at 1423K indicated that more Fe^{3+} atoms replaced Al^{3+} atoms in this sample than they did in the sample sintered at 1473K. The average grain size of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound prepared increased with increasing sintering temperature, whereas its mean pore size and porosity decreased with increasing sintering temperature. The dispersed small pores markedly decreased the thermal conductivity of the compound, while the Fe^{3+} substitution of Al^{3+} increased its electrical conductivity. The highest figure of merit (ZT) found was 0.021 at 973K in the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ sample sintered at 1423K. Our findings show that this low-cost material with a reasonable figure of merit is a good candidate for thermoelectric applications at high-temperature.

Introduction

The term thermoelectric material refers to a material that exhibits substantial thermoelectric effect, which is a voltage difference caused by a difference in temperature and vice versa. This effect occurs to a varying degree in different thermoelectric materials. Thermoelectric performance of a material is commonly evaluated by a parameter called dimensionless figure of merit (ZT). ZT is determined by equation (1) below:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{K} T, \quad (1)$$

where T is absolute temperature, α is thermoelectric power, σ is electrical conductivity and K is thermal conductivity. There are several materials with high ZT, but an interesting one, CuAlO_2 , has the advantages over other existing materials: it is low cost and non-toxic and has a high oxidation resistance and operating temperature, up to 1400K [1, 2]. Delafossite CuAlO_2 has a rhombohedral crystal structure with lattice constants $a=2.85670 \text{ \AA}$ and $c=16.9430 \text{ \AA}$ [3]. Its electrical conductivity is of p -type semiconductor due to native defects in its crystal structure [4]. Our review of literature on this subject turned up several papers that are directly related to our study. They are the following. Park *et al.* studied the effects of sintering temperature on thermoelectric properties of CuAlO_2 [2]. They found that the porosity of their samples sintered at 1423K and 1473K were 26.6% and 25.1%, respectively. The highest value of the power factor of the CuAlO_2 sample obtained by sintering at 1473K was $6.62 \times 10^{-5} \text{ W/(m.K}^2\text{)}$. In order to improve CuAlO_2 's

thermoelectric property, groups of investigators have doped it with dopants such as Ca and Fe. In a study by Park *et al.*, CuAlO_2 was doped with Ca to obtain $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [5]. They found that substitution of Al with Ca in a proportion of about $x=0.1$ increased both the electrical conductivity and thermoelectric power of the compound. The highest power factor of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ samples was $7.82 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$. In another study, Park *et al.* also reported that electrical conductivity increased with addition of Fe dopant, up to $x=0.1$ of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [6]. The highest power factor of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1140K was $1.1 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$. The highest power factor reported was $12 \times 10^{-12} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$ for $\text{CuAl}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_2$. The findings from all of those studies indicate that we can improve the thermoelectric property of CuAlO_2 by adding suitable dopants to it and sintering it at a proper temperature. Substitution of 10% of Al with Fe in CuAlO_2 yielded a compound with the maximum power factor of $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ [6]. However, none of the above studies investigated the thermal conductivity of the doped CuAlO_2 compounds, a key parameter that determines the compounds' ZT and thermoelectric efficiency. In this respect, Mikio Ito *et al.* studied the thermoelectric performance of n-type and p-type $\beta\text{-FeSi}_2$ compounds added with Cu and prepared by pressureless sintering [7]. They observed many small pores dispersed in their samples. These pores effectively reduced the compounds' thermal conductivity and increased their thermoelectric efficiency. It was also found that porosity of CuAlO_2 depended on sintering temperature [2]. The specific purposes of this work were to study the effects of the sintering temperature on the thermoelectric power, electrical conductivity and thermal conductivity of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ prepared by solid state reaction and to determine the compound's ZT , calculated as a function of the operating temperature. Two sintering temperatures; 1423K and 1473K were used in this study because we choose from the literature reviews of this compound.

Experimental

High purity grade Cu_2O (99.99%), Al_2O_3 (99.9%) and Fe_2O_3 (99.9%) powders were mixed together and then pressed into pellets. The pellets obtained were sintered in the air at 1423K and 1473K for 8 hours. After that, they were ground, pressed, and sintered again for three times in order to obtain homogeneous samples. The crystalline structure of the as-sintered samples was investigated by x-ray diffraction (XRD, Bruker AXS:D8 Discover) and scanning electron microscopy (SEM, Carl Zeiss EVO MA10). The porosity of the samples was measured by mercury intrusion porosimetry. Thermoelectric power and electrical conductivity of the samples were simultaneously measured at room temperature and up to 973K by dc four-terminal method (ZEM-3, Ulvac, Inc.). A sample's thermal conductivity was determined from its thermal diffusivity and specific heat measured by laser flash thermal constant analyzer.

Results and discussion

Figure 1(a) shows the XRD patterns of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ sintered at 1423K and 1473K. The patterns matched well with that of CuAlO_2 in JCPDS No. 75-1988. Both samples consisted of Fe-doped CuAlO_2 with trace amount of CuO , Fe_2O_3 and CuAl_2O_4 structures were not observed in the XRD patterns; this might be due to the amount of Fe_2O_3 and CuAl_2O_4 being smaller than the detection limit of the XRD machine. In addition, the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ sample sintered at 1473 K exhibited a higher crystal quality than the other sample sintered at 1423K. Regarding the effect of sintering temperature on the Fe substitution of Al atoms, the (012) and (101) peaks of the sample sintered at 1423K were found to shift toward lower angles compared to the one sintered at 1473 K, as shown in Fig. 1(b), indicating that more Fe^{3+} substituted Al^{3+} in the sample. The ionic crystal radii of Fe^{3+} and Al^{3+} are 0.65 Å and 0.53 Å, respectively [8]. Note that, the peaks of CuO were used as reference peaks for indicating the shift peak.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

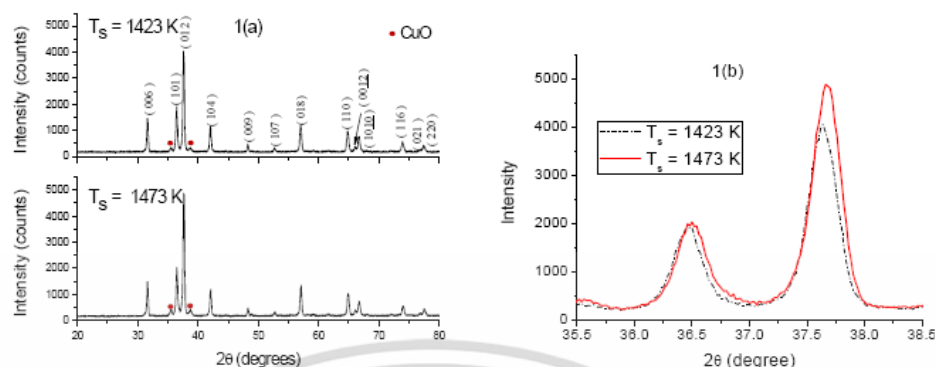


Figure 1. (a) XRD patterns of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples, 1(b): Comparison of XRD (012) and (101) peaks of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1423K (dash line) and 1473K (solid line).

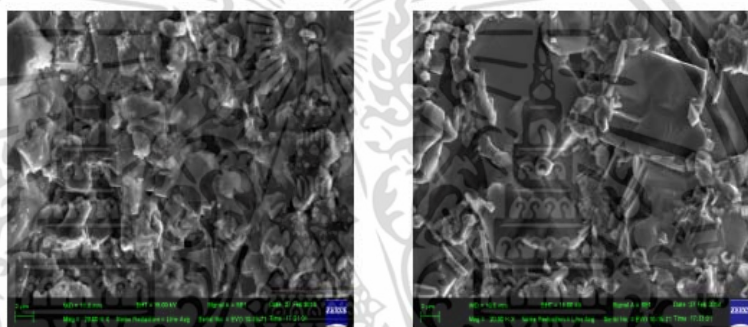


Figure 2. SEM images of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1423 K (left) and 1473 K (right).

Figure 2 shows the SEM images of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1423K and 1473K. It was found that, as the sintering temperature increased, the grain size of the samples also increased from 2.0 to 5.0 μm , and their porosity decreased. From mercury intrusion porosimetry measurements, the pore size and porosity of the sample sintered at 1423K were 0.16 μm and 9.53%, respectively, while those of the sample sintered at 1473K were 0.02 μm and 2.14%, respectively, showing that sintering temperature strongly affected the degree of porosity. The pores were mostly located at grain boundaries. Figure 3(a) and 3(b) show the temperature dependence of the thermoelectric power and electrical conductivity, respectively. In this work, the thermoelectric power was found to be positive for all samples, meaning that hole-like carriers dominated the electron transport. The thermoelectric power decreased with increasing temperature up to 500K but then increased at higher temperature. This result agreed with that in the study of Park *et al.* [6]. The thermoelectric power of the sample sintered at 1473K was significantly higher than that of the sample sintered at 1423K. Figure 3(b) shows that the electrical conductivities of all samples increased rapidly with increasing temperature, indicating a semiconductor behavior. In general, for a given compound, electrical conductivity increases with increasing grain size and decreasing porosity. However, the electrical conductivity of the sample sintered at 1423K was higher than that of the sample sintered at 1473K. This could be explained as an effect of more Fe^{3+} substitution of Al^{3+} in the former because the electrical conductivity of CuFeO_2 (2.0-10.0 S/cm) [9] is higher than that of CuAlO_2 (0.7-1.5 S/cm) [2], and the thermoelectric power of CuFeO_2 (250-290 $\mu\text{V/K}$) [9] is lower than that of CuAlO_2 (500-525 $\mu\text{V/K}$) [2].

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

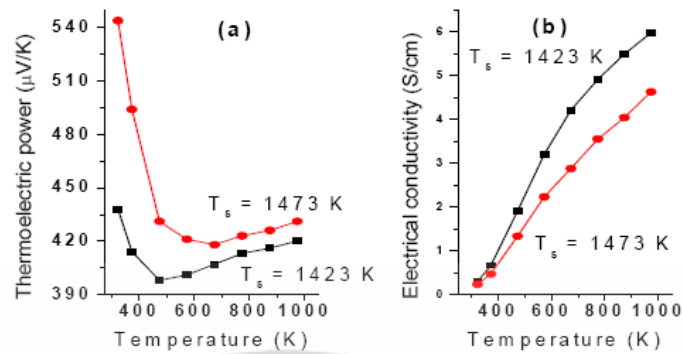


Figure 3. Temperature dependence of (a) the thermoelectric power and (b) the electrical conductivity of the samples sintered at 1423K and 1473K.

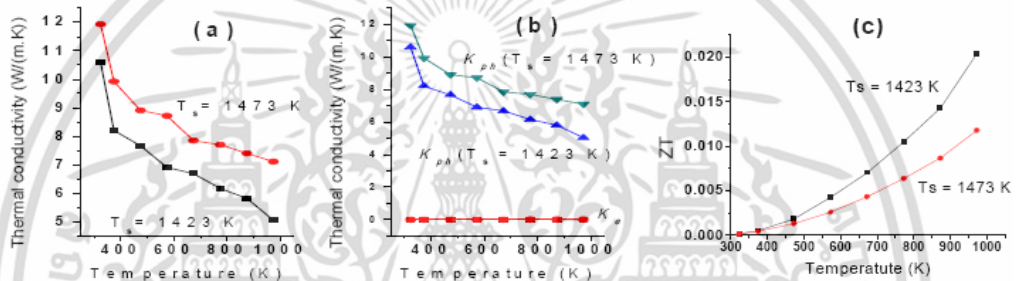


Figure 4. Temperature dependence of (a) the total thermal conductivity, (b) the lattice component (K_{el}) and electronic component (K_{ph}), and (c) Dimensionless figure of merit of the samples sintered at 1423K and 1473K.

Figure 4(a) shows the temperature dependence of the thermal conductivity of the samples sintered at 1423K and 1473K. The thermal conductivity of all samples decreased with increasing temperature. Total thermal conductivity (K_{total}) consists of two basic components: lattice component and electronic component, in the following relation $K_{total} = K_{el} + K_{ph}$. The electronic contribution to thermal conductivity, K_{el} , was calculated using Wiedemann-Franz law, $K_{el} = L\sigma T$, where L is Lorenz number, σ is electrical conductivity and T is the absolute temperature. The lattice contribution, K_{ph} , was obtained by subtracting K_{el} from K_{total} . The temperature dependence of K_{el} and K_{ph} of all samples are shown in Fig. 4(b). The influence of electronic contribution on thermal conductivity was rather small in comparison with the lattice contribution. As described above, bigger pore size and higher porosity were observed in the sample sintered at 1423K compared to the sample sintered at 1473K. A possible explanation for these results is that these bigger pores effectively caused phonon scattering that decreased the K_{ph} .

Dimensionless figure of merit, ZT , was calculated from thermoelectric power, electrical conductivity and thermal conductivity. Figure 4(c) shows the temperature dependence of dimensionless figure of merit of the samples sintered at 1423K and 1473K. We found that dimensionless figure of merit (ZT) increases with increasing operating temperature and agree with the previous studies [4-7]. Moreover, the highest ZT of the compound is firstly reported up to 0.020 at 973 K in this study. The results indicate that the porosity in thermoelectric compound exhibits an important parameter to enhance the thermoelectric properties. We came to a conclusion that the influence of Fe^{3+} substitution of Al^{3+} and the higher porosity effectively improved the thermoelectric efficiency of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Conclusion

To conclude, the effects of sintering temperatures on the thermoelectric performance of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ were determined in this study. XRD patterns showed a single phase $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ with a rhombohedral structure, $R\bar{3}m$, along with a trace of CuO second phase. Moreover, the XRD peaks indicated that the sample sintered at 1423K had more Fe^{3+} substitution of Al^{3+} than the sample sintered at 1473K did. The grain size of the samples increased with increasing sintering temperature while the pore size and porosity decreased with increasing temperature. The high extent of Fe^{3+} substitution of Al^{3+} and the high porosity of the samples enhanced the compound's thermoelectric properties by increasing its electrical conductivity and decreasing its thermal conductivity. The first report on highest ZT was 0.021 at 973K in the sample sintered at 1423K.

References

- [1] K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, Thermoelectric properties of single crystal CuAlO_2 with a layered, J. Mater. Chem. 11 (2011) 251-252.
- [2] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, Thermoelectric properties of CuAlO_2 , J. Euro. Ceram. Soc. 25 (2005) 2219-2222.
- [3] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka, F. Marumo, Charge-density distribution in crystals of CuAlO_2 with d-s hybridization, Acta Cryst. 39 (1983) 561-564.
- [4] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , J. Nature. 389 (1997) 939-942.
- [5] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature Thermoelectric properties of CuAlO_2 , Mater. Sci. Eng. 129 (2006) 1-7.
- [6] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon and S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , J. Alloys Compd. 437 (2007) 1-6.
- [7] M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama, K. Majima, Thermoelectric performance of n-type and p-type $\beta\text{-FeSi}_2$ prepared by pressureless sintering with Cu addition, J. Alloys Compd. 319 (2001) 303-311.
- [8] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York 1976.
- [9] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide, J. Alloys Compd. 509 (2011) 4588-4594.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Materials Science and Technology VIII

10.4028/www.scientific.net/KEM.659

Figures of Merit of Low-Cost $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Thermoelectric Material Prepared at Different Solid State Reaction Sintering Temperatures

10.4028/www.scientific.net/KEM.659.185

DOI References

- [1] K. Koumoto, H. Koduka, W. -S. Seo, Thermoelectric properties of single crystal CuAlO_2 with a layered, *J. Mater. Chem.* 11 (2011) 251-252.
10.1039/b006850k
- [2] K. Park, K.Y. Ko, W. -S Seo, Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *J. Euro. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219-2222.
10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.034
- [3] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka, F. Marumo, Charge-density distribution in crystals of CuAlO_2 with d-s hybridization, *Acta Cryst.* 39 (1983) 561-564.
10.1107/S0108768183002980
- [4] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , *J. Nature.* 389 (1997) 939-942.
10.1038/40087
- [5] K. Park, K.Y. Ko, W. -S Seo, Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *Mater. Sci. Eng.* 129 (2006) 1-7.
10.1016/j.mseb.2005.10.035
- [6] K. Park, K.Y. Ko, H. -C. Kwon and S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 1-6.
10.1016/j.jallcom.2006.07.067
- [7] M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama, K. Majima, Thermoelectric performance of n-type and p-type $\beta\text{-FeSi}_2$ prepared by pressureless sintering with Cu addition, *J. Alloys Compd.* 319 (2001) 303-311.
10.1016/S0925-8388(01)00920-3
- [9] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{PtxFeO}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4588-4594.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นางสาวรุ่งนภา ทองละมุล
วัน เดือน ปีเกิด 6 ตุลาคม 2533
ที่อยู่ปัจจุบัน 138 ม.12 ต. กระหวั้น อ. ชุนหาญ จ. ศรีสะเกษ 33150
ประวัติการศึกษา ปี 2555 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยม 2.15
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ การประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษาระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ 4
ชื่อบทความวิจัย “ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของดีลาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ”
8th International Conference on Materials Science and Technology
Title Figures of Merit of Low-Cost $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Thermolectric Material Prepared at different Solid State Reaction Sintering Temperature

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้