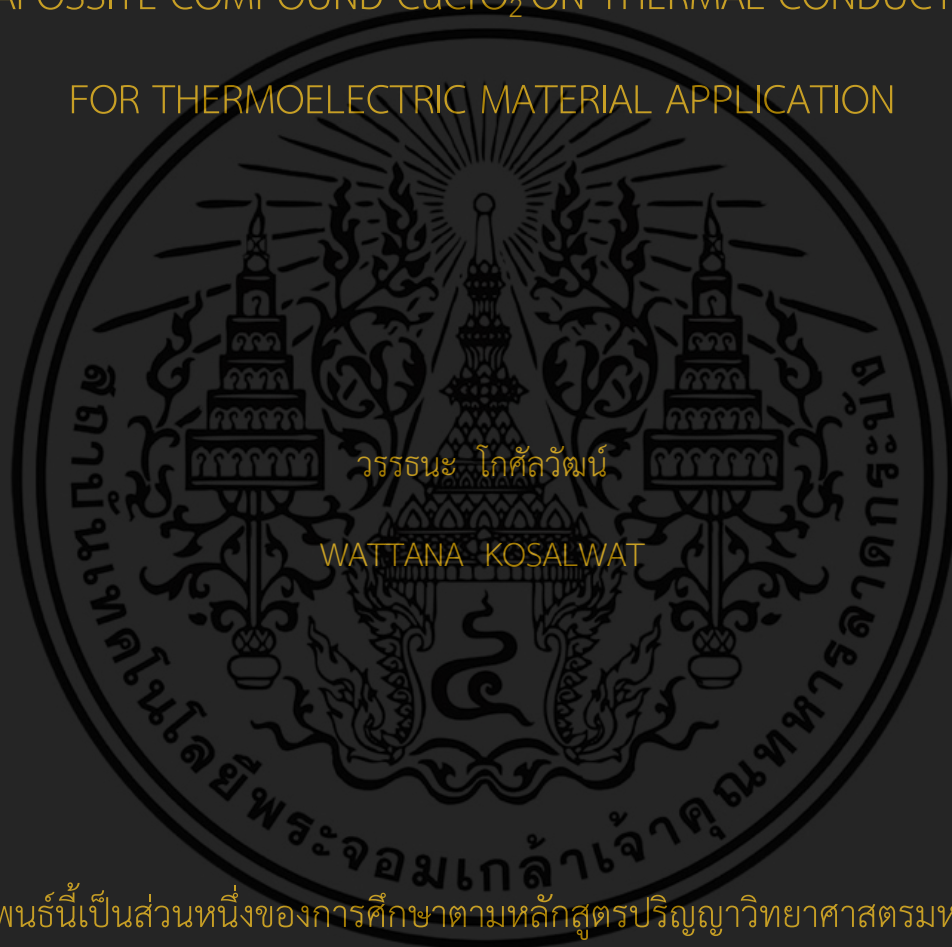


ผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเดลอฟอสไซด์ CuCrO_2 ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ

เทอร์โมอิเล็กทริกส์

EFFECTS OF CHROMIUM SUBSTITUTED WITH MANGANESE IN
DELAFOSSITE COMPOUND CuCrO_2 ON THERMAL CONDUCTIVITY
FOR THERMOELECTRIC MATERIAL APPLICATION



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2559

KMITL-2016-SC-M-030-006

ผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเตลาฟอส
ไซด์ CuCrO_2 ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุ
เทอร์โมอิเล็กทริกส์

EFFECTS OF CHROMIUM SUBSTITUTED WITH MANGANESE IN
DELAFOSSITE COMPOUND CuCrO_2 ON THERMAL CONDUCTIVITY
FOR THERMOELECTRIC MATERIAL APPLICATION



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

EFFECTS OF CHROMIUM SUBSTITUTED WITH MANGANESE IN
DELAFOSSITE COMPOUND CuCrO_2 ON THERMAL CONDUCTIVITY
FOR THERMOELECTRIC MATERIAL APPLICATION



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ KMUTL-2016-SC-M-030-006 อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABAN

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ “ผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเตลาฟอสไซด์ $CuCrO_2$ ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์”

“EFFECTS OF CHROMIUM SUBSTITUTED WITH MANGANESE IN DELAFOSSITE COMPOUND $CuCrO_2$ ON THERMAL CONDUCTIVITY FOR THERMOELECTRIC MATERIAL APPLICATION”

ชื่อนักศึกษา
รหัสประจำตัว

นายวรรณะ โกศลวัฒน์
54650618

ปริญญา

วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม -

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี ประธานกรรมการ ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.ภัทริยา ดำรงค์ศักดิ์ อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ดร.เอนก เจริญภักดี ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ 31 มีนาคม พ.ศ. 2559 เวลา 09.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬารามณ์วิทยาลัยลักษณะ ชั้น 1



(รองศาสตราจารย์ ดร.คชนัน ณะบริพัฒน์)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuCrO_2 ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์
ชื่อนักศึกษา	วรรณะ โกศลวัฒน์
รหัสประจำตัว	54650618
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการลดค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ CuCrO_2 โดยการนำอะตอมของแมงกานีสไปแทนที่อะตอมโครเมียมในสารประกอบ ที่ปริมาณต่างๆได้เป็น $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) สารตัวอย่างทั้งหมดจะถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งทั้งหมดจะต้องถูกยืนยันเอกลักษณ์ของสารประกอบ สภาวะออกซิเดชัน และโครงสร้างทางจุลภาค ด้วย XRD XPS และ SEM เมื่อได้รับการยืนยันความถูกต้องทางโครงสร้างแล้ว สารตัวอย่างจะถูกนำไปวัดค่าสภาพนำความร้อนด้วยเทคนิคเลเซอร์แฟลช เพื่อดูผลกระทบของปริมาณแมงกานีสที่ส่งผลต่อสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิ 273-523 K พบว่า การนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมเป็นปริมาณ $x = 0.4$ ดังสารประกอบ $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ จะทำให้ค่าสภาพนำความร้อนลดลงไปอยู่ที่ 1.979 W/mK ซึ่งมีค่าต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างอื่นๆ การลดต่ำลงของสภาพนำความร้อนเนื่องมาจาก การนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมจะทำให้เกิดจุดบกพร่องในโครงผลึก เป็นผลให้โฟนอนมีอัตราการกระเจิงกับจุดบกพร่องดังกล่าวมากขึ้น ค่าสภาพนำความร้อนจึงลดลง สุดท้ายจะนำสารตัวอย่างทั้งหมดไปวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ซึ่งเรียกรวมกันว่าตัวประกอบกำลัง พบว่าการนำแมงกานีสไปแทนที่อะตอมโครเมียม จะทำให้ตัวประกอบกำลังลดลง จึงทำให้การลดค่าสภาพการนำความร้อนในกรณีดังกล่าวไม่ได้เพิ่มฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ CuCrO_2

คำสำคัญ : ฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท, สภาพนำความร้อน, สารประกอบครีทเนอไรท์, สารประกอบเตลาฟอสเฟต, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Effects of Chromium Substituted with Manganese in Delafossite Compound CuCrO_2 on Thermal Conductivity for Thermoelectric Material Application
Student Name	Wattana Kosalwat
Student ID	54650618
Degree	Master of Science (Applied Physics)
Department	Physics
Year	2016
Thesis Advisor	Asst. Prof.Dr. Chesta Ruttanapun

Abstract

The purpose of this research was to investigate thermal conductivity of delafossite (CuCrO_2) which Manganese (Mn) was substituted for Cr. Many types of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$) were synthesized by using the conventional solid state reaction method. All of samples were verified the identity oxidation state and microstructure by XRD, XPS, SEM respectively. After the samples were confirmed these structure, the thermal conductivity of these samples were measured by using laser flash method at temperature 273 – 523 K. From the result, the thermal conductivity of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ delafossite with manganese (Mn) substitute is reduced, and the lowest thermal conductivity is 1.979 W/mK when x is equal to 0.4 at room temperature. The reduction of the thermal conductivity was explained by using the mechanism of point defect phonon scattering which is caused by Mn concentration in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$, effective for increase rate of point defect scattering of phonon. Finally, Electrical conductivity and Seebeck coefficient these are called power factor of samples were measured. The results showed that Manganese (Mn) substitute for Cr in $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ reduced the power factor. The power factor results indicated that the reduction of thermal conductivity cannot increase the figure of merit of these compounds.

Keywords : Figure of merit, Thermal conductivity, Crednerite , Delafossite, $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ เนื่องจากได้รับความช่วยเหลือในเรื่องต่างๆ ได้รับคำปรึกษาที่มีคุณค่า ทั้งในส่วนของวิชาการและมุมมองต่อสิ่งต่างๆ มาตลอดหลายปีตั้งแต่เริ่มต้น จนวิทยานิพนธ์สำเร็จ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าบุคคลต่างๆ เหล่านี้ เป็นผู้อยู่เบื้องหลังความสำเร็จของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้เขียนจึงขอถือโอกาสอันมีค่านี้ เขียนขอบคุณบุคคลเหล่านี้

บุคคลแรก ได้แก่ ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ เป็นบุคคลสำคัญที่เป็นต้นแบบ ถ่ายทอดองค์ความรู้ทางด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ทั้งทางด้านทฤษฎีและปฏิบัติ ผ่านการพูดคุยแลกเปลี่ยนมุมมอง ผ่านการชี้แนะ ให้อิสระทางความคิด เปิดกว้างให้โอกาสลองคิดลองทำ ลองผิดลองถูก โดยสนับสนุนในเรื่องอุปกรณ์-เครื่องมือที่จำเป็น และค่าใช้จ่ายสำหรับการตรวจวัดคุณสมบัติต่างๆ ของวัสดุ จนได้แนวทางการทำวิจัยในแบบฉบับของตัวเอง อีกทั้งอาจารย์ยังให้แง่คิด แบ่งปันมุมมองต่อการทำงานวิจัยที่มีคุณค่าอย่างยิ่ง อาจารย์ยังให้โอกาสทำงานเป็นผู้ช่วยนักวิจัยของอาจารย์และยังพาไปเลี้ยงอาหารอร่อยๆ กาแฟดีๆ อยู่บ่อยครั้ง อีกทั้งยังช่วยเหลือติดตามงานจนงานสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี นับเป็นประสบการณ์ชีวิตที่มีค่าครั้งหนึ่ง ที่ได้ทำวิทยานิพนธ์ภายใต้การดูแลของอาจารย์ที่ปรึกษาท่านนี้

สำหรับบุคคลอีกท่านคือ รศ.ดร.อารีย์ วิเชียรฉาย ซึ่งถือได้ว่าเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาอย่างไม่เป็นทางการของผู้เขียนอีกท่านหนึ่ง นับว่าเป็นโชคที่ได้มีโอกาสเรียนวิชา Statistical Mechanics และวิชาสัมมนากับอาจารย์ในปีสุดท้าย ก่อนที่อาจารย์จะเกษียณอายุราชการ การได้มีโอกาสติดตามเข้าไปพูดคุยซักถามอาจารย์ ทุกครั้งหลังจบชั้นเรียน จนบ่อยครั้งก็ตามไปคุยกันต่อถึงห้องพักอาจารย์ เป็นประสบการณ์ทางด้านวิชาการที่สำคัญอย่างยิ่ง ซึ่งบางหัวข้อที่ได้พูดคุยแลกเปลี่ยนกับอาจารย์ทั้งในและนอกชั้นเรียนนั้น ได้กลายมาเป็นส่วนหนึ่งของวิทยานิพนธ์นี้ จึงถือได้ว่าอาจารย์เป็นบุคคลสำคัญต่อแนวคิดทางวิชาการของผู้เขียนอีกท่านหนึ่ง

นอกจากอาจารย์ที่ปรึกษาแล้ว ต้องขอบคุณคณะกรรมการอีก 4 ท่าน ที่ร่วมพิจารณาวิทยานิพนธ์นี้เป็นอย่างยิ่ง ได้แก่ ท่านแรกได้แก่ อ.ดร.ศ. ทิพวรรณ คล้อยบุญมี ที่เป็นประธานในการสอบครั้งนี้ และขอบคุณสำหรับความเห็นอันมีคุณค่า ที่มีส่วนช่วยให้วิทยานิพนธ์นี้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น ท่านที่สอง อ.ดร.เอนก เจริญภักดี แห่งมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี เป็นผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกที่เสียสละเวลาอันมีค่า เดินทางไกลจากจังหวัดนครราชสีมาเพื่อมาสอบวิทยานิพนธ์ให้ นอกจากนี้ อาจารย์เอนกยังให้ความสำคัญกับงานของผู้เขียนตั้งแต่ที่ไปนำเสนอบทความ ที่งานประชุมวิชาการ The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics อาจารย์เอนกให้ความสำคัญกับทุกงานที่นำเสนอมาก อาจารย์เป็นผู้ฟังที่ดี และให้คำแนะนำที่น่าสนใจสามารถนำไปต่อยอดและช่วยให้เห็นภาพของสิ่งที่ผู้เขียนกำลังทำ

ท่านที่สาม อ.ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก ที่ช่วยอ่านพิจารณา รูปเล่มให้อย่างละเอียด ทั้งยังมีข้อเสนอแนะทางวิชาการที่เป็นประโยชน์ต่องานตั้งแต่ครั้งที่สอบเค้าโครงวิทยานิพนธ์ไปจนถึงการสอบวิทยานิพนธ์ มีครั้งหนึ่งที่ผลการวัดสารตัวอย่างไม่ได้เป็นไปตามที่คาดหวังเนื่องจากประสบปัญหาทางเทคนิคบางประการ อาจารย์จึงได้เอาสารตัวอย่างไปวัดให้อีกรอบ จนได้ผลการทดลองตามที่คาดหวัง

ทำให้งานสมบูรณ์มากขึ้นต้องขอขอบพระคุณอย่างยิ่ง และท่านสุดท้ายขอขอบคุณ ผศ.ดร.ภัทริยา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอขอบคุณผู้ที่ไว้วางใจ ให้โอกาสทำงาน ทำให้มีกำลังทรัพย์หล่อเลี้ยงให้เดินหน้าทำงานวิจัยต่อไปได้
ได้แก่ ครอบครัวอารีย์มิตร น้องเฟิร์น น้องฟิล์ม ที่ให้โอกาสผู้เขียนเป็นครูพิเศษ ถ่ายทอดความรู้และ
ประสบการณ์แก่น้องเฟิร์นและฟิล์ม ถือเป็นโอกาสที่จะได้เป็นผู้ให้ความรู้บ้าง แทนที่จะเป็นผู้รับ
ความรู้ฝ่ายเดียว อีกทั้งการสอนและแบ่งปันประสบการณ์ที่มีแก่น้องทั้งสองนั้น ก็ถือว่าเป็นการช่วยให้
ได้ทบทวน ตกผลึกทางความคิด

ขอบคุณ อาจารย์มานพ และ อาจารย์เรวัตร์ ที่ไว้วางใจให้มาเป็นครูพิเศษ สอนวิชาฟิสิกส์ ที่โรงเรียน
พรตพิทยพยัต ทำให้ได้ประสบการณ์การทำงานอันมีค่า

ขอบคุณ พี่โหน่ง สุธี อัศววิมล และพี่เต๋ย ดร.ไพฑูรย์ คงเสรีภาพ ผู้ก่อตั้งและผู้บริหารบริษัทออนดี
มานด์เอ็ดดูเคชั่น จำกัด ที่ให้โอกาสผู้เขียนร่วมงานกับบริษัท จึงไม่ต้องวิ่งหางานเล็กๆน้อยๆอีกต่อไป
มีรายได้มั่นคง พอที่จะเริ่มตั้งหลักปักฐานได้ จึงคลายความวุ่นกังวลใจในเรื่องค่าใช้จ่ายต่างๆ ทำให้
มีกำลังใจที่จะเขียนวิทยานิพนธ์อย่างสบายใจ อีกทั้งยังได้เห็นมุมของการทำงานจริง เป็นแบบอย่าง
ของการทำงานอย่างมืออาชีพ อันจะเป็นรากฐานสำคัญต่อการเติบโตในหน้าที่การงานต่อไป

ขอบคุณเพื่อนๆที่วิชาการฟิสิกส์ ที่บริษัทได้แก่น้องเซอร์ อรกานต์ ตึก นุ้ย ปิ๊ก และเฟิร์ล
ต้องขอบคุณน้องเซอร์ อรกานต์ เป็นคนแรกที่คอยช่วยทั้งสลับและคุมคอร์สแทนหลายครั้ง ในจังหวะ
ที่ติดธุระจำเป็นต่างๆที่มหาวิทยาลัย

ขอบคุณน้องตึกที่ช่วยคุมคอร์ส และรับผิดชอบดูแลงานแทนผู้เขียนในช่วงที่ต้องการเวลาไปเตรียมตัว
และสอบวิทยานิพนธ์

ขอบคุณน้องนุ้ยผู้ซึ่งเป็นรุ่นน้องสาขาวิชาฟิสิกส์ ที่พระจอมเกล้าลาดกระบังฯ เห็นกันมาตั้งแต่สมัย
น้องยังเรียนปีหนึ่งจนน้องจบปริญญาตรี จนได้กลายเป็นเพื่อนร่วมงาน เป็นการกระตุ้นเตือนให้
ผู้เขียนรู้สึกว่ายาวนานเกินไปแล้ว ควรจะรีบดำเนินการเขียนเล่มให้เสร็จ อีกทั้งน้องนุ้ยช่วยแบ่งเบ
ภาระงานที่บริษัท ทำให้หมดห่วงด้านนี้

ขอบคุณปิ๊กเพื่อนร่วมอุดมการณ์ที่ต้องต่อสู้เพื่อให้เขียนวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จ ไปพร้อมกับต้องหา
รายได้ที่มั่นคงไปพร้อมๆกัน ทำให้การทำงานร่วมกันเป็นไปอย่างเข้าอกเข้าใจซึ่งกันและกัน

เฟิร์ลหัวหน้าทีมที่ไม่ติดใจเอาความอะไร ที่หลายครั้งอาจมาทำงานสายไปบ้าง เนื่องจากบางครั้งต้อง
เขียนวิทยานิพนธ์จนตึกตื่นหรือต้องรีบตื่นมาตอนเช้าเพื่อเขียนงานจนออกจากบ้านช้า

ต้องขอบคุณโบ จุฑาวรรณ เพื่อนร่วมรุ่นสมัยเรียนป.ตรี ฟิสิกส์ ที่ ม.ศิลปากร ที่มักส่งความห่วงใย
คอยถามถึงความคืบหน้าของวิทยานิพนธ์มาตลอดทุกครั้งที่มีโอกาส

ขอบคุณพี่หวัง สำหรับการที่มีค่าสนทนาในวงกาแฟ ช่วยให้เกิดความคิดดีๆ จนสามารถนำไปเขียนใน
วิทยานิพนธ์นี้ได้

ขอบคุณพี่นอม ผู้ดูแลนักเรียนทุน ที่คอยดูแลและผลักดันจนสำเร็จการศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขอบคุณสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา ที่ให้ทุนค่าเล่าเรียน ค่าใช้จ่ายส่วนตัวเป็นเวลาหนึ่งปี และสนับสนุนค่าใช้จ่ายในการประชุมวิชาการทุกครั้ง

ขอบคุณคุณหวานใจ ประโยธิน ภรรยาที่คอยอยู่เคียงข้าง เป็นเสมือนคู่คิด และคอยให้กำลังใจเสมอมา ทั้งยังมีส่วนในการดูแลบริหารจัดการเรื่องส่วนตัวต่างๆ ก็เพื่อให้ผู้เขียนมีสมาธิเขียนงานอย่างเต็มที่ ทั้งๆที่หวานใจเองก็มีภาระงานของตนเองอยู่พอสมควร ทั้งยังกระตุ้นเตือนให้ผู้เขียนเลิกฟุ้งซ่าน เลิกไร้สาระ ทำให้ผู้เขียนมีสติกลับมาตั้งใจเขียนงานให้เสร็จ

ต้องขอบคุณบุคคลสำคัญที่สุดคือครอบครัว คุณพ่อ คุณแม่ และน้องสาว ที่ให้กำลังใจ ความรัก ความอบอุ่น พร้อมสนับสนุนเคียงข้างในทุกๆโอกาส ตลอดจนค่าปรึกษาที่ดี ทำให้สามารถฝ่าฟันจนเขียนวิทยานิพนธ์สำเร็จ

ขอบคุณใครสักคนที่อาจสนใจอ่านวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ และหวังว่าเรื่องที่คุณเขียนศึกษามานี้จะมีส่วนช่วยให้ ผู้สนใจสามารถนำความรู้เหล่านี้ไปต่อยอด

สุดท้ายนี้ การเขียนวิทยานิพนธ์ ก็เปรียบเหมือนกับการเดินทางไปหาขุมทรัพย์ทางปัญญาที่ซ่อนอยู่ที่จุดๆหนึ่ง การเดินทางไปหาขุมทรัพย์ทางปัญญา หลายครั้งอาจต้องเจออุปสรรคขวากหนาม ที่จะต้องแก้ไข ฝ่าฟันไปให้ถึงจุดหมาย โดยมีบุคคลต่างๆที่ได้กล่าวไปข้างต้นนั้นคอยช่วยเหลือในเรื่องต่างๆ ให้ผ่านสถานการณ์ต่างๆไปได้ จนในที่สุดแล้ว ก็สามารถไปเดินทางไปถึงจุดหมายปลายทางได้สำเร็จ ซึ่งสุดท้ายก็ได้มาพบความจริงว่าที่จุดหมายไม่ได้มีขุมทรัพย์ทางปัญญาอะไรซ่อนอยู่ แต่ขุมทรัพย์ทางปัญญานั้นอยู่ระหว่างทางที่เดินมา มันได้ค่อยๆสะสมเพิ่มพูนขึ้นมาระหว่างทางที่เดินไปสู่จุดหมายอย่างไม่รู้ตัว

วรธนะ โกศลวัฒน์

195 ปี หลังการค้นพบปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 ทฤษฎีเทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
2.1.1 แรงแและการไหล	4
2.1.2 ผลกระทบของการคู่ควบกันระหว่างอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้า	5
2.1.3 สมการปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ในรูปทั่วไป.....	8
2.1.4 พิกเกอร์ออฟเมอริท.....	10
2.2 ค่าสภาพนำความร้อน	11
2.2.1 พื้นฐานการนำความร้อน.....	11
2.2.2 ความจุความร้อน	12
2.2.3 สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน	15
2.2.4 สภาพการนำความร้อนจากการสั่นของโครงผลึก	17
2.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า.....	27
2.3.1 พื้นฐานการนำไฟฟ้า	27
2.3.2 ค่าความหนาแน่นของพาหะในสมดุล.....	29
2.3.3 ค่าสภาพคล่องของพาหะ	31
2.3.4 ภาพรวมของค่าสภาพนำไฟฟ้า	32
2.4 สัมประสิทธิ์ซีเบค	33
2.4.1 พื้นฐานของสัมประสิทธิ์ซีเบค	33
2.4.2 สูตรสัมประสิทธิ์ซีเบคของมีออต	35
2.5 โครงสร้างผลึกแบบเดลตาฟอสไฟต์และคริสเทอไรท์	37
2.5.1 ผลึกวิทยาเบื้องต้น	37
2.5.2 โครงสร้างผลึกแบบเดลตาฟอสไฟต์	38
2.5.3 โครงสร้างผลึกแบบคริสเทอไรท์	39
2.6 ทบทวนวรรณกรรมการเพิ่มค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยการลด	
ค่าสภาพการนำความร้อน	40

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	44
3.1 การสังเคราะห์สารตัวอย่าง.....	44
3.1.1. วิธีปฏิกิริยาของแข็ง	44
3.1.2 กระบวนการเตรียมสารตัวอย่างในงานวิจัยขั้นนี้.....	45
3.2 การวัดสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่าง	48
3.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	48
3.2.2 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	52
3.2.3 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	53
3.3 การวัดค่าสภาพการนำความร้อนของสารตัวอย่าง	58
3.3.1 ค่าสภาพการนำความร้อน.....	59
3.3.2 ค่าความจุความร้อน.....	60
3.4 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คและค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง.....	60
3.4.1 การวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า.....	61
3.4.2 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค.....	62
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	63
4.1 ผลการวัดคุณสมบัติด้านโครงสร้างของสารตัวอย่าง	64
4.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	64
4.1.2 ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง.....	84
4.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน-แบบส่องกราด	86
4.1.4 ผลการตรวจสอบเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่างด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอน ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์.....	90
4.2 ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อน.....	105
4.2.1 ค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกและค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน	109
4.2.2 ค่าสภาพนำความร้อนกับความหนาแน่น	113
4.2.3 ค่าสภาพนำความร้อนกับกลไกการกระเจิงโฟนอน	114
4.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า	119
4.3.1 ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า.....	119
4.3.2 ผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น.....	122
4.3.3 การอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้า.....	128
4.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค.....	129
4.5 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท.....	133
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	134
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	134
5.2 ข้อเสนอแนะ	134

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.2.1 สภาพนำความร้อนคล้ายแก้วหรือสภาพนำความร้อนแบบคริสตัล?.....	134
5.2.2 การศึกษาคุณสมบัติเชิงกลเพิ่มเติม	135
5.2.3 ความเหมาะสมสำหรับการลดสภาพนำความร้อนจากการทำเกิดจุดบกพร่องในโครง ผลึก	135
5.2.4 แนวทางการพัฒนาด้านโครงสร้างทางจุลภาค.....	136
5.2.5 การศึกษาคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มเติม.....	136
เอกสารอ้างอิง	137
ภาคผนวก	142
ประวัติผู้เขียน.....	155



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ตารางสรุปกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ และกฎการนำไฟฟ้าของโอห์ม	5
2.2 ตารางสรุปปรากฏการณ์ต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการนำไฟฟ้าและความร้อน	7
2.3 แสดงเลขลอเรนซ์ของโลหะต่างๆที่มาจากการทดลอง	16
2.4 ระบบโครงผลึกและค่าคงที่โครงผลึก	37
2.5 คุณสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ $CuCrO_2$	38
2.6 คุณสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ $CuMnO_2$	39
3.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้	45
3.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างระนาบ hkl ระยะห่างระหว่างระนาบ และค่าคงที่โครงผลึก ของ โครงสร้างผลึกใช้ในงานวิจัยนี้คือ โครงสร้างผลึกชนิดเฮกซะโกนอลและ โมโนคลีนิก	51
3.3 สถานะของอิเล็กตรอนที่ถูกกำหนดโดยเลขควอนตัมต่างๆ	54
3.4 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในไอออนต่างๆ สำหรับใช้แยกสเปกตรัม	57
4.1 ตารางสรุปลักษณะโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ($x = 0.0 - 1.0$)	67
4.2 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCrO_2$	69
4.3 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.9}Mn_{0.1}O_2$	70
4.4 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	71
4.5 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.7}Mn_{0.3}O_2$	72
4.6 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O_2$	73
4.7 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	74
4.8 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O_2$	76
4.9 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	77
4.10 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $CuMnO_2$	78
4.11 ภาพรวมของค่าคงที่โครงผลึกของสารตัวอย่างทั้งหมด	79
4.12 ค่ารัศมีและมวลของไอออน Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}	81
4.13 สรุปภาพรวมของปริมาตรและความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่างต่างๆ	83
4.14 ตารางสรุปภาพรวมของความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่ได้จากการวัด	85
4.15 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมของสารตัวอย่างต่างๆ ด้วยรังสีเอ็กซ์(EDX)	89
4.16 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr	90
4.17 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ O	91
4.18 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr	92
4.19 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O	93
4.20 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr	94
4.21 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O	95
4.22 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr	96
4.23 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O	97
4.24 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr	98

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ทางปัญญาของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูง

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.25 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O 99

4.26 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Mn 100

4.27 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ O 101

4.28 สรุปผลการคำนวณสัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆในสารตัวอย่าง 102

4.29 ผลการวัดค่าสภาพการแพร่ความร้อน,ค่าความจุความร้อนและผลการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ณ อุณหภูมิ 300 – 523 K 106

4.30 ค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกและจากอิเล็กตรอน 111

4.31 ผลค่าสภาพนำความร้อนจากการวัดและผลค่าสภาพนำความร้อนจากการปรับค่าของ $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ที่อุณหภูมิห้อง 114

4.32 ค่าผลรวมของการกระเจิงโฟนอนและค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ที่อุณหภูมิห้อง 116

4.33 อุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่าง 117

4.34 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ 119

4.35 ผลการคำนวณค่าพลังงานการกระตุ้นและค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลในแถบวาเลนซ์ของตัวอย่าง $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ 127

4.36 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ 130

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 ค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	2
2.1 ปฏิกิริยาการเกิดซีเบคของ (ก)สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข)สารกึ่งตัวนำชนิดพี	6
2.2 ปฏิกิริยาการเกิดแพลเทียร์ของ (ก)สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (ข)สารกึ่งตัวนำชนิดพี	7
2.3 การทำงานของเครื่องจักรความร้อน และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกส์	10
2.4 กราฟการกระจายของโฟนอนในของแข็ง	17
2.5 ลักษณะการขึ้นกับอุณหภูมิของค่าสภาพนำความร้อนโดยทั่วไปของวัสดุประเภทอโลหะ	17
2.6 การกระเจิงของโฟนอนแบบฮัมมิลตัน	22
2.7 แสดงหน่วยเซลล์และค่าคงที่โครงผลึก.....	37
2.8 (ก)การเรียงตัวกันเป็นระนาบต่างๆของอะตอม (ข)ดัชนีมัลเลอร์ที่อธิบายถึงระนาบต่างๆ.....	37
2.9 (ก)โครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไฟต์ของ $CuCrO_2$ (ข)หน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนัล.....	38
2.10 (ก)โครงสร้างผลึกแบบคริสเทอไรท์ของ $CuMnO_2$ (ข)หน่วยเซลล์แบบมอนอโคลิก.....	39
2.11 (ก) $CoSb_3$ (ข) $CoSb_3$ ที่มีคาร์ใส่ Ce/La ลงไปในช่องว่างโครงผลึก	41
2.12 สภาพการนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องของ $CuFe_{1-x}Mn_xO_2$ ที่ x ต่างๆ	42
2.13 โครงสร้างผลึกแบบ (ก)เตลาฟอสไฟต์ของ $CuFeO_2$ (ข)คริสเทอไรท์ของ $CuMnO_2$	42
2.14 ผลรวมการกระเจิงของโฟนอนที่ค่า x ต่างๆ.....	43
3.1 การเกิดปฏิกิริยา จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	44
3.2 (ก)สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ (ข)ครกหินหยกสำหรับบดผสมสารตั้งต้น	45
3.3 (ก)เครื่องอัดไฮดรอลิก (ข)การอัดขึ้นรูปสารตัวอย่างด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะ (ค) สารตัวอย่างที่ขึ้นรูปเรียบร้อยแล้ว.....	46
3.4 เตาไฟฟ้าที่ใช้ในงานวิจัยนี้.....	46
3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่าง.....	47
3.6 (ก)รังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงโดนผลึก (ข)ลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฉาก.....	48
3.7 (ก)โครงผลึกที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (ข)ลักษณะของการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์.....	49
3.8 โครงสร้างผลึกของ NaCl ที่เรียงตัวกัน อย่างเป็นระเบียบ	49
3.9 ระนาบต่างๆของผลึก NaCl ที่สามารถกระเจิงรังสีเอ็กซ์ได้.....	49
3.10 ส่วนประกอบหลักของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์	50
3.11 (ก)หน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอล (ข)หน่วยเซลล์แบบโมโนคลินิก	51
3.12 แสดงโครงสร้างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	52
3.13 เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์.....	53
3.14 ลักษณะของพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่างๆ	54
3.15 แผนภาพแสดงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสถานะต่างๆ.....	55
3.16 แสดงส่วนประกอบต่างๆของเครื่องวัดสภาพการนำความร้อนรุ่น LFA 447 Nano flash ของบริษัท NETZSCH.....	58
3.17 เทคนิคเลเซอร์แฟลช	59
3.18 สัญญาณที่ได้จากเซนเซอร์อินฟราเรด.....	59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.19 การวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า..... 61

3.20 การวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค..... 62

4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก)CuCrO₂ (ข)CuCr_{0.9}Mn_{0.1}O₂..... 64

4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂ (ข)CuCr_{0.7}Mn_{0.3}O₂.... 65

4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂ (ข)CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂... 65

4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂ (ข)CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂... 65

4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง CuMnO₂..... 66

4.6 ภาพรวมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากสารตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂ (x = 0.0 – 1.0) 67

4.7 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCrO₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCrO₂ 69

4.8 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.9}Mn_{0.1}O₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.9}Mn_{0.1}O₂..... 70

4.9 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆ CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂..... 71

4.10 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.7}Mn_{0.3}O₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.7}Mn_{0.3}O₂..... 72

4.11 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂..... 73

4.12 (ก),(ค)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (ข)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂..... 74

4.13 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂..... 76

4.14 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂..... 77

4.15 (ก)ตำแหน่งพีคของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuMnO₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuMnO₂ 78

4.16 คงคงที่โครงสร้างผลึก a (ก) และ c (ข) ของสารตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂ ที่ x = 0.0 - 1.0..... 80

4.17 ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a (ก) b (ข) c (ค) และ β (ง) ของสารตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂ ที่ x = 0.5 - 1.0..... 80

4.18 ปริมาตรในหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂ ที่ x = 0.0 - 1.0 83

4.19 ความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂ ที่ x = 0.0 - 1.0..... 83

4.20 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของสารตัวอย่างต่างๆ ที่ได้จากการวัด 84

4.21 กราฟความหนาแน่นของสารตัวอย่างต่างๆ ที่ได้จากการวัด 84

4.22 ภาพตัดขวางของสารตัวอย่าง (ก) CuCrO₂ (ข)CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂ 86

4.23 ภาพตัดขวางของสารตัวอย่าง (ก) CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂ (ข)CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂ 86

4.24 ภาพตัดขวางของสารตัวอย่าง (ก) CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂ (ข)CuMnO₂ 87

4.25 (ก)ภาพตัดขวางในโหมดอิเล็กทรอนิกส์ (ข)ภาพตัดขวางในโหมดbackscattered electron ของสาร CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂..... 87

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.26 (ก) ภาพตัดขวางในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (ข) ภาพตัดขวางในโหมด backscattered electron ของสาร $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	88
4.27 (ก) ภาพตัดขวางในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (ข) ภาพตัดขวางในโหมด backscattered electron ของสาร $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	88
4.28 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}$ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{4+}$	90
4.29 สเปกตรัม XPS ของธาตุ O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen	91
4.30 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}$ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{4+}$	92
4.31 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen	93
4.32 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}$ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{4+}$	94
4.33 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen	95
4.34 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}$ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{4+}$	96
4.35 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen	97
4.36 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}$ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cr}^{3+}, \text{Cu}^{4+}$	98
4.37 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen	99
4.38 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย $\text{Cu}^{1+}, \text{Cu}^{2+}$ (ข) Mn ซึ่งประกอบด้วย $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$	100
4.39 สเปกตรัม XPS ของธาตุ O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen	101
4.40 สเปกตรัม XPS ของธาตุ Cu ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$	103
4.41 สเปกตรัม XPS ของธาตุ Cr ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 0.8$	103
4.42 สเปกตรัม XPS ของธาตุ Mn ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.2 - 1.0$	104
4.43 สเปกตรัม XPS ของธาตุ O ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$	104
4.44 กราฟแสดงค่าสภาพการแพร่ความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ณ อุณหภูมิ 300 – 523 K	105
4.45 กราฟแสดงค่าความจุความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ กับอุณหภูมิ ในช่วง 300 – 523 K.....	106
4.46 กราฟแสดงค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ในช่วง อุณหภูมิ 300 – 523 K	109
4.47 กราฟแสดงค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ในช่วง อุณหภูมิ 300 – 523 K.....	110

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.48 กราฟแสดงค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กทรอนิกส์ของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ในช่วง อุณหภูมิ 300 – 523 K.....	110
4.49 ผลค่าสภาพนำความร้อนจากการวัดและผลจากการปรับค่าของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิห้อง	113
4.50 (ก)ค่าผลรวมของการกระเจิงโฟนอน Γ และ (ข)ค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิห้อง	116
4.51 อุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่าง	117
4.52 ภาพรวมค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ก) $x = 0.0-0.4$ (ข) $x = 0.5-1.0$	118
4.53 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ	122
4.54 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	123
4.55 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	123
4.56 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	124
4.57 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	124
4.58 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	125
4.59 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	125
4.60 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	126
4.61 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	126
4.62 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง.....	127
4.63 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ	129
4.64 (ก)ค่าตัวประกอบกำลัง (ข)ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0-1$ ที่ช่วงอุณหภูมิต่างๆ	133

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานไฟฟ้า มีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งต่ออารยธรรมของมนุษย์หลังศตวรรษที่ 19 จนถึงปัจจุบัน คอมพิวเตอร์ การสื่อสาร การขนส่ง แสงสว่าง เครื่องจักรกลต่างๆ และอื่นๆ ล้วนต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าทั้งสิ้น เพื่อขับเคลื่อนอารยธรรมของมนุษยชาติไปข้างหน้า เราจำเป็นต้องผลิตและจัดหาพลังงานไฟฟ้า ให้เพียงพอต่อความจำเป็นพื้นฐาน แหล่งของพลังงานไฟฟ้ากระแสหลักมาจากการฟิชฟิวชั่นเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น น้ำมัน แก๊สธรรมชาติ ถ่านหิน รวมไปถึงพลังงานนิวเคลียร์ที่จะต้องใช้สารกัมมันตรังสี เป็นปัจจัยการผลิต พบว่าแหล่งของพลังงานไฟฟ้ากระแสหลักนั้น เป็นทรัพยากรที่ใช้แล้วหมดไป ดังนั้น นักวิจัยและนักวิทยาศาสตร์จึงคิดหาแหล่งพลังงานไฟฟ้าทดแทนจากแหล่งอื่นๆที่ยั่งยืน เช่น การใช้พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานกลจากคลื่นน้ำ และพลังงานความร้อน แหล่งพลังงานทดแทนเหล่านี้ต้องศึกษาวิจัยและพัฒนาเพื่อเปลี่ยนแหล่งพลังงานทางเลือกเหล่านี้ ให้เป็นแหล่งพลังงานกระแสหลัก ด้วยเหตุที่แหล่งของพลังงานทางเลือกมีความหลากหลาย จนไม่สามารถศึกษาวิจัยพัฒนาได้หมดทุกอย่าง ดังนั้นจึงเลือกศึกษาวิจัยการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า

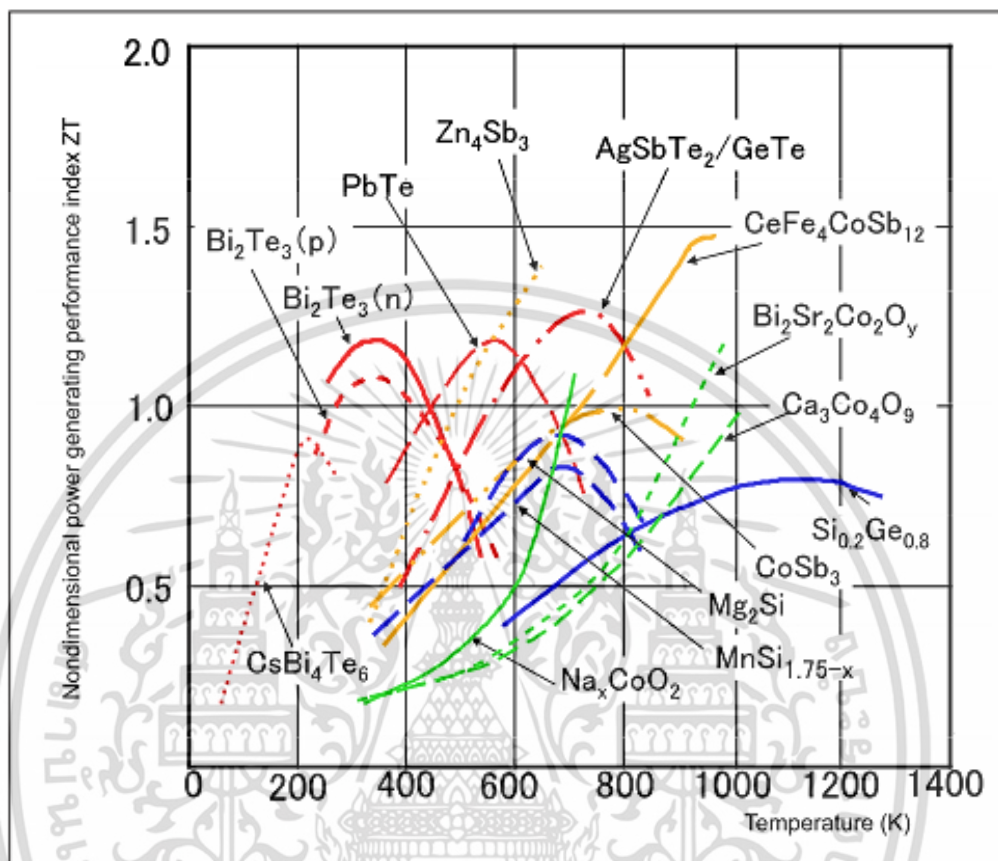
การเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือในทางตรงข้ามการนำพลังงานไฟฟ้ามาเปลี่ยนเป็นพลังงานความร้อน การผันรูปพลังงานดังกล่าวเราเรียกว่า เทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งการผันนำพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้ามีความน่าสนใจ เนื่องจาก แหล่งของพลังงานความร้อนมีอยู่มากมายและทั่วไป อาทิเช่น จากยานพาหนะซึ่งเผาผลาญเชื้อเพลิง และนำพลังงานที่ได้ไปใช้ได้เพียง 30 % ส่วนอีก 70% ถูกปล่อยทิ้งในรูปพลังงานความร้อน รวมไปถึงในอุตสาหกรรมต่างๆ ที่มีการปล่อยทิ้งพลังงานความร้อน ในระหว่างกระบวนการต่างๆในการผลิต ซึ่งถ้าหากมีการนำพลังงานความร้อนที่ปล่อยทิ้ง นำมาผันกลับเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ จะช่วยให้สามารถใช้พลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

การผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าในทางปฏิบัตินั้น จะใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ นำมาสร้างเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล เพื่อใช้สำหรับการผันพลังงาน ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการผันพลังงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลคือ ตัววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นำมาสร้างเป็นโมดูลนั่นเอง

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีจะต้องมีคุณสมบัติทางกายภาพดังนี้ นำไฟฟ้าได้ดี มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง แต่ในทางกลับกัน จะต้องมีความต้านทานความร้อนที่ต่ำ นอกเหนือจากนั้นแล้ว สิ่งที่สำคัญที่สุดคือวัสดุนั้นจะต้องมีเสถียรภาพ และไม่สลายตัวภายใต้อุณหภูมิที่ใช้งาน ภายใต้กรอบแนวคิดดังกล่าวทำให้เกิดการวิจัยค้นหาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดี ซึ่งนักวิจัยได้ค้นพบวัสดุที่มีคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีมากมายหลากหลาย สารประกอบแต่ละชนิด มีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์แตกต่างกันไปขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้งาน ดังนั้นในการเลือกวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาใช้งาน จะต้องคำนึงถึงอุณหภูมิทำงานด้วย ดังในรูปที่ 1.1[1] แต่ทว่าในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 800 K ค่าประสิทธิภาพ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบที่สามารถทนอุณหภูมิช่วงนี้ได้ มีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสารประกอบที่ทำงานในช่วง 300- 500 K ดังนั้นจึงต้องการวัสดุใหม่ๆที่มีทั้งค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์และทนอุณหภูมิได้สูง



รูปที่ 1.1 ค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิต่างๆ[1]

ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจ สารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuCrO_2 เนื่องจากสารประกอบตัวนี้มีเสถียรภาพ ไม่สลายตัว ทนต่ออุณหภูมิได้สูงถึง 1000°C [2] อีกทั้งยังสามารถสังเคราะห์ง่าย สารตั้งต้นมีราคาถูก แต่ปัญหาของสารประกอบตัวนี้ก็คือ มีค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ต่ำ เมื่อเทียบกับสารประกอบตระกูลอื่นๆ[1] ดังนั้นสารประกอบ CuCrO_2 จึงได้รับความสนใจ จากนักวิจัยหลายกลุ่มร่วมกันปรับปรุงและพัฒนาสารประกอบตัวนี้ให้มีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ดีขึ้น เช่นกลุ่มวิจัยของ K. Hayashi และคณะ[3] ที่เจืออะตอมของธาตุต่างๆ เพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้าให้สูงขึ้น แต่ทว่าปัจจัยหนึ่งของการพัฒนาที่ยังขาดอยู่ คืองานที่ศึกษาเกี่ยวกับกลไกการลดการนำความร้อนของสารประกอบนี้ ซึ่งได้มีงานของ T. Nozaki ขึ้นเดี่ยวเท่านั้น ที่ศึกษาการลดค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ CuFeO_2 [4] ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะศึกษาและทำความเข้าใจในกลไกการลดค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ CuCrO_2 เพื่อช่วยเติมเต็มในส่วนของคุณสมบัติที่ยังขาดอยู่ และงานวิจัยดังกล่าวอาจมีส่วนให้นักวิจัยรุ่นหลัง พัฒนาต่อยอดให้สารประกอบ CuCrO_2 มีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ดียิ่งขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาฟิสิกส์ของการลดค่าสภาพนำความร้อน
- 2) ลดค่าสภาพนำความร้อนของ CuCrO_2 โดยการนำ Mn ไปแทนที่ Cr ในสารประกอบ
- 3) อธิบายกลไกที่ทำให้สภาพนำความร้อนของ CuCrO_2 ลดลง อันเนื่องจากการนำ Mn ไปแทนที่ Cr
- 4) ประเมินประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuCrO_2 หลังผ่านการลดสภาพนำความร้อน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) นำ Mn ไปแทนที่ Cr ในสารประกอบ CuCrO_2 ในอัตราส่วนต่างๆดังนี้ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$)
- 2) วัดค่าสภาพนำความร้อนของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$)
- 3) อภิปรายกลไกของ Mn ที่มีผลต่อสภาพนำความร้อนของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$
- 4) วัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ความเข้าใจในกลไกการลดสภาพนำความร้อน สามารถนำไปต่อยอดโดยการลดค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบฐาน CuCrO_2 ซึ่งมีส่วนช่วยให้สารประกอบฐานดังกล่าวมีค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ดีขึ้น อีกทั้งยังมีส่วนเพิ่มเติมองค์ความรู้เกี่ยวกับสภาพนำความร้อนของสารประกอบ CuCrO_2 ซึ่งเป็นองค์ความรู้ที่ยังขาดอยู่

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ภาพรวมของการศึกษาผลกระทบของการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมในสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuCrO_2 ที่ส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ อาศัยทฤษฎีที่เกี่ยวข้องต่างๆ ดังต่อไปนี้

- 2.1 ทฤษฎีเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2.2 ค่าสภาพนำความร้อน
- 2.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า
- 2.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค
- 2.5 โครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสเฟตและคริสทอไรท์
- 2.6 ทบทวนวรรณกรรมการพัฒนาค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยการลดค่าสภาพนำความร้อน

ซึ่งหัวข้อย่อยต่างๆนั้นมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.1 ทฤษฎีเทอร์โมอิเล็กทริกส์

เทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือศาสตร์ที่ศึกษาการไหลของประจุไฟฟ้าอันเนื่องมาจากผลต่างของอุณหภูมิ หรือในทางตรงกันข้าม ประจุไฟฟ้าที่เคลื่อนที่ก็เป็นพาหะ ที่นำพลังงานความร้อนไปกับตัวมันด้วย จึงทำให้เกิดผลต่างอุณหภูมิ ได้เช่นเดียวกัน[5][6]

2.1.1 แรงและการไหล

ทั้งการไหลของประจุไฟฟ้าและความร้อนในตัวกลาง ต่างก็เกิดจาก “แรง” (Driven force) โดยที่แรงในที่นี้ไม่ได้จำกัดความเฉพาะเจาะจงว่าเป็นแรงในทางกลศาสตร์นิวตันเท่านั้น แต่หมายถึงอำนาจที่ทำให้เกิดการไหล โดยอำนาจที่ทำให้เกิดการไหลนั้น เกิดจากการที่มีเกรเดียนต์(Gradient) ของอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้า ดังเช่น เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ $-\nabla T$ คือแรงที่ทำให้เกิดการไหลของพลังงานความร้อน และ เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้า $-\nabla V$ คือแรงที่ทำให้เกิดการไหลของประจุไฟฟ้า ซึ่งปริมาณการไหลในตัวกลางของประจุไฟฟ้าและความร้อนเคลื่อนที่ผ่านพื้นที่หน้าตัดต่อหนึ่งหน่วยเวลาต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ซึ่งเรียกว่า ฟลักซ์ของกระแสไฟฟ้า(Electric current flux) \vec{J} และฟลักซ์ของความร้อน(Heat flux) \vec{J}_Q ตามลำดับ ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูป

$$\vec{J} = -\sigma \nabla V \quad (2.1)$$

$$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad (2.2)$$

เมื่อ σ, κ คือสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนตามลำดับ ซึ่งสมการที่ 2.1 คือกฎของโอห์ม และสมการที่ 2.2 คือกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ ส่วนเครื่องหมายลบทางด้านขวามือของสมการเอกสารนี้เป็นเอกสารทศวรรษวิสาห์รับการเชิงงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญขาดให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งสองนั้น แสดงถึงทิศทางการไหลของประจุไฟฟ้าและความร้อน จะไหลจากจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าหรืออุณหภูมิสูง ไปยังจุดที่มีศักย์ไฟฟ้าหรืออุณหภูมิต่ำกว่าดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตารางสรุปกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ และกฎการนำไฟฟ้าของโอห์ม

พลาซซ์	แรง	สมการ	ค่าคงที่	หน่วยของพลาซซ์	ชื่อ
พลังงานความร้อน	เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ	$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T$	κ = ค่าสภาพนำความร้อน $[W / (m \cdot K)]$	$\left[\frac{W}{m^2} \right]$	กฎการนำความร้อนของฟูเรียร์
ประจุไฟฟ้า	เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้า	$\vec{J} = -\sigma \nabla V$	σ = ค่าสภาพนำไฟฟ้า $[(\Omega \cdot m)^{-1}]$	$\left[\frac{A}{m^2} \right]$	กฎของโอห์ม

2.1.2 ผลกระทบของการคู่ควบกันระหว่างอุณหภูมิและศักย์ไฟฟ้า

เมื่อพิจารณาเงื่อนไขและข้อจำกัดของกฎของโอห์มและกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์พบว่า ในส่วนของกฎของโอห์มนั้น เป็นการมองว่าการไหลของประจุไฟฟ้าในตัวกลาง เกิดจากเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าเท่านั้น โดยที่ตัวกลางจะต้องมีอุณหภูมิตั้งที่

$$\vec{J} = -\sigma \nabla V \quad \text{เมื่อ } T = \text{คงที่} \quad (2.3)$$

เช่นเดียวกันกับกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ ก็มองว่าความร้อนที่ไหลในตัวกลางได้นั้น เป็นผลมาจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิในตัวกลางเท่านั้น โดยไม่มีกระแสไฟฟ้าไหล

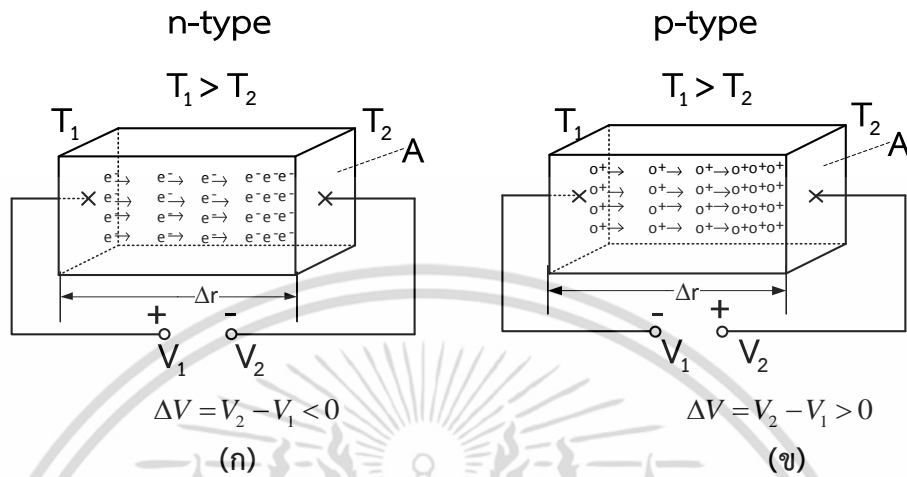
$$\vec{J}_Q = -\kappa \nabla T \quad \text{เมื่อ } J = 0 \quad (2.4)$$

แต่ทว่าในความเป็นจริงแล้ว เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ก็ส่งผลต่อการไหลของประจุในตัวกลาง ทำนองเดียวกันกับ เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าก็ส่งผลต่อการไหลของความร้อนในตัวกลางเช่นเดียวกัน ซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค(Seebeck effect) และปรากฏการณ์เพลเทียร์(Peltier effect) ตามลำดับ ซึ่งปรากฏการณ์ซีเบค เป็นปรากฏการณ์ที่ตัวกลางขนาดจำกัดตัวหนึ่ง ซึ่งมีพื้นที่หน้าตัด A และความยาว Δr เกิดผลต่างของอุณหภูมิระหว่างบริเวณปลายทั้งสองด้าน โดยกำหนดให้ที่จุดปลายด้านหนึ่งมีอุณหภูมิ T_1 ส่วนอีกด้านมีอุณหภูมิ T_2 ดังรูปที่ 2.1

ถ้าหากว่า $T_1 > T_2$ ผลต่างอุณหภูมิ $\Delta T = T_2 - T_1$ จะทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้า $\Delta V = V_2 - V_1$ พบว่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นสามารถเป็นได้ทั้งค่าบวกหรือลบขึ้นอยู่กับว่าตัวกลางนั้นมีพาหะข้างมากเป็น โฮล(Hole)หรืออิเล็กตรอน(Electron) ในกรณีที่ตัวกลางมีพาหะข้างมากคืออิเล็กตรอนเช่นพวกสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) เมื่อปลายด้านร้อน T_1 มีอุณหภูมิมากกว่า ปลายด้านเย็น T_2 ทำให้อิเล็กตรอนบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงมีพลังงานจลน์มากกว่าอีกด้านหนึ่ง อิเล็กตรอนจึงมีแนวโน้มที่จะไปกองรวมกันอยู่ที่ปลายอีกด้านที่เย็นกว่า จึงเกิดความต่างศักย์ $\Delta V = (V_2 - V_1) \rightarrow$ ลบ ดังรูปที่ 2.1ก เช่นเดียวกันกับกรณีที่ตัวกลางมีพาหะข้างมากคือโฮลเช่นพวกสารกึ่งตัวนำชนิดพี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(P-type semiconductor) เมื่อปลายด้านร้อน T_1 มีอุณหภูมิสูงกว่า ทำให้โฮลบริเวณดังกล่าวมีพลังงานจลน์มากกว่าจึงมีแนวโน้มที่ไปอยู่บริเวณปลายอีกด้านที่เย็นกว่า จึงเกิดความต่างศักย์ $\Delta V = V_2 - V_1 \rightarrow$ บวก ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ซีเบคของ (ก)สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและ(ข)สารกึ่งตัวนำชนิดพี

ซึ่งปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถเขียนสมการเพื่ออธิบายกรณีทั้งสองได้ดังนี้

$$\Delta V = -S\Delta T \tag{2.5}$$

เมื่อ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค มีหน่วยคือ V / K

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเป็นลบ เมื่อประจุพาหะข้างมากของตัวกลางนั้นคืออิเล็กตรอน $S \rightarrow -$
 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเป็นบวก เมื่อประจุพาหะข้างมากของตัวกลางนั้นคือโฮล $S \rightarrow +$
 ซึ่งสมการที่ 2.5 สามารถเขียนในรูปของเกรเดียนต์ได้ดังนี้

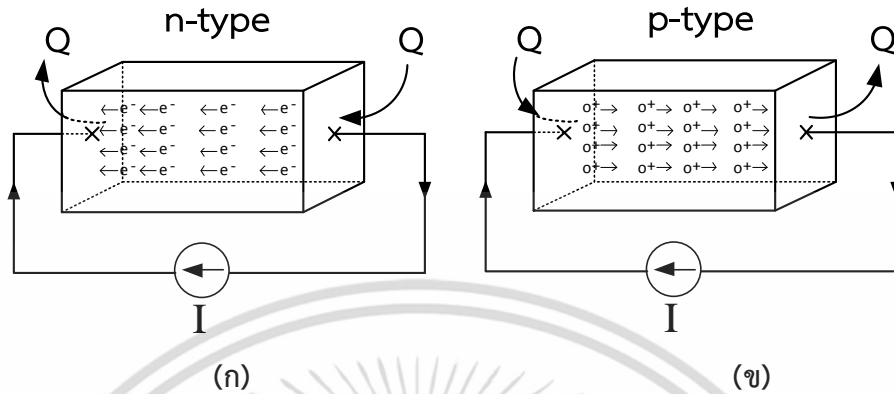
$$S = -\left. \frac{\nabla V}{\nabla T} \right|_{J=0} \tag{2.6}$$

ส่วนปรากฏการณ์แพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ที่ เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าให้ตัวกลางขนาดจำกัดตัวหนึ่ง กำหนดให้รอยต่อทั้งสองด้านและตัวกลางมีอุณหภูมิเท่ากัน จะพบว่าที่ปลายด้านหนึ่งของรอยต่อจะมีการดูดความร้อนจากสิ่งแวดล้อมไปปล่อยทิ้งที่ปลายอีกด้านของรอยต่อ

โดยทิศทางของฟลักซ์ความร้อนจะขึ้นอยู่กับสองปัจจัย

1. ขึ้นกับประจุพาหะของตัวกลางนั้นว่าเป็นโฮลหรืออิเล็กตรอน
2. ทิศทางของกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไป

ถ้าประจุพาหะของตัวกลางเป็นอิเล็กตรอน พลักซ์ของความร้อนจะมีทิศตรงข้ามกับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้าดังรูปที่ 2.2ก ในทางตรงข้ามถ้าประจุพาหะของตัวกลางเป็นโฮล พลักซ์ของความร้อนจะมีทิศทางเดียวกันกับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้าดังรูปที่ 2.2ข



รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ของ(ก)สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและ(ข)สารกึ่งตัวนำชนิดพี

สามารถเขียนสมการของปรากฏการณ์เพลเทียร์ได้เป็น

$$\vec{J}_Q = \Pi \vec{J} \Big|_{VT=0} \quad (2.7)$$

เมื่อ Π คือสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ มีหน่วยคือ V
จากความสัมพันธ์ของเคลวิน(Kelvin's relation) สามารถพิสูจน์ได้ว่า[6]

$$\Pi = ST \quad (2.8)$$

กล่าวโดยสรุป กฎของโอห์มและกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์เป็นปรากฏการณ์ทางตรง ที่แรงอันเนื่องมาจาก เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้า ส่งผลกระทบทางตรงต่อพลักซ์ของกระแสไฟฟ้า และเกรเดียนต์ของอุณหภูมิส่งผลกระทบทางตรงต่อพลักซ์ของความร้อน ทว่าปรากฏการณ์ซีเบคและปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ที่เป็นสะพานที่เชื่อมโยงปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าทางปรากฏการณ์ทางความร้อนไว้ด้วยกัน

ตารางที่ 2.2 ตารางสรุปปรากฏการณ์ต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการนำไฟฟ้าและความร้อน

ชื่อ	สมการปรากฏการณ์	แรง	เงื่อนไข	สัมประสิทธิ์
กฎการนำความร้อนของฟูเรียร์	$\vec{J}_Q = \kappa(-\vec{\nabla}T)$	$-\vec{\nabla}T$	$\vec{J} = 0$	κ [W / (m · K)]
กฎของโอห์ม	$\vec{J} = \sigma(-\vec{\nabla}V)$	$-\vec{\nabla}V$	$\vec{\nabla}T = 0$	σ [(Ω · m) ⁻¹]
ปรากฏการณ์ซีเบค	$\vec{\nabla}V = S(-\vec{\nabla}T)$	$-\vec{\nabla}T$	$\vec{J} = 0$	S [V / K]
ปรากฏการณ์เพลเทียร์	$\vec{J}_Q = \Pi \vec{J}$	$-\vec{\nabla}V$	$\vec{\nabla}T = 0$	Π [W / A]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 สมการปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ในรูปทั่วไป

เมื่อรวมผลกระทบที่เกิดจากผลของเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้ากับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ที่ต่างก็เป็นแรงที่ซึ่งก่อให้เกิดฟลักซ์ของกระแสไฟฟ้าและฟลักซ์ของความร้อน สามารถถูกเขียนให้อยู่ใน รูปแบบ การตอบสนองเชิงเส้น(Linear response theory)ได้เป็น

$$\begin{bmatrix} \bar{J} \\ \bar{J}_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\bar{\nabla}V \\ -\bar{\nabla}T \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

เมื่อ L_{11} , L_{12} , L_{21} , L_{22} เป็นสัมประสิทธิ์การตอบสนองเชิงเส้น

ขั้นแรก พิจารณาเงื่อนไขขงอุณหภูมิต่ำ ซึ่งเป็นกรณีที่เกิดฟลักซ์ของกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากผลของเกรเดียนต์ ของศักย์ไฟฟ้า โดยที่อุณหภูมิของตัวกลางมีค่าคงที่ $\bar{\nabla}T \rightarrow 0$ จะได้ว่า

$$\bar{J} = L_{11}(-\bar{\nabla}V) \quad (2.10)$$

เมื่อนำสมการที่ 2.10 มาเปรียบเทียบกับสมการที่ 2.3 จะได้ว่า

$$L_{11} = \sigma \quad (2.11)$$

ขั้นที่สอง พิจารณาเงื่อนไขจากปรากฏการณ์ซีเบค ซึ่งเป็นกรณีที่เกรเดียนต์ของอุณหภูมิทำให้เกิดเกรเดียนต์ ของศักย์ไฟฟ้า โดยที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลในตัวกลางนั้น $J \rightarrow 0$ จะได้ว่า

$$0 = L_{11}(-\bar{\nabla}V) + L_{12}(-\bar{\nabla}T)$$

$$L_{12} = L_{11} \left(-\frac{\bar{\nabla}V}{\bar{\nabla}T} \right) \quad (2.12)$$

พิจารณา $-\bar{\nabla}V / \bar{\nabla}T$ ในสมการที่ 2.6 และ L_{11} ในสมการที่ 2.11 จะได้ว่า

$$L_{12} = \sigma S \quad (2.13)$$

ขั้นที่สาม พิจารณาเงื่อนไขปรากฏการณ์ของแพลเทียร์ ซึ่งเป็นกรณีที่กระแสไฟฟ้าทำให้เกิดฟลักซ์ของ ความร้อน โดยที่อุณหภูมิของตัวกลางคงที่ $\bar{\nabla}T \rightarrow 0$ จะได้ว่า $L_{21} = \sigma \left(\frac{\bar{J}_Q}{\bar{J}} \right)$

พิจารณา \bar{J}_Q / \bar{J} ในสมการที่ 2.7 และความสัมพันธ์ของเคลวิน ในสมการที่ 2.8 จะได้ว่า

$$L_{21} = \sigma ST \quad (2.14)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สุดท้าย พิจารณาเงื่อนไขกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ ซึ่งเป็นกรณีที่เกิดฟลักซ์ของความร้อน ที่เกิดจากผลของเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ

$$\bar{J}_Q = L_{21}(-\bar{\nabla}V) + L_{22}(-\bar{\nabla}T) \quad (2.15)$$

ถ้าหากไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลในตัวกลางจะเข้าเงื่อนไขในสมการ 2.12 จะได้ว่า

$$-\bar{\nabla}V = \frac{L_{12}}{L_{11}} \bar{\nabla}T \quad (2.16)$$

เมื่อนำสมการที่ 2.16 ไปแทนในสมการที่ 2.15 จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \bar{J}_Q &= L_{21} \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} \bar{\nabla}T \right) + L_{22}(-\bar{\nabla}T) \\ \bar{J}_Q &= \left(L_{21} \frac{L_{12}}{L_{11}} - L_{22} \right) \bar{\nabla}T \end{aligned} \quad (2.17)$$

เทียบสมการที่ 2.17 เข้ากับกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ ในสมการที่ 2.4 จะได้

$$\begin{aligned} \kappa(-\bar{\nabla}T) &= \left(L_{21} \frac{L_{12}}{L_{11}} - L_{22} \right) \bar{\nabla}T \\ L_{22} &= \left(L_{21} \left(\frac{L_{12}}{L_{11}} \right) + \kappa \right) \\ L_{22} &= (\sigma S^2 T + \kappa) \end{aligned} \quad (2.18)$$

เมื่อพิจารณาความหมายเชิงกายภาพของสมการที่ 2.18 กำหนดให้

$$\kappa_{sc} = (\sigma S^2 T + \kappa) \quad (2.19)$$

ซึ่งเป็นการมองว่า κ_{sc} คือค่าสภาพนำความร้อนกรณีที่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในตัวกลาง ($\bar{J} > 0$)

และ κ คือสภาพนำความร้อนที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวกลาง ($\bar{J} = 0$)

ดังนั้นเมื่อรู้ค่าสัมประสิทธิ์การตอบสนองเชิงเส้นทั้งหมด สามารถเขียนสมการเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในรูปทั่วไปได้ดังนี้

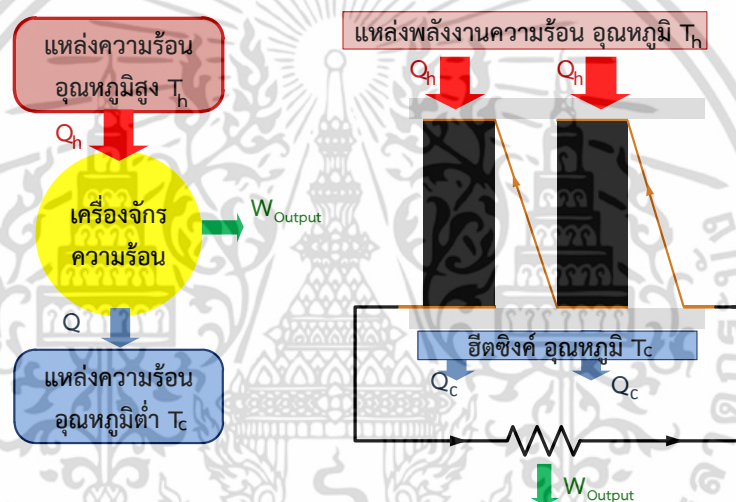
$$\begin{bmatrix} \bar{J} \\ \bar{J}_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma & \sigma S \\ \sigma S T & \kappa_{sc} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\bar{\nabla}V \\ -\bar{\nabla}T \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพราะฉะนั้น สมการที่ 2.20 ถือเป็นชุดสมการเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งได้แสดงให้เห็นว่าความต่างศักย์ไฟฟ้าสามารถทำให้เกิดกระแสความร้อน และในทางกลับกันความร้อนที่เกิดขึ้นในรูปแบบต่างอุณหภูมิสามารถผันไปเป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง ซึ่งถือเป็นการรวมปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าและความร้อนเข้าด้วยกัน

2.1.4 ฟิกเกอร์ออฟเมอริท(Figure of merit)

จากหัวข้อ 2.13 แสดงให้เห็นมาแล้วว่า กระแสความร้อนและกระแสไฟฟ้าสามารถผันกลับไป-กลับมาระหว่างกันได้ ดังนั้นจึงสามารถอาศัยหลักการดังกล่าว มาประยุกต์เป็นเครื่องจักรความร้อนที่ทำงานภายใต้ผลต่างอุณหภูมิ คือแหล่งอุณหภูมิสูง (T_h) และแหล่งอุณหภูมิต่ำ (T_c) โดยการดึงเอาความร้อนจากแหล่งความร้อนอุณหภูมิสูง ผันไปเป็นพลังงานไฟฟ้าบางส่วน และคายความร้อนออกที่แหล่งอุณหภูมิต่ำไปบางส่วน ดังรูปที่ 2.3[6]



รูปที่ 2.3. การทำงานของเครื่องจักรความร้อน และเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกส์

เครื่องจักรความร้อนดังกล่าวจะทำจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ทำหน้าที่ผันความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ด้วยวัสดุประสงค์ดังกล่าว จึงเรียกเครื่องจักรความร้อนที่ใช้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ว่า เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกส์

การผันพลังค์ของกระแสไฟฟ้าออกมาให้ได้ในปริมาณมาก จะต้องการพลังค์ความร้อนเป็นจำนวนมากให้ไหลเข้าสู่วัสดุ เพื่อบรรลู่วัตถุประสงค์ดังกล่าว จึงต้องการวัสดุที่มีค่าสภาพนำความร้อนมาก แต่ทว่า หากค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุมีค่ามาก จะนำไปสู่ผลต่างอุณหภูมิต่ำ ทำให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ออกมามีค่าน้อยตามไปด้วย ผลที่ตามมาคือกำลังไฟฟ้าที่ได้จะมีค่าน้อย เรียกเงื่อนไขดังกล่าวว่า เงื่อนไขลัดวงจร(Short circuit)

ในทางกลับกัน เพื่อให้เกิดค่าความต่างศักย์ไฟฟ้ามาก จะต้องอาศัยผลต่างอุณหภูมิที่มีค่ามาก การบรรลู่วัตถุประสงค์ดังกล่าว วัสดุจะต้องมีค่าสภาพนำความร้อนต่ำ แต่ทว่าหากค่าสภาพนำความร้อนน้อย จะทำให้มีปริมาณของพลังค์ความร้อนเข้ามาสู่วัสดุน้อย ดังนั้นพลังค์กระแสไฟฟ้าที่ผันได้จะมีค่าน้อย นั่นคือกำลังไฟฟ้าที่ได้ก็จะมีค่าน้อยอีกเช่นกัน เรียกเงื่อนไขดังกล่าวว่า เงื่อนไขวงจรเปิด

(Open circuit)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อขัดแย้งดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดย จะต้องพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนกรณีที่มีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านวัสดุ κ_{sc} ดังที่ได้กล่าวถึงไว้ในสมการที่ 2.19

$$\kappa_{sc} = (\sigma S^2 T + \kappa) \quad (2.21)$$

ซึ่งค่า κ_{sc} ในสมการที่ 2.21 สอดคล้องกับค่าสภาพนำความร้อนในเงื่อนไขลัดวงจร และในทำนองเดียวกัน κ คือ ค่าสภาพนำความร้อน ในกรณีที่ไม่มีกระแสไฟฟ้าไหล ซึ่งสอดคล้องกับกรณีเงื่อนไขวงจรเปิด

ดังนั้นค่าของอัตราส่วน $\frac{\kappa_{sc}}{\kappa}$ สามารถบอกประสิทธิภาพการผันความร้อนไปเป็นกำลังไฟฟ้าได้ จะได้ว่า

$$\frac{\kappa_{sc}}{\kappa} = \left[\frac{\sigma S^2 T}{\kappa} + 1 \right] \quad (2.22)$$

เรียกเทอม $\frac{\sigma S^2 T}{\kappa}$ ว่าเป็น ฟิกเกอร์ออฟเมอริท(Figure of merit) ZT

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T \quad (2.23)$$

ซึ่งค่า ZT นี้ คือค่าที่แสดงถึงประสิทธิภาพในการผันความร้อนไปเป็นกำลังไฟฟ้า ดังนั้นในการเลือกวัสดุที่นำมาใช้ในเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกส์ จะต้องเลือกวัสดุที่มีค่า ZT สูงๆ

2.2 ค่าสภาพนำความร้อน

2.2.1 พื้นฐานการนำความร้อน

ค่าสภาพนำความร้อน κ คือค่าคุณสมบัติของวัสดุ ที่เป็นตัวชี้วัดความสามารถในการนำความร้อน(Heat conduction)ของวัสดุ ถ้าวัสดุมีค่า κ สูงวัสดุนั้นจะสามารถส่งผ่านความร้อนได้ดี ในทางตรงกันข้ามถ้าวัสดุนั้นมีค่า κ น้อย วัสดุนั้นจะมีลักษณะที่เป็นฉนวนความร้อน(Thermal insulator) ซึ่งการนำความร้อนในของแข็งจะเป็นไปตามกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์[7][8]

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (2.24)$$

ซึ่งรูปแบบการส่งผ่านความร้อนในวัสดุตามกฎของฟูเรียร์นั้น เมื่อมองลึกลงไป ด้วยมุมมองของทฤษฎีจลน์(Kinetic theory)พลังงานงานความร้อนจะถูกส่งผ่านของแข็งด้วยอนุภาคพาหะนำความร้อนคือ อิเล็กตรอน-โฮล และคลื่นที่เกิดจากการสั่นของโครงสร้างผลึกหรือที่เรียกกันว่าโฟนอน

ดังนั้น ผลรวมของสภาพนำความร้อนจะเขียนอยู่ในรูปผลบวกของสภาพนำความร้อนจากโฟนอน และสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (2.25)$$

โดยรูปแบบการส่งผ่านความร้อนจากปลายด้านหนึ่งไปสู่อีกด้าน จะอาศัยพาหะนำความร้อนที่มีการเคลื่อนที่และมีการชนกันเกิดขึ้นบ่อยครั้งภายในวัสดุ และการชนนั้นก็มีการโอนถ่ายพลังงานระหว่างอนุภาคด้วย จึงอาศัยแนวคิดของระยะทางที่พาหะนำความร้อนเคลื่อนที่โดยปราศจากการชนที่เรียกว่า ระยะทางอิสระ (Mean free path, l) ดังนั้นค่าสภาพนำความร้อนในมุมมองจากทฤษฎีจลน์ จะได้

$$\kappa = \frac{1}{3} C_e v_e l_e + \frac{1}{3} C_l v_l l_l \quad (2.26)$$

โดยที่ C_e, C_l คือความจุความร้อนต่อปริมาตรของวัสดุโดยอิเล็กตรอนและโฟนอน, v_e, v_l คือความเร็วเฉลี่ยของพาหะอิเล็กตรอนและโฟนอน, l_e, l_l คือระยะทางอิสระเฉลี่ยของอิเล็กตรอนและโฟนอนตามลำดับ

2.2.2 ความจุความร้อน

2.2.2.1 ความจุความร้อนของโฟนอน

ความจุความร้อนต่อปริมาตรของวัสดุโดยโฟนอน C_l นั้น นิยามว่าเป็นปริมาณความร้อนที่ให้กับโฟนอนแล้วทำให้วัสดุนั้นมีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 องศา ดังสมการ[7]

$$C_l = \frac{1}{V} \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (2.27)$$

ปริมาณความร้อนสุทธิ Q ที่ให้แก่โฟนอนนั้น สามารถเขียนให้อยู่ในรูปแบบผลรวมโฟนอนทุกความถี่ของการสั่นของโฟนอนไปจนถึงความถี่สูงสุดที่เรียกว่า ความถี่เดอบาย ω_D (debye frequency)

$$Q = 3 \sum_{\omega=0}^{\omega_D} N_0(\omega) h \omega \quad (2.28)$$

ผลรวมสามารถแทนที่ด้วยอินทิกรัล $\sum_{\omega=0}^{\omega_D} \rightarrow \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega$ โดยที่ $D(\omega)$ คือความหนาแน่นของสถานะโฟนอนที่มีความถี่ ω ซึ่งอาศัยแนวคิดของเดอบาย (Debye) ว่าโฟนอนที่เกี่ยวข้องกับการนำความร้อนนั้น จะอยู่ในอะคูสติกรานซ์และกระจายของโฟนอนมีความสัมพันธ์ในลักษณะ $\omega(k) = v_s k$ จะได้ว่า

$$D(\omega) d\omega = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v^3} V d\omega \quad (2.29)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โฟนอนจะมีฟังก์ชันการกระจาย N_0 (phonon distribution function) ที่ซึ่งแสดงจำนวนโฟนอนที่มีความถี่ ω เป็นไปตามสถิติของโบส-ไอสไตน์ (Bose-Einstein statistics) จะได้

$$N_0(\omega) = \frac{1}{e^{(\hbar\omega/k_B T)} - 1} \quad (2.30)$$

เมื่อนำ 2.29 และ 2.30 แทนเข้าไปที่ 2.28 จะสามารถคำนวณพลังงานความร้อนที่ให้แก่โฟนอนในรูปของอินทิกรัลได้เป็น

$$Q = \frac{3V}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \quad (2.31)$$

จะได้ความจุความร้อนต่อปริมาตรของโดยโฟนอนเป็น

$$C_V = \frac{1}{V} \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} d\omega \right) \quad (2.32)$$

กำหนดให้ $x = \hbar\omega / k_B T$ และ $x_D = \hbar\omega_D / k_B T$ แล้วจัดรูป 2.32 จะได้

$$C_V(T) = \frac{3k_B}{2\pi^2 v^3} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.33)$$

ดังนั้นจะได้สมการที่ 2.33 เป็น แบบจำลองของค่าความจุความร้อนต่อปริมาตรของวัสดุโดยโฟนอนที่อุณหภูมิใดๆ ของเดอบาย ในรูปทั่วไป ซึ่งกรณีที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเดอบาย ค่าความจุความร้อนตามแบบจำลองของเดอบาย 2.33 สามารถประมาณค่าได้เป็น

$$C_V(T) \approx \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad (2.34)$$

โดยที่ θ_D คืออุณหภูมิเดอบาย (Debye temperature) ซึ่งสัมพันธ์กับความถี่เดอบาย $\theta_D = \hbar\omega_D / k_B$ และ N คือจำนวนอะตอมต่อปริมาตร

ในกรณีที่อุณหภูมิสูงกว่า อุณหภูมิเดอบายมากๆ ค่าความจุความร้อนของโฟนอนตามแบบจำลองของเดอบาย 2.33 จะลู่เข้าสู่ค่าคงที่

$$C_V(T) \rightarrow 3Nk \quad (2.35)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2.2 ความจุความร้อนของอิเล็กตรอน

ความจุความร้อนวัสดุโดยอิเล็กตรอน C_e นั้น นิยามว่าเป็นปริมาณความร้อนที่ให้กับอิเล็กตรอนแล้วทำให้วัสดุนั้นมีอุณหภูมิสูงขึ้น 1 องศา ดังสมการ

$$C_e = \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (2.36)$$

โดยที่ปริมาณความร้อนที่อิเล็กตรอนได้รับนั้นสามารถเขียนได้ในรูป

$$Q = \int_0^{\infty} (E - E_F) D(E) f_0(E) dE \quad (2.37)$$

ดังนั้นจะพบว่าเทอมของฟังก์ชันการกระจายของเฟอร์มิ ดิเรก $f_0(E)$ เป็นฟังก์ชันเดียวที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ดังนั้นจะได้ว่า

$$C_e = \int_0^{\infty} (E - E_F) D(E) \frac{\partial}{\partial T} f_0(E) dE \quad (2.38)$$

โดยที่ค่า $\frac{\partial}{\partial T} f_0(E) = \frac{E - E_F}{kT^2} \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{(e^{(E-E_F)/kT} + 1)^2}$ เมื่อพิจารณาค่าของ $\frac{\partial}{\partial T} f_0(E)$ จะพบว่าจะมีค่าสำคัญอยู่ในช่วงประมาณ $E \approx E_F$ ที่มีความกว้างของช่วงพลังงานประมาณ $2kT - 3kT$ เท่านั้น จึงประมาณให้ความหนาแน่นของสถานะอิเล็กตรอน $D(E) \approx D(E_F)$ และให้ $x = \frac{E - E_F}{kT}$ จะประมาณสมการที่ 2.38 ได้เป็น

$$C_e = k^2 T D(E_F) \int_{-E_F/kT}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (2.39)$$

เมื่อ ความหนาแน่นของสถานะของอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานเฟอร์มิ E_F คือ $D(E_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_F}$ จะได้

$$C_e = \frac{3}{2} \frac{nk^2T}{E_F} \int_{-E_F/kT}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \quad (2.40)$$

ถ้าที่อุณหภูมิต่ำๆ สามารถประมาณค่าความจุความร้อนของอิเล็กตรอนได้เป็น

$$C_e \approx \frac{\pi^2}{2} \frac{nk^2T}{E_F} \quad (2.41)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 สภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน

อิเล็กตรอนนั้นนอกจากจะเป็นพาหะนำไฟฟ้าแล้วตัวมันเองยังสามารถเป็นพาหะนำความร้อนได้ด้วย ซึ่งสภาพนำความร้อนของอิเล็กตรอนนั้นจะเกี่ยวข้องกับสภาพนำไฟฟ้าด้วยเช่นกัน จากสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน คือ

$$\kappa_e = \frac{1}{3} C_e v l \quad (2.42)$$

ส่วนสภาพนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอนสามารถพิจารณาได้จาก

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} = ne \vec{v} \quad (2.43)$$

โดยพิจารณาให้ความเร็วของอิเล็กตรอนนั้นเกิดจากแรงจากสนามไฟฟ้าเร่งให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร็ว v ดังนั้นจะได้ว่า

$$\sigma = ne \frac{\vec{v}}{E} = ne \frac{eE\tau}{E} = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.44)$$

โดยที่ τ คือเวลาอิสระเฉลี่ยที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ (Electron mean free path) ดังนั้นอัตราส่วนของสภาพนำความร้อนต่อสภาพนำไฟฟ้าจะเป็น

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{1}{3} \frac{C_e v l}{ne^2\tau/m} \quad (2.45)$$

เมื่อแทนค่าความจุความร้อน C_e ใน 2.41 ลงไปใน 2.45 และประมาณให้ $E_F = \frac{1}{2} m v_F^2$, $v \approx v_F$ จะ

ได้ว่า อัตราส่วนของสภาพนำความร้อนต่อสภาพนำไฟฟ้าเป็น

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \quad (2.46)$$

นำไปสู่ กฎของไวต์เดอร์แมน-แฟรงค์ (Wiedemann-Franz's Law)

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (2.47)$$

โดยที่ $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2$ ซึ่ง L_0 เรียกว่าเลขลอเรนซ์ (Lorentz number)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งเป็นค่าคงที่ ที่แสดงอัตราส่วนระหว่าง สภาพนำความร้อนด้วยอิเล็กตรอนกับผลคูณระหว่างสภาพนำไฟฟ้ากับอุณหภูมิ ดังที่แสดงในสมการที่ 2.47 ซึ่งมีค่า $2.4453 \times 10^{-8} \text{ W} - \Omega / \text{K}^2$

กฎของไวต์เดอร์แมน-ฟรังก์ ทำให้ได้ข้อสรุปว่าสภาพนำความร้อนโดยพาหะอิเล็กตรอนนั้นจะสัมพันธ์โดยตรงกับค่าสภาพนำไฟฟ้าและอุณหภูมิ เมื่อเทียบกับผลการทดลองวัดเลขลอเรนซ์กับโลหะชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 273 K และที่ 373 K พบว่าได้ค่าดังที่สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 2.3[7] โดยผลการทดลองสอดคล้องกันกับสมการที่ 2.47

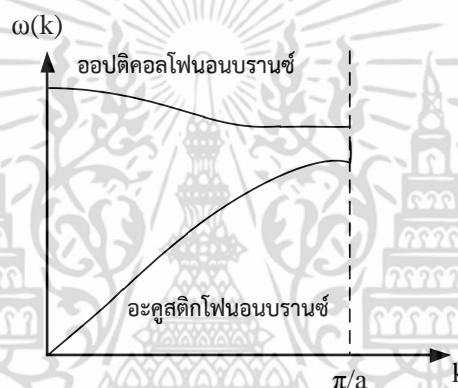
ตารางที่ 2.3 แสดงเลขลอเรนซ์ของโลหะต่างๆที่มาจากการทดลอง[7]

โลหะ	เลขลอเรนซ์ $L \times 10^8 \text{ W} - \Omega / \text{K}^2$	
	อุณหภูมิ (K)	
	273	373
Ag	2.31	2.37
Au	2.35	2.40
Cd	2.42	2.43
Cu	2.23	2.33
Mo	2.61	2.79
Pb	2.47	2.56
Pt	2.51	2.60
Zn	2.31	2.33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

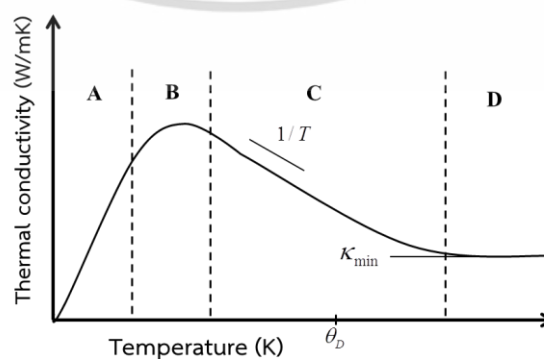
2.2.4 สภาพนำความร้อนจากการสั่นของโครงผลึก(Lattice thermal conductivity)

การสั่นของโครงผลึก(Lattice) เป็นกลไกหนึ่งของการส่งผ่านพลังงานความร้อน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเป็นกลไกการนำความร้อนหลักของวัสดุประเภทฉนวน, สารกึ่งตัวนำ รวมไปถึงโลหะผสมบางชนิด(Alloy) เมื่ออะตอมในของแข็งมีการสั่นไปมาจากตำแหน่งสมดุล การสั่นของอะตอมเหล่านั้นจะส่งผลกระทบต่ออะตอมข้างเคียงในลักษณะที่เป็นคลื่น ดังนั้นอนุภาคควอนตัมของการสั่นของอะตอมในโครงผลึกจะถูกเรียกว่าโฟนอน (Phonon) เมื่อเกิดเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ พลังงานความร้อนจะถูกส่งผ่านกลุ่มคลื่นที่เกิดจากการสั่นของโครงผลึกที่เรียกว่าโฟนอน ซึ่งการกระจายของโฟนอน (Dispersion relation) ที่เป็นค่าความสัมพันธ์ระหว่าง ความถี่เชิงมุมของโฟนอน ω กับเวกเตอร์คลื่นของโฟนอน k ซึ่งจะมีค่าซ้ำๆกันคาบ คาบละ π/a โดยที่ a คือค่าคงที่ของโครงผลึก การกระจายของโฟนอนในของแข็งทั่วไปจะมีลักษณะประกอบด้วยสองบรานช์ คือ อะคูสติกบรานช์(Acoustic branches)และออปติคอลบรานช์(Optical branches) ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 กราฟการกระจายของโฟนอนในของแข็ง

โดยปกติแล้วการนำความร้อนจะอาศัยโฟนอนในโหมดอะคูสติกมากกว่าโฟนอนในโหมดออปติคอล อันเนื่องมาจาก ความเร็วกลุ่มของโฟนอน(Phonon group velocity) $d\omega/dk$ ในโหมดอะคูสติกจะมีค่าสูงกว่าโฟนอนในโหมดออปติก ซึ่งโดยทั่วไปแล้วลักษณะของค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุประเภทอโลหะ(non-metallic)ตามอุณหภูมิจะมีลักษณะดังรูปที่ 2.5 [9][10]ซึ่งลักษณะการขึ้นกับอุณหภูมิดังกล่าวสามารถอธิบายได้จากการพิจารณาว่าการนำความร้อนเกิดจากการนำพาโดยอนุภาคโฟนอน



รูปที่ 2.5 ลักษณะการขึ้นกับอุณหภูมิของค่าสภาพนำความร้อนโดยทั่วไปของวัสดุประเภทอโลหะ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยสามารถที่จะแบ่งช่วงอุณหภูมิสำหรับการพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนออกเป็น 4 ช่วงย่อย คือ ช่วง A B C และ D ตามรูปที่ 2.5 ซึ่งเกณฑ์การแบ่งช่วงพิจารณานั้น จะใช้อุณหภูมิเดบาย θ_D เป็นเกณฑ์ โดยอุณหภูมิเดบายของสารตัวอย่างสามารถประมาณได้จากอัตราเร็วเสียงในสารตัวอย่างและปริมาตรในหน่วยเซลล์ ดังสมการ

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(\frac{V}{6\pi^2} \right)^{1/3} v \quad (2.48)$$

ช่วงเริ่มต้นที่อุณหภูมิต่ำ หรือช่วง A ดังรูปที่ 2.5 นั้นถูกนิยามว่าเป็นช่วงอุณหภูมิที่ $T \ll \theta_D$ พลังงานความร้อนที่ใช้กระตุ้นที่ทำให้เกิดจำนวนโฟนอนมีค่าไม่สูงนัก ซึ่งเป็นไปตามสถิติของสถิติของโบส-ไอสไตน์ (Bose-Einstein statistics) ดังสมการ $N_0 = (e^{(\hbar\omega_k/k_B T)} - 1)^{-1}$ ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวนั้น หากอุณหภูมิสูงขึ้นก็สามารถกระตุ้นทำให้เกิดโฟนอนได้มากขึ้น เป็นผลให้สามารถนำความร้อนได้ดีขึ้น ซึ่งช่วงดังกล่าวนี้จำนวนโฟนอนยังมีไม่มากนัก จึงละทิ้งการพิจารณาผลจากการชนกันระหว่างโฟนอนกับโฟนอนด้วยกันเองได้เพราะถือว่าน้อยมาก จึงทำให้ค่าสภาพนำความร้อนนั้นจะแปรผันตาม T^3 จนไปถึงค่าสูงสุด ซึ่งสอดคล้องกับค่าความจุความร้อนที่อุณหภูมิตำานั้นแปรผันตาม T^3 เช่นเดียวกัน

หลังจากที่ค่าสภาพนำความร้อนขึ้นไปสูงจุดสูงสุดแล้ว หลังจากนั้น ในช่วง C เป็นช่วงที่สภาพนำความร้อนลดลงตามอุณหภูมิ เนื่องจาก จำนวนโฟนอนที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิทำให้เกิดการกระเจิงโฟนอนเพิ่มขึ้น โดยการชนกันระหว่างโฟนอนกับโฟนอนด้วยกัน เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้ระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอน (Phonon mean free path) ลดลงตามอุณหภูมิ ซึ่งค่าสภาพนำความร้อนในช่วงอุณหภูมินี้ จะอ่อนไหวต่อกลไกการกระเจิงของโฟนอน ซึ่งมีบทบาทสำคัญต่อค่าสภาพนำความร้อน เหล่านี้คือสาเหตุที่ทำให้สภาพนำความร้อนเป็นไปตาม $\kappa \sim T^{-1}$

ส่วนของช่วง B นั้นคาบเกี่ยวรอยต่อกับระหว่างช่วง A และ C เป็นช่วงที่สภาพนำความร้อนไปถึงจุดสูงที่สุด ซึ่งเป็นจุดที่ผลจากการชนกันระหว่างโฟนอนกับโฟนอนด้วยกัน หรือการชนกันระหว่างโฟนอนกับจุดบกพร่องต่างๆ เริ่มมีผลกระทบ เนื่องจากโฟนอนมีจำนวนมากพอถึงจุดที่การเพิ่มจำนวนโฟนอนไม่ได้เพิ่มการนำความร้อนแต่ไปเพิ่มการกระเจิงโฟนอนแทน

สุดท้ายในช่วง D ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิสูงนั้นถูกนิยามว่าเป็นช่วงอุณหภูมิที่ $T \gg \theta_D$ เป็นช่วงที่สภาพนำความร้อนมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ เนื่องจากเป็นจุดที่ระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอนลดลงไปถึงจุดต่ำที่สุดที่ขีดจำกัด คือลงถึงระดับระยะห่างระหว่างอะตอม ทำให้ระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอนไม่สามารถลดลงไปได้ต่ำกว่านี้ ประกอบกันกับช่วงอุณหภูมิสูง ที่ค่าความจุความร้อนลู่เข้าสู่ค่าคงที่เช่นเดียวกัน

แต่อย่างไรก็ตามผลของการกระเจิงโฟนอนจากขอบเกรน หรือจุดบกพร่องในโครงผลึกยังคงมีอยู่ และส่งผลต่อการนำความร้อนทุกช่วง เพราะว่าเป็นตัวแปรที่ไม่ได้ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งผลของการกระเจิงโฟนอนจากขอบเกรน หรือจุดบกพร่องในโครงผลึก ก็เป็นตัวแปรหนึ่งที่สามารถช่วยส่งเสริมให้สภาพนำความร้อนของสารลดลงไปสู่ค่าต่ำสุดของสภาพนำความร้อน κ_{\min} ได้ในอุณหภูมิต่ำน้อยลง

ในส่วนของการอธิบายค่าสภาพนำความร้อนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในรูปทั่วไปสามารถทำได้ โดยเริ่มต้นจากการ พิจารณาฟังก์ชันของความถี่ที่ถูกพาโดยโฟนอน โดยการรวมโฟนอนทุกโหมด k ที่ถูกกระตุ้นออกจากสมดุลพร้อมจะนำความร้อนเข้าไว้ด้วยกันจะได้

$$\bar{J}_Q = \sum_k (N_k - N_0) \hbar \omega \bar{v}_g \quad (2.49)$$

เมื่อพิจารณาฟังก์ชันการกระจายของโฟนอน N_k (phonon distribution function) ที่ซึ่งแสดงจำนวนโฟนอน ที่มีเวกเตอร์คลื่น k ถ้าเป็นกรณีอยู่ในสมดุลสามารถเขียน N_0 โดยใช้สถิติของโบส-ไอสไตน์ (Bose-Einstein statistics) จะได้ว่า

$$N_0 = \frac{1}{e^{(\hbar \omega_k / k_B T)} - 1} \quad (2.50)$$

แต่ถ้าเป็นกรณีที่โฟนอนถูกรบกวนจากสมดุล โดยเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ∇T และอยู่ภายใต้สภาวะคงที่ จะเขียนสมการของโบลต์ซมันน์เพื่อหาฟังก์ชันการกระจายของโฟนอนจะได้

$$\frac{N_k - N_0}{\tau_k} = -(\bar{v}_g \cdot \nabla T) \frac{\partial N_0}{\partial T} \quad (2.51)$$

นำสมการที่ 2.51 แทนใน 2.49 จะได้

$$\bar{J}_Q = -\sum_k \tau_k \hbar \omega |\bar{v}_g|^2 \frac{\partial N_0}{\partial T} \nabla T \quad (2.52)$$

จากสมการที่ 2.52 เมื่อเปรียบเทียบกับกฎการนำความร้อนของฟูเรียร์ $\bar{J}_Q = -\kappa \nabla T$ จะเห็นได้ว่า

$$\kappa_l = \sum_k \tau_k \hbar \omega |\bar{v}_g|^2 \frac{\partial N_0}{\partial T} \quad (2.53)$$

ผลรวม(Summation)ในสมการที่ 2.53 สามารถแทนที่ด้วยอินทิกรัล $\sum_k \rightarrow \int D_l(k) dk$ โดยที่ $D_l(k)$ คือความหนาแน่นของสถานะโฟนอน ณ สถานะ k

$$D_l(k) dk = \frac{k^2}{2\pi^2} dk \quad (2.54)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่อีกแง่หนึ่งความหนาแน่นสถานะที่เป็นฟังก์ชันของเวกเตอร์คลื่น สามารถแปลงให้เป็นความหนาแน่นของสถานะในฟังก์ชันของความถี่เชิงมุม ω โดยอาศัยแนวคิดของเดอบาย(Debye)ว่าโฟนอนที่เกี่ยวข้องกับการนำความร้อนนั้น จะอยู่ในอะคูสติกรานซ์และกระจายของโฟนอนมีความสัมพันธ์ในลักษณะ $\omega(k) = v_s k$ จะได้ว่า

$$D_l(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{2\pi^2 v^3} d\omega \quad (2.55)$$

จึงเขียนผลรวมในสมการที่ 2.53 ได้เป็น

$$\kappa_l = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_D} \hbar \omega^3 \tau_k(\omega) \frac{\partial N_0}{\partial T} d\omega \quad (2.56)$$

$$\kappa_L = \frac{1}{2\pi^2 v} \int_0^{\omega_D} \hbar \omega^3 \tau_k(\omega) \frac{\hbar \omega}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{[e^{\hbar \omega / k_B T} - 1]^2} d\omega \quad (2.57)$$

ถ้านิยามให้ $x = \hbar \omega / k_B T$ และให้ อุณหภูมิเดอบาย(Debye temperature) $\theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ ซึ่งสัมพันธ์กับความถี่สูงสุดของโฟนอน(Phonon cut off frequency, ω_D) จัดรูปสมการที่ 2.57 จะได้

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D / T} \tau_k(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.58)$$

สมการที่ 2.58 จึงเป็นแบบจำลองหลักที่ใช้อธิบายสภาพนำความร้อนโดยโฟนอน ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและเวลาอิสระเฉลี่ย ซึ่งแคลลาเวย์(Callaway)[11]ได้นำเสนอแบบจำลองดังกล่าวเอาไว้ สมการดังกล่าวก็ยังสอดคล้องกับรูปแบบดังในสมการที่ 2.33 โดยอาศัยหลักการประมาณค่าความจุความร้อนต่อปริมาตรของวัสดุของเดอบาย(Debye) ว่าคือ

$$C(x) = \frac{3k_B}{2\pi^2 v^3} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.59)$$

ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่ 2.26 ประกอบกันกับระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอน(Phonon mean free path) $l(x) = v \tau_k(x)$ จะสามารถเขียน สภาพนำความร้อนโดยโฟนอน เป็น

$$\kappa_l = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_D / T} C(x) v l(x) dx \quad (2.60)$$

โดยสมการดังกล่าวคือสภาพนำความร้อนโดยโฟนอน ที่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิและระยะทางอิสระเฉลี่ย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทั้งหมดนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าสมการที่อธิบายค่าสภาพนำความร้อนตามอุณหภูมิจึงสามารถใช้ได้ 2 รูปแบบคือสมการที่ 2.58 และ 2.60 ดังนี้

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_k(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.61)$$

หรือ

$$\kappa_l = \frac{1}{3} \int_0^{\theta_D/T} C(x) v l(x) dx \quad (2.62)$$

โดยถ้าใช้สมการที่ 2.61 มาอธิบายค่าสภาพนำความร้อน จะต้องใช้เวลาอิสระของโฟนอน(Phonon relaxation time)ซึ่งนิยามว่าเป็นเวลาที่โฟนอนสามารถเคลื่อนที่ได้โดยปราศจากการชน เป็นฐานในการคำนวณ ซึ่งจะอธิบายกล่าวถึงอีกครั้งในหัวข้อที่ 2.2.4.1 ทางอีกทางหนึ่ง แต่ถ้าหากใช้สมการที่ 2.62 มาอธิบายค่าสภาพนำความร้อน จะต้องใช้ระยะทางอิสระของโฟนอน(Phonon mean free path) เป็นฐานในการคำนวณ ซึ่งจะอธิบายกล่าวถึงอีกครั้งในหัวข้อที่ 2.2.4.2 ต่อไป

2.2.4.1 วิธีการหาค่าสภาพนำความร้อนจากเวลาอิสระของโฟนอน

ปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนอย่างมากก็คือกระบวนการกระเจิงของโฟนอน (Phonon scattering process) เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดสภาพต้านทานความร้อน ในกรณีที่ต้องการเพิ่มค่าสภาพนำความร้อนจะต้องมีการลดอัตราการกระเจิงของโฟนอนเพื่อให้โฟนอนสามารถพาความร้อนได้อย่างสะดวก ในทางกลับกันสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ต้องการสภาพนำความร้อนโดยโฟนอนน้อยๆ จึงจำเป็นต้องมีการเพิ่มอัตราการกระเจิงของโฟนอนให้มากขึ้น โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์ปรากฏการณ์การกระเจิงของโฟนอนจะใช้เวลาอิสระ(Relaxation time, τ) ซึ่งจะสามารถเขียนอยู่ในรูปผลรวมของอัตราการกระเจิงอันเนื่องมาจากกลไกต่างๆ 5 กลไกดังต่อไปนี้คือ

1. การกระเจิงระหว่างโฟนอน-โฟนอนแบบฮุมคลับ(Umklapp Phonon-phonon scattering, τ_U^{-1})
2. การกระเจิงจากขอบเกรน(Grain boundary scattering, τ_B^{-1})
3. การกระเจิงเนื่องจากจุดบกพร่อง (Point defect scattering, τ_D^{-1})
4. การกระเจิงเนื่องจากการผลของการสั่นพ้อง(Resonant effect, τ_R^{-1})
5. การกระเจิงระหว่างโฟนอน-อิเล็กตรอน(Electron-Phonon scattering, τ_e^{-1})

โดยสามารถเขียนผลรวมของเวลาอิสระจากกลไกต่างๆ ออกมาได้ดังนี้

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_e} \quad (2.63)$$

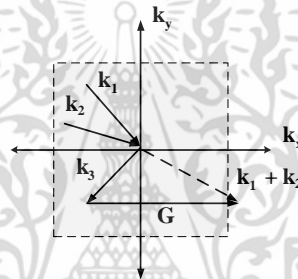
ซึ่งในแต่ละกลไกมีรายละเอียดดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. ในส่วนเวลาอิสระของโฟนอนจากการกระเจิงขอบเกรน τ_B นั้น จะไม่ขึ้นกับอุณหภูมิและความถี่ของโฟนอน แต่จะขึ้นกับขนาดของเกรนเฉลี่ย L และความเร็วของโฟนอน ซึ่งอาจประมาณได้ว่าจะเท่ากับความเร็วเสียง v ในตัวกลางนั้นๆ เขียนได้ดังสมการ[11]

$$\tau_B^{-1} = \frac{v}{L} \quad (2.64)$$

2. เวลาอิสระของโฟนอนจากการกระเจิงระหว่างโฟนอนด้วยกันเองแบบฮูมคลับ τ_U นั้นเกิดขึ้นจากการชนที่โฟนอนสองตัวที่มีโมเมนตัม $\hbar\vec{k}$ มากพอ มาชนกันแล้วเกิดโฟนอนตัวที่ 3 ออกมา โดยโฟนอนที่ถูกกระเจิงออกมาดังกล่าวจะมีค่า \vec{k} อยู่นอกบริวโลนโซนที่หนึ่ง(1st Brillouin zone) แต่ที่ว่า \vec{k} ใดๆที่เกิดจากการชนที่มีค่าเกินจากบริวโลนโซนที่หนึ่งจะถูกทำให้กลับไปอยู่ในโซนแรกด้วยเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ (reciprocal wave vector, \vec{G}) ดังเช่น $\hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 = \hbar\vec{k}_3 + \hbar\vec{G}$ ซึ่งการชนดังกล่าวอาจทำให้ \vec{k} ที่ถูกกระเจิงมีทิศทางส่วนที่ย้อนกลับทิศทางเดิมดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การกระเจิงของโฟนอนแบบฮูมคลับ (Umklapp)

ซึ่งจะส่งผลทำให้นำความร้อนได้น้อยลง ซึ่งอยู่ในรูปแบบ[11]

$$\tau_U^{-1} = A_u \omega^2 T \quad (2.65)$$

โดยที่ A_u เป็นค่าคงที่แสดงได้ดังนี้[12]

$$A_u = \left(\frac{V}{6\pi^2} \right)^{1/3} \frac{2k\gamma^2}{Mv^3} \quad (2.66)$$

โดยที่ \bar{M} คือมวลอะตอมเฉลี่ย และ γ คือ ค่าพารามิเตอร์ของ Gruneisen ซึ่งเป็นพารามิเตอร์ที่เกี่ยวข้องกับความไม่เป็นแอนฮาร์โมนิกส์(Anharmonicity) ในพันธะระหว่างอะตอมต่างๆในของสารประกอบ ซึ่งสารประกอบแต่ละตระกูลจะมีค่า γ แตกต่างกันไป ซึ่งอยู่ในรูปแบบดังนี้[13]

$$\gamma = \frac{3\beta BV_m}{C_v} \quad (2.67)$$

โดยที่ β คือ ค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงปริมาตร (Volume Thermal expansion coefficient), B คือค่าบัลก์โมดูลัส (Bulk modulus), V_m คือ ปริมาตรโมลลาร์ (Molar volume) และ C_v คือค่าความจุความร้อนจำเพาะต่อโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์(Anharmonicity) ในพันธะระหว่างอะตอมในโครงผลึกหมายถึง แรงแยัดเหนี่ยวยระหว่างพันธะที่ไม่เป็นไปตามกฎของฮุก(Hooke's law) คือค่าสปริงระหว่างพันธะ(Spring stiffness)จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามการกระจัดของการสั่นของอะตอม (กรณีการสั่นแบบฮาร์โมนิกส์ แรงแยัดเหนี่ยวยระหว่างพันธะจะเป็นไปตามกฎของฮุก ค่าคงที่สปริงระหว่างพันธะมีค่าคงที่ ไม่ขึ้นกับการกระจัดของการสั่นของอะตอม) ผลที่เกิดขึ้นตามมาคือเมื่อเกิดโฟนอนเคลื่อนผ่าน โฟนอนจะไปทำให้ค่าสปริงระหว่างพันธะเปลี่ยนแปลง ผลคือค่าคุณสมบัติด้านความยืดหยุ่นของตัวกลางเปลี่ยนแปลงไป ทำให้เมื่อโฟนอนอีกตัวที่เข้ามาบริเวณดังกล่าวจะคล้ายกับการเคลื่อนผ่านตัวกลางอีกตัว ทำให้โฟนอนมีโอกาสสะท้อนเกิดขึ้น[12]

3. เวลาอิสระของโฟนอนจากการกระเจิงเนื่องจากจุดบกพร่องในโครงผลึกจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ ω^4 ดังสมการ[14]

$$\tau_D^{-1} = A_d \omega^4 \quad (2.68)$$

โดย A_d นั้นจะเป็นค่าคงที่ ซึ่งได้แสดงไว้ดังนี้

$$A_d = \frac{\pi^2 V \theta_D \Gamma}{3 h v^2} \quad (2.69)$$

ซึ่งค่า Γ คือค่าที่แสดงถึงการกระเจิงโฟนอนจากจุดบกพร่องในโครงผลึก ซึ่งจุดบกพร่องที่เกิดขึ้นนั้น จะมาจากการนำอะตอมต่างชนิดเข้าไปแทนที่ในบางตำแหน่งของอะตอมเจ้าบ้านในโครงผลึก ซึ่งอะตอมต่างชนิดที่เข้าไปแทนที่อะตอมเจ้าบ้านนั้น จะมีมวล รัศมีไอออน และแรงแยัดเหนี่ยวยระหว่างอะตอม แตกต่างออกไปจากอะตอมเจ้าบ้าน ซึ่งปัจจัยเหล่านี้จะทำให้เกิดการกระเจิงของโฟนอน ซึ่งค่า Γ สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\Gamma = x(1-x) \left[\left(\frac{M_A - M_B}{xM_A + (1-x)M_B} \right)^2 + 2 \left(\left(\frac{G_A - G_B}{xG_A - (1-x)G_B} \right) - 6.4\gamma \left(\frac{r_A - r_B}{xr_A + (1-x)r_B} \right) \right)^2 \right] \quad (2.70)$$

โดย x กับ $(1-x)$ คือปริมาณสัดส่วนอะตอม A กับ B, M_A กับ M_B คือมวลอะตอม A กับ B, G_A กับ G_B คือ ค่าสปริงระหว่างพันธะ(Spring stiffness)ของอะตอม A กับ B, r_A กับ r_B คือ ค่ารัศมีอะตอม A กับ B และ γ คือค่าพารามิเตอร์ของ Gruneisen ซึ่ง B. Abeles [14] เสนอว่า ผลต่างค่าสปริงระหว่างพันธะ(Spring stiffness)ของอะตอม จะแปรผันกับค่าผลต่างของรัศมีอะตอม ซึ่งประมาณได้ว่า

$$\left(\frac{G_A - G_B}{xG_A - (1-x)G_B} \right) \approx -4 \left(\frac{r_A - r_B}{xr_A + (1-x)r_B} \right) \quad (2.71)$$

นำ 2.71 ไปแทนใน 2.70 แล้วจัดรูปจะได้ว่า

$$\Gamma = x(1-x) \left[\left(\frac{M_A - M_B}{xM_A + (1-x)M_B} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{r_A - r_B}{xr_A + (1-x)r_B} \right)^2 \right] \quad (2.72)$$

โดยที่ $\varepsilon = 2(-4 - 6.4\gamma)^2$ ซึ่งเกี่ยวข้องกับความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์ของสาร

4. เวลาอิสระเฉลี่ยของการกระเจิงโฟนอนเนื่องจากผลของการสั่นพ้อง สามารถเขียนอยู่ในรูปของ[15]

$$\frac{1}{\tau_R} = A_R \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (2.73)$$

โดยที่ A_R เป็นค่าคงที่ และ ω_0 เป็นความถี่การสั่นพ้อง (Resonance frequency) ซึ่งกลไกการกระเจิงโฟนอนดังกล่าวจะมีผลกับสารประกอบตระกูล Skutterudite ซึ่งเป็นสารประกอบที่ใส่อะตอมลงไปในช่วงช่องว่างโครงผลึก ทำให้อะตอมที่ใส่เข้าไปนั้นเกิดการสั่นด้วยความถี่ที่แตกต่างไปจากการสั่นของโครงผลึกเจ้าบ้าน

5. การกระเจิงระหว่างโฟนอน-อิเล็กตรอน สามารถเขียนอยู่ในรูปของ[13]

$$\frac{1}{\tau_e} = A_e \omega^2 \quad (2.74)$$

โดยที่ A_e เป็นค่าคงที่

เมื่อนำพิจารณากลไกการกระเจิงของโฟนอนแบบต่างๆทั้งหมดจะได้ว่าเวลาอิสระของโฟนอน จะเขียนได้ดังนี้

$$\tau^{-1} = \nu/L + A_u \omega^2 T + A_d \omega^4 + A_R \frac{\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} + A_e \omega^2 \quad (2.75)$$

พิจารณาเงื่อนไขเพิ่มเติมดังนี้ ถ้าหากวัสดุมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมครอน สามารถละทิ้งการพิจารณาการกระเจิงโฟนอนจากขอบเกรนออกไปได้ รวมไปถึงหากสารประกอบที่กำลังสนใจไม่ใช่สารประกอบที่มีการใส่อะตอมลงไปในช่วงช่องว่างโครงผลึกแบบสารประกอบตระกูล Skutterudite จะสามารถละทิ้งการพิจารณาการกระเจิงจากการสั่นพ้องออกไปได้ และสุดท้าย หากสัดส่วนสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอนมีค่าน้อยมากๆ เมื่อเทียบกับสภาพการนำความร้อนจากโฟนอนจะละทิ้งการพิจารณาการกระเจิงจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอน-โฟนอนออกไปได้ ซึ่งเทอมเวลาอิสระของโฟนอนจะเหลือสองเทอมดังนี้

$$\tau^{-1} = A_u \omega^2 T + A_d \omega^4 \quad (2.76)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณค่าสภาพนำความร้อน สามารถทำได้โดยการนำเวลาอิสระของโฟนอนในสมการที่ 2.76 ไปแทนในสมการที่ 2.61 แล้วกำหนดให้ $x = \hbar\omega/kT$ แล้วจัดรูปจะได้ว่า

$$\kappa = \frac{k^2}{2\pi^2 v \hbar} \int_0^{\theta_D/T} \frac{1}{\left(A_u + A_d \left(\frac{k}{\hbar} \right)^2 T x^2 \right)} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.77)$$

เมื่อพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนในช่วงอุณหภูมิสูง ($T > \theta_D$) จะสามารถประมาณค่าอินทิกรัลในสมการที่ 2.77 ได้ดังนี้

$$\kappa = \frac{k}{2\pi^2 v \sqrt{A_u A_d T}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\left(\frac{k}{\hbar} \right)^2 \frac{A_d \theta_D^2}{A_u T}} \right) \quad (2.78)$$

ซึ่งสมการที่ 2.77 เป็นสมการที่ใช้ในการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิสูง ($T > \theta_D$) หากว่าวัสดุนั้นเป็นสารบริสุทธิ์ที่มีความบกพร่องในโครงผลึกน้อยมาก ทำให้อัตราการกระเจิงโฟนอนจากจุดบกพร่องมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับอัตราการกระเจิงระหว่างโฟนอนด้วยกันเองจึงทำให้ $A_d \ll A_u$ จะสามารถประมาณค่าสภาพนำความร้อนได้เป็น

$$\kappa = \frac{k^2 \theta_D}{2\pi^2 \hbar v A_u T} \quad (2.79)$$

ในอีกกรณีหนึ่งถ้าหากว่าวัสดุนั้นมีความบกพร่องในโครงผลึกมาก จะทำให้กลไกการกระเจิงโฟนอนจากจุดบกพร่องโดดเด่นขึ้นมา จึงทำให้ $A_d \gg A_u$ จะสามารถประมาณค่าสภาพนำความร้อนได้เป็น

$$\kappa = \frac{k}{2\pi^2 v \sqrt{A_u A_d T}} \quad (2.80)$$

ดังนั้นในหัวข้อนี้สรุปได้ว่า สภาพนำความร้อนสามารถคำนวณได้โดยการใช้เวลาอิสระของโฟนอนด้วยการนำเวลาอิสระเฉลี่ยของโฟนอนจากกลไกการกระเจิงต่างๆในสมการที่ 2.76 ไปแทนในสมการที่ 2.61 ด้วยวิธีดังกล่าวทำให้สามารถอธิบายสภาพนำความร้อนของวัสดุที่อุณหภูมิสูงว่ามีลักษณะเป็น $\kappa \propto T^{-1}$ แต่วิธีดังกล่าวก็ยังไม่สามารถจะอธิบาย จุดที่ค่าสภาพนำความร้อนมีค่าคงที่กับอุณหภูมิ ซึ่งจะต้องใช้วิธีการหาค่าสภาพนำความร้อนจากกระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอน ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

2.2.4.2 วิธีการหาค่าสภาพนำความร้อนจากระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอน

Mevrel และคณะ [16] ได้พัฒนาวิธีการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนโดยใช้สมการที่ 2.62 โดยแปลงให้อยู่ในรูปฟังก์ชันของความถี่ดังนี้

$$\kappa_l = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_p} C(\omega, T) v l(\omega, T) d\omega \quad (2.81)$$

สภาพนำความร้อนจากโฟนอนทั้งหมดในสมการที่ 2.81 นั้น เกิดจากการรวมสภาพนำความร้อนจากโฟนอนในแต่ละโหมด โดยแต่ละโหมดมีความถี่ตั้งแต่ $0 - \omega_D$ โดย ω_D เป็นความถี่สูงสุดที่เป็นไปได้ของโฟนอน โดยเทอมของค่าความจุความร้อนต่อปริมาตรของโฟนอน $C(\omega, T)$ นั้นจะแปรผันตรงกับ ω^2 ดังที่ได้เคยแสดงไว้ในสมการที่ 2.32 ในหัวข้อ 2.2.2.1 ซึ่งสามารถเขียนในรูปแบบ

$$C(\omega, T) = B\omega^2 \quad (2.82)$$

โดยที่ B เป็นค่าคงที่

ในส่วนของเทอมระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอน $l(\omega, T)$ ได้จากการต่อยอดด้วยการแปลงสมการที่ 2.76 โดยใช้ความสัมพันธ์ $l = v\tau$ และพิจารณาร่วมกับข้อจำกัดที่ว่า ระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอนจะไม่สั้นไปกว่าระยะห่างระหว่างอะตอม ดังนั้นจึงต้องกำหนดค่า $l(\omega, T)$ ได้ออกมาดังนี้

$$l(\omega, T) = v(A_u \omega^2 T + A_d \omega^4)^{-1} \text{ เมื่อ } v(A_u \omega^2 T + A_d \omega^4)^{-1} > l_{\min} \quad (2.83)$$

$$l(\omega, T) = l_{\min} \text{ เมื่อ } v(A_u \omega^2 T + A_d \omega^4)^{-1} < l_{\min} \quad (2.84)$$

ซึ่งจะพบว่า $l(\omega, T)$ จะลดลงตาม ω และ T จนไปถึงค่าต่ำสุดของระยะอิสระเฉลี่ยของโฟนอน l_{\min} ดังที่แสดงไว้ในสมการที่ 2.84

ดังนั้นการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนจะต้องนำ ค่า $C(\omega, T)$ ในสมการที่ 2.82 และ $l(\omega, T)$ ตามเงื่อนไขในสมการที่ 2.83, 2.84 ไปแทนในสมการที่ 2.81 จะได้ว่า

$$\kappa = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_1} B\omega^2 v^2 \frac{1}{(A_u \omega^2 T + A_d \omega^4)} d\omega + \frac{1}{3} \int_{\omega_1}^{\omega_p} B\omega^2 v l_{\min} d\omega \quad (2.85)$$

โดยนิยามให้ว่า ω_1 คือความถี่ของโฟนอนที่ทำให้ $l(\omega_1) = l_{\min}$

ดังนั้นจะได้สมการของค่าสภาพนำความร้อนจากการอินทิเกรตสมการที่ 2.85 ได้ออกมาดังนี้

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{Bv^2}{\sqrt{A_u A_d T}} \tan^{-1} \left(\sqrt{\frac{A_d}{A_u T}} \omega_1^2 \right) + \frac{1}{9} Bv l_{\min} (\omega_D^3 - \omega_1^3) \quad (2.86)$$

สมการที่ 2.86 เป็นสมการในรูปทั่วไปที่สามารถใช้อธิบายค่าสภาพนำความร้อนจากการทดลองได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิสูง สมการดังกล่าวสามารถประมาณได้เป็น

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{Bv^2 \omega_1^2}{A_u T} + \frac{1}{9} Bv l_{\min} (\omega_D^3 - \omega_1^3) \quad (2.87)$$

ซึ่งสมการที่ 2.87 เป็นสมการที่สามารถอธิบายลักษณะของสภาพนำความร้อนในช่วง C ในรูปที่ 2.5 ซึ่งมีลักษณะที่แปรผันกับอุณหภูมิ $\kappa \propto T^{-1}$ และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพนำความร้อนก็จะเข้าสู่ค่าต่ำสุด ซึ่งตรงกับช่วง D ในรูปที่ 2.5 ซึ่งจะได้ว่า $\kappa_{\min} \rightarrow \frac{1}{9} Bv l_{\min} (\omega_D^3 - \omega_1^3)$

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า วิธีการหาค่าสภาพนำความร้อนจากระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอน จะทำให้ได้สมการที่ 2.86 และ 2.87 ซึ่งสามารถใช้อธิบายสภาพนำความร้อนในช่วงอุณหภูมิสูงได้ครอบคลุม

2.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า

2.3.1 พื้นฐานการนำไฟฟ้า

ค่าสภาพนำไฟฟ้า คือค่าคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุ ที่เป็นตัวบ่งชี้ว่า ภายใต้อิทธิพลจากสนามไฟฟ้าค่าหนึ่งนั้น วัสดุจะสามารถในการนำไฟฟ้าเท่าใดดังสมการ[17][18]

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.88)$$

ในอีกมุมหนึ่งส่วนกลับของค่าสภาพนำไฟฟ้าคือค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า(Resistivity, ρ) เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.89)$$

ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเป็นค่าที่บ่งชี้ว่า วัสดุมีความสามารถในการต้านทานไม่ให้กระแสไฟฟ้าไหลได้ ซึ่งจะตรงข้ามกับค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสัมพันธ์กับค่าความต้านทานไฟฟ้า (Resistance, R) ในวัสดุ ดังนี้

$$R \propto \rho \quad (2.90)$$

โดยที่ความต้านทานไฟฟ้าในวัสดุนั้นจะขึ้นกับรูปร่างของวัสดุนั้นด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าสภาพนำไฟฟ้าเป็นปัจจัยตัวหนึ่ง ที่มีสำคัญต่อประสิทธิภาพในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า กล่าวคือ ต้องการวัสดุที่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูง เนื่องจาก ในระหว่างกระบวนการทำงาน พลังความร้อนส่วนหนึ่งจะถูกเปลี่ยนไปเป็นพลังค์ของกระแสไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าจะต้องเคลื่อนที่ในวัสดุ ซึ่งถ้าวัสดุนำไฟฟ้าได้ดี ก็จะไม่สูญเสียพลังงานเนื่องจากความต้านทานไฟฟ้าน้อย พลังงานที่สูญเสียดังกล่าว เรียกว่า ความร้อนของจูล (Joule heating)

$$J_{\text{Joule}} = I^2 R \quad (2.91)$$

เป้าหมายหลักอย่างหนึ่งของการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ก็คือการ พัฒนาวัสดุให้มีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่มากที่สุดเท่าที่จะทำได้ หรือเพื่อให้วัสดุมีความต้านทานไฟฟ้าน้อยที่สุด พิจารณา การไหลของกระแสไฟฟ้าในวัสดุ ที่มองว่าเป็นพาหะที่เคลื่อนที่พุ่งผ่านพื้นที่ตั้งสมการ

$$\vec{J} = nq\vec{v}_d \quad (2.92)$$

เมื่อ n , q และ \vec{v}_d คือ ความหนาแน่นพาหะ, ประจุของอนุภาคพาหะและ ความเร็วลอยเลื่อน

เชื่อมโยงกับกฎของโอห์ม ซึ่งมองว่าพลังค์ของกระแสเกิดจาก แรงขับจากเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้า ซึ่งเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนั้นคือสนามไฟฟ้า

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.93)$$

$$\sigma \vec{E} = nq\vec{v}_d \quad (2.94)$$

แต่ทว่าในความเป็นจริงนั้นพาหะไม่ได้เคลื่อนที่เป็นเส้นตรงจากปลายด้านหนึ่ง ไปสู่ปลายอีกด้าน แต่ทว่า พาหะอิสระ อาจจะมีการชนระหว่างพาหะด้วยกันเอง หรือชนกับอนุภาคโฟนอน ซึ่งเป็นอนุภาคเชิงควอนตัมของการสั่นของโครงสร้างผลึกในวัสดุเนื่องมาจากความร้อน การชนดังกล่าวทำให้พาหะมีการเคลื่อนที่จากปลายด้านหนึ่งไปอีกด้านอย่างไร้ระเบียบ

ดังนั้นความเร็วเฉลี่ย \vec{v}_d ของพาหะที่เคลื่อนผ่านวัสดุตัวกลางต่างๆ เนื่องจากสนามไฟฟ้าได้ไม่เท่ากัน ขึ้นกับค่าสภาพคล่องของพาหะ (Carrier mobility, μ) ในวัสดุตัวอย่างนั้นๆ ซึ่งความเร็วลอยเลื่อนจะสัมพันธ์กับค่าสภาพคล่องของพาหะ และสนามไฟฟ้า ดังสมการ

$$\vec{v}_d = \mu \vec{E} \quad (2.95)$$

เมื่อแทนค่านิยามของสภาพคล่องพาหะในสมการที่ 2.95 ลงไปในสมการที่ 2.94 จะได้ว่า

$$\sigma = nq\mu \quad (2.96)$$

ซึ่งสมการที่ 2.96 คือสมการที่แสดงให้เห็นว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าขึ้นกับปัจจัยสำคัญ 2 ปัจจัยคือ ความหนาแน่นของพาหะที่ค่าที่บอกจำนวนพาหะอิสระในวัสดุตัวกลาง ณ ขณะนั้น และค่าสภาพคล่องของพาหะอิสระที่เป็นตัวชี้วัดความเร็วในการที่พาหะสามารถเคลื่อนที่ผ่านวัสดุตัวกลางอันนั้นได้

2.3.2. ค่าความหนาแน่นของพาหะในสมมูล

ค่าความหนาแน่นพาหะเป็นปัจจัยสำคัญตัวหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าสภาพนำไฟฟ้า ในหัวข้อนี้จึงหาความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำ (n_e) และโฮลในแถบวาเลนซ์ (n_p) จำนวนอิเล็กตรอนในแถบนำ/ปริมาตร และ จำนวนโฮลในแถบวาเลนซ์/ปริมาตร จะเท่ากับอินทิเกรตของ $D_c(E)f(E)dE$, $D_v(1-f(E))dE$ ตลอดช่วงพลังงานของแถบนำและแถบวาเลนซ์ ซึ่ง $D_c(E)dE$, $D_v(E)dE$ แสดงถึง จำนวนสถานะ/ปริมาตรของอิเล็กตรอนในแถบนำและโฮลในแถบวาเลนซ์ ที่มีพลังงานอยู่ในช่วง E ถึง $E+dE$ และ $f(E)$ เป็นตัวที่ระบุถึงความน่าจะเป็นที่อิเล็กตรอนจะเข้าไปอยู่ในสถานะที่มีพลังงาน E สมการ

$$n_e = \int_{E_c}^{E_{\text{top band}}} D_c(E)f(E)dE \quad (2.97)$$

$$n_p = \int_{E_{\text{bottom band}}}^{E_v} D_v(E)(1-f(E))dE \quad (2.98)$$

กรณีอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้า เมื่อแทนค่าความหนาแน่นของสถานะอิเล็กตรอนในแถบนำและฟังก์ชันการกระจายของเฟอร์มิ-ดิเรกจะได้

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{E_{\text{top band}}} \frac{(E-E_c)^{1/2}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} dE \quad (2.99)$$

กำหนดให้ $\eta = (E-E_c)/kT$, $\eta_c = (E_F-E_c)/kT$ และให้ $E_{\text{top band}} \approx \infty$ จะสามารถจัดรูปได้เป็น

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_c) \quad (2.100)$$

โดยที่ $F_{1/2}(\eta_c) = \int_0^{\infty} \frac{\eta^{1/2}}{e^{\eta-\eta_c} + 1} d\eta$ คืออินทิเกรตของเฟอร์มิ-ดิเรก(Fermi-dirac integral) อันดับ 1/2 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่นเดียวกับกับโฮลในแถบวาเลนซ์ เมื่อแทนค่าความหนาแน่นของสถานะโฮลในแถบวาเลนซ์และฟังก์ชันการกระจายของเฟอร์มิดิเรก จะได้

$$n_p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_{\text{bottom band}}}^{E_V} (E_V - E)^{1/2} \frac{e^{(E-E_F)/kT}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} dE \quad (2.101)$$

กำหนดให้ $\eta = (E_V - E)/kT$, $\eta_v = (E_V - E_F)/kT$ และให้ $E_{\text{bottom band}} \approx -\infty$ จะสามารถจัดรูปได้เป็น

$$n_p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_v) \quad (2.102)$$

โดยที่ $F_{1/2}(\eta_v) = \int_0^{\infty} \frac{\eta^{1/2}}{e^{\eta-\eta_v} + 1} d\eta$ คืออินทิเกรตของเฟอร์มิ-ดิเรกอันดับ 1/2

สุดท้ายนั้น ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำและโฮลในแถบวาเลนซ์สามารถแสดงได้

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_c) \quad (2.103)$$

$$n_p = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta_v) \quad (2.104)$$

ซึ่งความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลมีแนวโน้มที่จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เป็นไปตามเพคเตอร์ของ $\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$, $\frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}$ และส่วนเทอมของ $F_{1/2}(\eta_c)$, $F_{1/2}(\eta_v)$ นั้นจะขึ้นกับทั้งอุณหภูมิและลักษณะของแถบพลังงาน ถ้าหากที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง $T > 300K$ และลักษณะแถบพลังงานของสารกึ่งนำ $E_c - E_F > 3kT$ หรือ $E_F - E_v > 3kT$ จะสามารถประมาณค่าอินทิเกรตของเฟอร์มิ-ดิเรกอันดับ 1/2 ได้

$$F_{1/2}(\eta_c) = \int_0^{\infty} \frac{\eta^{1/2}}{e^{\eta-\eta_c} + 1} d\eta \approx \int_0^{\infty} e^{-(\eta-\eta_c)} \eta^{1/2} d\eta$$

$$F_{1/2}(\eta_v) = \int_0^{\infty} \frac{\eta^{1/2}}{e^{\eta-\eta_v} + 1} d\eta \approx \int_0^{\infty} e^{-(\eta-\eta_v)} \eta^{1/2} d\eta$$

เมื่อหาค่าออกมาจะได้

$$F_{1/2}(\eta_c) \approx \frac{\pi}{2} e^{\eta_c} \quad (2.105)$$

$$F_{1/2}(\eta_v) \approx \frac{\pi}{2} e^{\eta_v} \quad (2.106)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นความหนาแน่นของพาหะอิเล็กตรอนและโฮลในสมดุลที่ประมาณอุณหภูมิห้องหรือสูงกว่า จะประมาณออกมาได้อยู่ในรูปแบบ

$$n_e = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad (2.107)$$

$$n_p = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2m_h kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}} \quad (2.108)$$

2.3.3 ค่าสภาพคล่องของพาหะ

ค่าสภาพคล่องของพาหะคือค่าคุณสมบัติของวัสดุ ที่บอกว่าพาหะอิเล็กตรอนหรือโฮลอิสระจะสามารถเคลื่อนที่ผ่านวัสดุได้เร็วเพียงใด ภายใต้สนามไฟฟ้าป้อนให้แก่วัสดุ ค่าสภาพคล่องของพาหะจึงแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ ค่าสภาพคล่องของอิเล็กตรอน และค่าสภาพคล่องของโฮล โดยที่โฮลจะไหลไปในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้า ส่วนอิเล็กตรอนจะไหลในทิศตรงข้ามสนามไฟฟ้า แต่ทว่าพาหะจะไม่ได้เคลื่อนที่เป็นเส้นตรงตามแนวในทิศเดียวกับสนามไฟฟ้า แต่จะมีการชนเนื่องจากปัจจัยของการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นโครงสร้างผลึกในวัสดุ ซึ่งอาจมีความไม่สมบูรณ์ทางผลึก (Crystallographic defect) นอกเหนือไปจากนี้อาจจะมีการชนกับอะตอมของสารเจือ (doped atom) และที่อุณหภูมิค่าใดๆ จะมีการสั่นของโครงสร้างผลึก ซึ่งทางควอนตัมจะมองคลื่นที่เกิดการสั่นของโครงสร้างผลึก เป็นอนุภาคที่เรียกว่าโฟนอน(Phonon)เคลื่อนที่ออกไปแล้วชนกับพาหะอีกทีหนึ่ง ปัจจัยเหล่านี้เองจะส่งผลทำให้พาหะอิสระเกิดการชนแล้วเปลี่ยนทั้งขนาดและทิศทาง พฤติกรรมในลักษณะนี้จะเกิดขึ้นเสมอ แม้ว่าจะไม่มีการให้สนามไฟฟ้าภายนอก เพราะประจุพาหะได้รับพลังงานความร้อนทำให้มีพลังงานจลน์เกิดขึ้น สามารถอาศัยหลักการทางกลศาสตร์สถิติแบบฉบับ (Classical statistical mechanics) ว่าด้วยทฤษฎีการแบ่งเท่าของพลังงาน (Equipartition theorem) จะได้ว่าพลังงานจลน์ของพาหะอิสระมีค่า $3kT/2 = \frac{1}{2}mv^2$ โดยพาหะจะเคลื่อนที่ชนกับอนุภาคอื่นๆแบบสุ่ม ไร้ทิศทาง จึงได้ว่าค่าเฉลี่ยของระยะทางที่เกิดขึ้นเป็นศูนย์ แต่เมื่อมีการป้อนสนามไฟฟ้าเข้าไป แม้ว่าพาหะยังคงเกิดการชนแบบสุ่มอยู่ แต่จะได้รับการกระจัด โดยทิศทางนั้นจะขึ้นกับชนิดประจุ และทิศของสนามไฟฟ้า ถ้าเป็นโฮลการกระจัดจะมีทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ส่วนอิเล็กตรอนจะได้รับการกระจัดในทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า ความเร็วรอยเลื่อน (drift velocity) เฉลี่ยของพาหะสามารถพิจารณาได้จาก

$$\bar{v}_d = \frac{q\bar{E}}{m} \tau \quad (2.109)$$

โดยที่ τ คือเวลาเฉลี่ยอิสระ (relaxation time) ซึ่งก็คือช่วงเวลาพาหะสามารถเคลื่อนที่โดยไม่ถูกชน ดังนั้นจะเขียนสภาพคล่องพาหะ μ ได้ในรูปแบบ

$$\bar{v}_d = \mu \bar{E} \quad (2.110)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\mu = \frac{q}{m} \tau \quad (2.111)$$

โดยที่ μ จะขึ้นกับเวลาเฉลี่ยอิสระ และค่ามวลประสิทธิผลของพาหะในตัวกลางนั้นๆ จะสามารถประมาณค่าสภาพคล่องของพาหะโดยให้

$$\mu = \frac{q l}{m v} \quad (2.112)$$

โดยความเร็วของพาหะประมาณจากทฤษฎีจลน์ที่ให้ว่า มีค่า $3kT/2 = \frac{1}{2}mv^2$ จะประมาณได้ว่า

$$\mu \approx \frac{q}{\sqrt{3mkT}} l(T) \quad (2.113)$$

เมื่อ $l(T)$ คือระยะทางอิสระเฉลี่ยที่เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ซึ่งประมาณได้ว่า $l \propto \frac{1}{T}$ ดังนั้นจะสามารถประมาณได้ว่าสภาพคล่องของพาหะอิสระจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

$$\mu \propto \frac{1}{T^{3/2}} \quad (2.114)$$

โดยลักษณะของสภาพคล่องพาหะที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อาจอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้น พาหะอิสระอาจเกิดการชนกันระหว่างพาหะกันเอง หรือ พาหะกับโฟนอน มากขึ้นเป็นผลให้ ระยะทางอิสระสั้นลง

2.3.4 ภาพรวมของค่าสภาพนำไฟฟ้า

จากที่รู้ว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าขึ้นกับปัจจัยสำคัญ 2 ปัจจัยคือ ความหนาแน่นของพาหะ และค่าสภาพคล่องของพาหะอิสระ $\sigma = nq\mu$ เมื่อแทนค่า n, μ ที่วิเคราะห์มาได้จากหัวข้อก่อนๆ สามารถประมาณค่า สภาพนำไฟฟ้าได้เป็น

$$\sigma(T) = \frac{q}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{8m^2k^2}{3} T \right)^{1/2} l(T) e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}$$

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}} \quad (2.115)$$

โดยที่ $\sigma_0(T) = \frac{q}{4\pi\hbar^3} \left(\frac{8m^2k^2}{3} T \right)^{1/2} l(T)$ ซึ่งเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับอุณหภูมิอีกทีหนึ่ง ซึ่งจะใช้สมการที่

2.115 เป็นแบบจำลองในการอธิบายค่าสภาพนำไฟฟ้าอีกทีหนึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 สัมประสิทธิ์ซีเบค

2.4.1 พื้นฐานของสัมประสิทธิ์ซีเบค

ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่ เกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้า ∇V ถูกเหนี่ยวนำมาจากแรงอันเนื่องมาจากเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ $-\nabla T$ ดังสมการ[19]

$$\nabla V = S(-\nabla T) \quad (2.116)$$

$$S = \frac{E}{\nabla T} \Big|_{j=0} \quad (2.117)$$

ซึ่งมี S เป็นสัมประสิทธิ์ซีเบค ที่เป็นค่าคุณสมบัติของวัสดุ ที่บอกความค่าต่างศักย์ที่จะเกิดขึ้นต่อผลต่างของอุณหภูมิหนึ่งหน่วย สมการดังกล่าวเป็นการอธิบายเชิงปรากฏการณ์

ดังนั้นในหัวข้อนี้ จึงพิจารณาสัมประสิทธิ์ซีเบคในมุมมองเชิงจุลภาค(Microscopic) โดยจะใช้สมการขนส่งของโบลต์ซมันน์ร่วมกันกับสัมประสิทธิ์การขนส่ง เพื่อวิเคราะห์หารูปแบบสมการของสัมประสิทธิ์ซีเบคให้ออกมาเพื่อที่จะใช้ในการอธิบายผลการทดลองต่อไป

เริ่มต้นจากการเขียนสมการการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน ในรูปของฟลักซ์ของกระแสไฟฟ้า \vec{J} ในรูปแบบ

$$\vec{J} = \frac{1}{4\pi^3} \int e \vec{v}_k (f_k - f_0) d^3 \vec{k} \quad (2.118)$$

เนื่องจากการนำไฟฟ้า นั้นเป็นปรากฏการณ์การขนส่งแบบไม่สมดุล(Non-equilibrium transport) ในการพิจารณาสมการที่ 2.118 นั้น จะต้องใช้สมการของโบลต์ซมันน์ เพื่อหาฟังก์ชันการกระจายของอนุภาคที่ถูกรบกวนจากสมดุล $f_k - f_0$ จากสมการของโบลต์ซมันน์

$$\vec{v}_k \cdot \nabla f + \frac{\vec{F}}{\hbar} \cdot \nabla_k f + \frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{scattering}} \quad (2.119)$$

โดยที่อิเล็กตรอนถูกรบกวนจากสมดุลด้วย สนามไฟฟ้าภายนอก \vec{E} เกรเดียนต์ของอุณหภูมิ ∇T และ อยู่ภายใต้สภาวะคงที่ (Steady state) จะเขียนสมการของโบลต์ซมันน์ได้เป็น

$$\vec{v}_k \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T + e \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \frac{f_k - f_0}{\tau} \quad (2.120)$$

เมื่อ τ , \vec{v}_k และ e คือ เวลาอิสระเฉลี่ย(Relaxation time) ความเร็วอิเล็กตรอน และ ประจุของอิเล็กตรอน ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อจัดรูปแบบสมการที่ 2.120 จะได้

$$f_k - f_0 = \bar{v}_k \cdot \frac{\partial f_0}{\partial E} \tau \left(\frac{E_k - E_F}{T} \nabla T - e \bar{E} \right) \quad (2.121)$$

โดยที่จะนำสมการที่ 2.121 ไปแทนในสมการที่ 2.118 จะได้

$$\bar{J} = \left(-\frac{e^2}{4\pi^3} \int \bar{v}_k^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial E_k} d^3k \right) (\bar{E}) + \left(\frac{e}{4\pi^3 T} \int \bar{v}_k^2 \tau (E_k - E_F) \frac{\partial f_0}{\partial E_k} d^3k \right) (\nabla T) \quad (2.122)$$

เพื่อให้สมการที่ 2.122 ง่ายขึ้น จึงนิยามค่าประสิทธิการขนส่ง K_n โดยที่ $n=0,1$ ดังนี้

$$K_n = -\frac{1}{4\pi^3} \int (\bar{v}_k)^2 \tau (E_k - E_F)^n \frac{\partial f_0}{\partial E_k} d^3k \quad (2.123)$$

จะได้สมการที่ 2.112 ออกมาในรูปแบบ

$$\bar{J} = e^2 K_0 \bar{E} - \frac{e}{T} K_1 \nabla T \quad (2.124)$$

เมื่อนำสมการที่ 2.114 มาเปรียบเทียบกับสมการที่ 2.20

$$\bar{J} = \sigma \bar{E} - \sigma S \nabla T \quad (2.125)$$

จะได้ค่าสภาพนำไฟฟ้าในรูปสมันประสิทธิการขนส่ง K_0 ได้เป็น

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (2.126)$$

สุดท้าย จากนิยามของสัมประสิทธิ์ซีเบค $S = E / \nabla T$ โดยเงื่อนไข $\bar{J} = 0$ ทำให้เขียนสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ในรูปแบบของสัมประสิทธิ์การขนส่งเป็น

$$S = \frac{1}{eT} \frac{K_1}{K_0} \quad (2.127)$$

ซึ่งในการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในสมการที่ 2.127 ออกมาจำเป็นจะต้องรู้ลักษณะของแถบพลังงาน $E(k)$ และระดับพลังงานเฟอร์มิ E_F ของวัสดุเพื่อที่จะสามารถหาค่าอินทิกรัลออกมาได้

2.4.2 สูตรสัมประสิทธิ์ซีเบคของMott (Mott's formula seebeck coefficient)

เพื่อที่จะหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากในสมการที่ 2.117 ออกมาโดยไม่ต้องคำนวณแถบพลังงาน $E(k)$ สามารถทำได้โดยการประมาณ โดยใช้การกระจายของซัมเมอร์ฟิลด์ (Sommerfeld's expansion) โดยจะเริ่มต้นจากการแปลงรูปแบบอินทิกรัลค่าประสิทธิการขนส่ง K_n ดังสมการ

$$K_n = -\frac{1}{4\pi^3} \int (\bar{v}_k)^2 \tau(E_k - E_F)^n \frac{\partial f_0}{\partial E_k} d^3k$$

$$K_n = -\frac{1}{4\pi^3} \iint (\bar{v}_k)^2 \tau(E_k - E_F)^n \frac{\partial f_0}{\partial E_k} \frac{dE}{|\nabla_k E|} d^2k \quad (2.128)$$

พิจารณกรณี $n=0$ ประมาณให้ว่า $\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E_k}\right) \approx \delta(E - E_F)$ และรู้ว่า $|\nabla_k E| = \hbar|v|$ สมการที่ 2.128

จะแปลงได้เป็น

$$K_0 = -\frac{\tau(E_F)}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{(\bar{v}_k)^2}{|v|} d^2k \quad (2.129)$$

จาก $\sigma = e^2 K_0$ จะได้ว่า

$$\sigma = -\frac{e^2 \tau(E_F)}{4\pi^3 \hbar} \int \frac{(\bar{v}_k)^2}{|v|} d^2k \quad (2.130)$$

เมื่อนำ 2.130 กลับไปแทนใน 2.128 จึงแปลงอินทิกรัลค่าประสิทธิการขนส่ง K_n ในรูปปริภูมิของพลังงานได้เป็น

$$K_n = \frac{1}{e^2} \int \sigma(E) (E_k - E_F)^n \frac{\partial f_0}{\partial E_k} dE \quad (2.131)$$

ซึ่งสัมประสิทธิ์การขนส่ง K_n ในสมการที่ 2.131 สามารถประมาณค่าอินทิกรัลได้ โดยใช้สูตรการกระจายของซัมเมอร์ฟิลด์ โดยที่ $\Phi(E)$ เป็นฟังก์ชันใดๆที่ขึ้นกับพลังงาน E

$$\int \Phi(E) \left(-\frac{df_0}{dE}\right) dE \approx \Phi(E_F) + \frac{1}{6} \pi^2 (kT)^2 \left[\frac{\partial^2 \Phi(E)}{\partial E^2}\right]_{E=E_F} + \dots \quad (2.132)$$

จากสูตรของซัมเมอร์ฟิลด์กำหนดให้ $\Phi(E) = (E - E_F)\sigma(E)$ จะสามารถประมาณค่า K_1 ออกมาได้เป็น

$$K_1 = \frac{\pi^2 (kT)^2}{3e^2} \left[\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E}\right]_{E=E_F} \quad (2.133)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และเมื่อนำ 2.133 และ 2.129 เข้าไปแทนใน 2.117 ทำให้สามารถประมาณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคออกมาในรูปสูตรสัมประสิทธิ์ซีเบคของ Mott ได้เป็น

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (2.134)$$

เมื่อนำค่าสภาพนำไฟฟ้า $\sigma = en\mu$ ไปแทนในสมการที่ 2.134 แล้วจำกัดการพิจารณาเฉพาะในช่วงอุณหภูมิสูงมากพอที่พาหะอิเล็กตรอนจะมีพฤติกรรมที่สามารถอธิบายได้ด้วยทฤษฎีการแบ่งเท่าของพลังงานและเป็นสารกึ่งตัวนำแบบซ้อนสถานะ (Degenerate semiconductor) จะได้

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\pi D(E_F)}{\sqrt{6} n} + \frac{1}{\mu(E_F)} \frac{\partial \mu}{\partial E} \right]_{E=E_F} \quad (2.135)$$

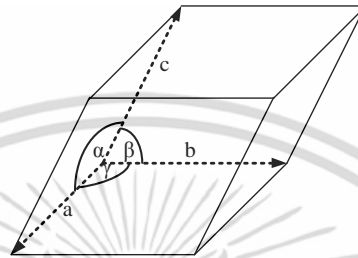
สมการที่ 2.135 เป็นสมการที่จะนำไปใช้อธิบายพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงอุณหภูมิสูงของสารกึ่งตัวนำแบบซ้อนสถานะ



2.5 โครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์และครีทเนอร์ไรท์ (Delafossite and Crednerite crystal structure)

2.5.1 ผลึกวิทยาเบื้องต้น

การจัดเรียงของอะตอมในของแข็งจะมีลักษณะการจัดเรียงตัวที่ประกอบด้วย หน่วยเซลล์(Unit cell)ที่เรียงตัวซ้ำๆกัน โดยในหน่วยเซลล์นั้นจะมีค่าคงที่ของโครงผลึก(Lattice constant) a , b , c และมุม α , β , γ ดังรูปที่ 2.7[20][21][22]



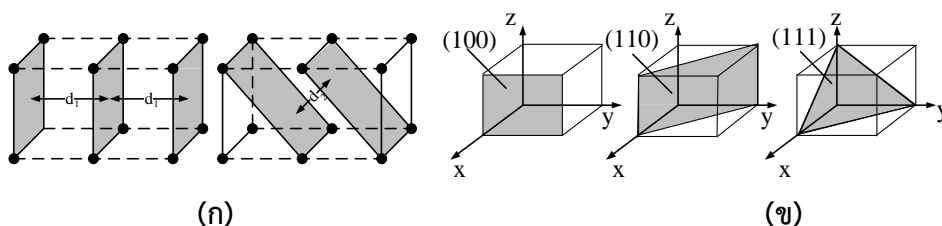
รูปที่ 2.7 หน่วยเซลล์และค่าคงที่โครงผลึก

ซึ่งระบบผลึกทั้งหมดนั้นจะมีทั้งหมด 7 ระบบด้วยกัน โดยในแต่ละระบบจะมีค่าคงที่โครงผลึกแตกต่างกันไปดังนี้

ตารางที่ 2.4 ระบบโครงผลึกและค่าคงที่โครงผลึก

ระบบ	ค่าคงที่ของโครงผลึก(Lattice parameters)	
Cubic	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
Rhombohedral	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Orthorhombic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Triclinic	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

ในการที่อะตอมจัดเรียงตัวกันเป็นโครงผลึกแบบต่าง ๆ นั้น อะตอมเหล่านี้มีการวางตัวกันเป็นระนาบต่างๆ ดังรูปที่ 2.8 ซึ่งการบอกทิศทางของระนาบต่าง ๆ นั้นจะใช้ดัชนีมิลเลอร์(miller index)เป็นตัวอธิบายถึงระนาบต่างๆดังรูปที่ 2.8ข

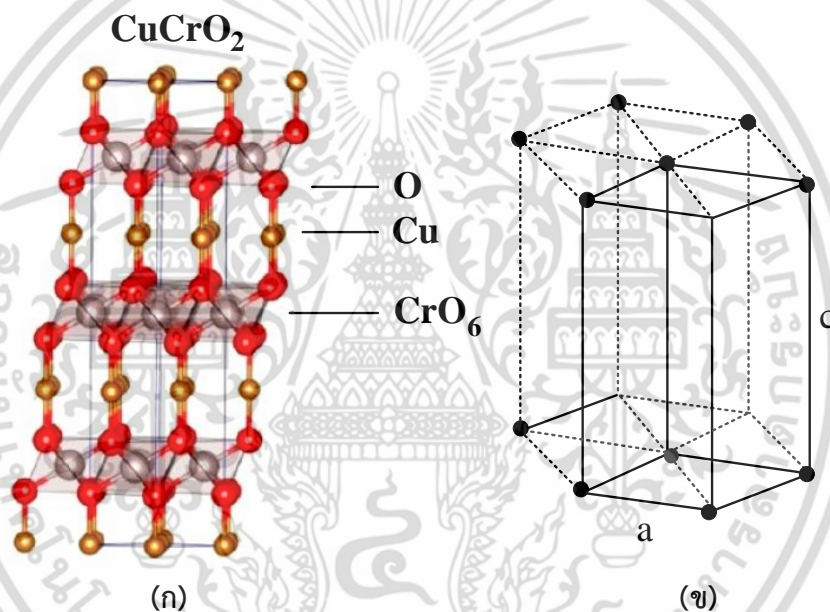


รูปที่ 2.8 (ก)การเรียงตัวกันเป็นระนาบต่างๆของอะตอม (ข)ดัชนีมิลเลอร์ที่อธิบายถึงระนาบต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.2 โครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์

สารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์ เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีสูตรเคมีทั่วไปคือ $A^+B^3+O_2^-$ เมื่อ A เป็นอะตอมที่มีเลขออกซิเดชัน +1 เช่น Pt, Pd, Ag และ Cu ส่วนอะตอม B ส่วนใหญ่เป็นโลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชัน +3 เช่น Cr, Fe, Co, Rh, B, Al, Ga, Sc, In และ Tl ลักษณะของโครงสร้างผลึกนั้นจะมีชั้นของ B ที่ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนเป็นลักษณะทรงเหลี่ยมแปดหน้า (Octahedral) ที่เป็นกลุ่มของบล็อกของ BO_6 เรียงต่อกัน โดยในแต่ละชั้นจะถูกเชื่อมด้วยไอออนของ A^+ ซึ่งอยู่ในแนวเส้นตรงกับออกซิเจนสองตัวที่มีลักษณะคล้ายดัมเบล โดยที่ A^+ แต่ละตัวจะถูกล้อมรอบด้วย A^+ อีกหกตัว สารประกอบดังกล่าวจะมีหน่วยเซลล์ (Unit cell) เป็นเฮกซะโกนัล (Hexagonal) อยู่ในปริภูมิกลุ่ม (space group) $R\bar{3}m$ ซึ่งจะมีค่าคงที่ของแลตทิซ (Lattice constant) คือ a และ c [23][24][25]



รูปที่ 2.9 (ก) โครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์ของ $CuCrO_2$ (ข) หน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนัล [28]

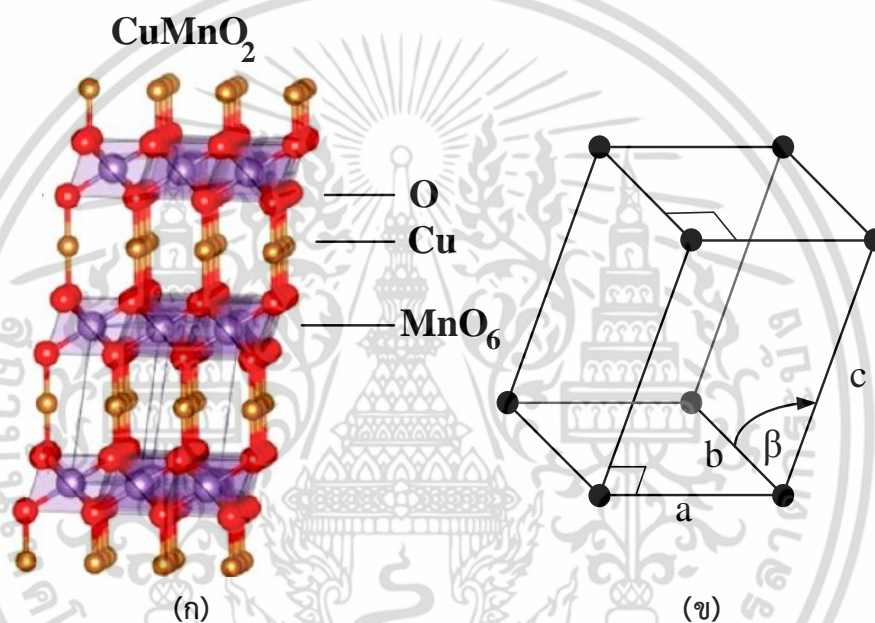
ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ $CuCrO_2$

คุณสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ $CuCrO_2$	
หน่วยเซลล์	เฮกซะโกนัล
ปริภูมิกลุ่ม	$R\bar{3}m$
ค่าคงที่ของแลตทิซ	$a = 2.975 \text{ \AA}$, $c = 17.096 \text{ \AA}$
ความหนาแน่น	5.5 g/cm^3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3 โครงสร้างผลึกแบบคริสทอไรท์

สารประกอบ CuMnO_2 ที่อุณหภูมิห้องมีโครงสร้างผลึกแบบคริสทอไรท์ ลักษณะของโครงสร้างผลึกนั้นจะมีชั้นของ Mn ที่ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้าเป็นบล็อก MnO_6 เรียงต่อกัน โดยในแต่ละชั้นจะถูกเชื่อมด้วยไอออนของ Cu^{+1} ซึ่งอยู่ในแนวเส้นตรงกับออกซิเจนสองตัว เหมือนกันกับโครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไฟต์ แต่ว่าแตกต่างกันตรงที่ ชั้นของ Mn ที่ถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนเป็นทรงเหลี่ยมแปดหน้าของโครงสร้างคริสทอไรท์นั้นจะมี ความยาวพันธะของ Mn-O ยาวไม่เท่ากัน โดยจะมีสองด้านยาวและสี่ด้านสั้น[27] ซึ่งเป็นผลมาจากปรากฏการณ์จัน-เทลเลอร์ (Jahn-Teller effect) ทำให้หน่วยเซลล์เป็นโมนอคลีนิก(Monoclinic) อยู่ในปริภูมิกลุ่ม $c2/m$ จะมีค่าคงที่ของแลตทิซ(Lattice constant) คือ a, b, c และมุม β [26]



รูปที่ 2.10 (ก)โครงสร้างผลึกแบบคริสทอไรท์ของ CuMnO_2 (ข)หน่วยเซลล์แบบโมนอคลีนิก [๒๘]

ตารางที่ 2.6 คุณสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ CuMnO_2 [27][10]

คุณสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ CuMnO_2	
หน่วยเซลล์	โมนอคลีนิก
ปริภูมิกลุ่ม	$C2/m$
ค่าคงที่ของแลตทิซ	$a = 5.57 \text{ \AA}$, $b = 2.88 \text{ \AA}$ $c = 5.88 \text{ \AA}$, $\beta = 104.00$
ความหนาแน่น	5.5 g/cm^3
ความยาวพันธะ Mn-O	2.2618 \AA (x2)
	1.9277 \AA (x4)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6 ทบทวนวรรณกรรมการเพิ่มค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยการลดค่าสภาพนำความร้อน

ฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท ZT คือค่าที่แสดงถึงประสิทธิภาพในการผันความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้า ซึ่งการลดสภาพนำความร้อนสามารถจะเพิ่มค่า ZT ได้ โดยจะพัฒนาขึ้นไปได้ถึงจุดใดนั้น M.W. Gaultois และ T.D. Sparks ได้พยายามหาคำตอบไว้ในบทความ[๒๙] โดยทั้งสองได้รวบรวมข้อมูลค่าสภาพนำความร้อน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้า จากสารประกอบเทอร์โมอิเล็กทริกส์จำนวน 300 สารประกอบ จาก 11 ตระกูล และนำมา Plot เพื่อว่าดูค่า ZT สูงสุดที่เป็นไปได้เมื่อลดสภาพนำความร้อน

ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า ZT โดยอาศัยกฎของไวต์เตอร์แมน-แฟรงค์จะสามารถเขียนค่าสภาพนำไฟฟ้าให้อยู่ในรูปของสภาพนำความร้อนโดยอิเล็กตรอน

$$\sigma = \frac{\kappa_e}{LT} \quad (2.136)$$

จะสามารถเขียนฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทในเทอมของสภาพนำความร้อนและสัมประสิทธิ์ซีเบคได้เป็น

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T \quad (2.137)$$

$$ZT = \frac{S^2}{L} \left(\frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_l} \right) \quad (2.138)$$

นำไปสู่บทสรุปว่าค่า ZT สามารถเพิ่มขึ้นไปได้สูงที่สุด เมื่อสามารถลดสภาพนำความร้อนโดยโฟนอน κ_l ให้ไปถึงจุดที่ กลไกการนำความร้อนนั้นเกิดจากอิเล็กตรอนเท่านั้น $\kappa_e / (\kappa_e + \kappa_l) \rightarrow 1$ ซึ่งโดยทั่วไป ค่าของ $\left(\frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_l} \right)$ ในสมการที่ 2.138 นั้นจะมีค่าน้อยกว่าหนึ่งเสมอ

Chunlei Wan และคณะ ได้เสนอแนวทางการพัฒนาประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท ของวัสดุด้วยการลดสภาพนำความร้อนของโฟนอนโดยไม่ส่งผลกระทบต่อค่าการนำไฟฟ้า ไว้ 3 แนวทางดังนี้[30]

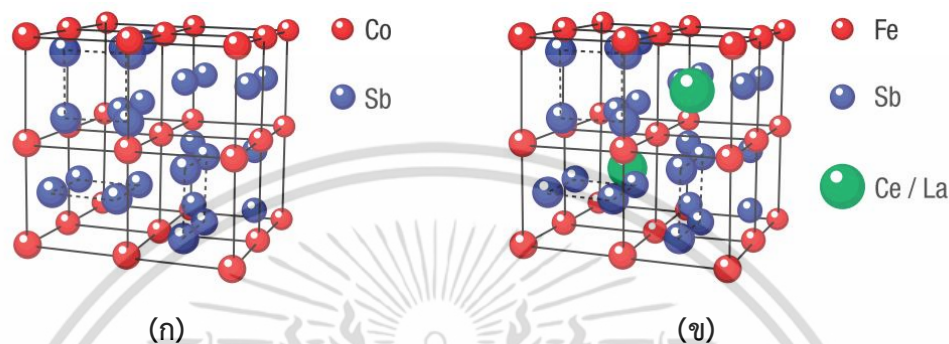
แนวทางที่หนึ่ง การลดความเป็นระเบียบ หรือการทำให้หน่วยเซลล์(Unit cell)ผิดรูป

หน่วยเซลล์สามารถเกิดการผิดรูปได้ โดยการเอาอะตอมที่มีขนาดและมวลแตกต่างจากอะตอมของเจ้าบ้าน แต่ว่ามีโครงสร้างแถบพลังงานใกล้เคียงกับอะตอมของเจ้าบ้าน(เพื่อไม่ให้มีผลต่อการนำไฟฟ้า)ไปใส่ลงไป ตัวอย่างเช่น มีการใส่ Sn ลงไปแทนที่ Si เป็นระบบ $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ซึ่ง Sn มีขนาดอะตอมและมวลต่างจาก Si แต่ว่ามีโครงสร้างแถบพลังงานใกล้เคียงกัน ผลของการเจือจะทำให้เกิดความบกพร่องแบบจุด(point defect)อันเนื่องมาจากผลต่างของขนาด มวล และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอม ทำให้โฟนอนเกิดการกระเจิงกับจุดบกพร่องดังกล่าว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แนวทางที่สอง การหน่วงการสั่นของโครงผลึกโดยใส่อะตอมเข้าไปในช่องว่างโครงผลึก

สารประกอบตระกูล Antimonides Skutterudite เป็นสารประกอบที่มีสูตรทั่วไปคือ M_4Sb_{12} โดยที่ M คือโลหะทรานซิชันเช่น Co, Fe สารประกอบดังกล่าวมีโครงผลึกเป็นลูกบาศก์ ซึ่งสามารถจะลดค่าสภาพนำความร้อนได้ด้วยการใส่อะตอมของธาตุที่มีขนาดใหญ่และมวลมากกว่าอะตอมเจ้าบ้าน เช่น Ce, La เข้าไปในช่องว่างในโครงผลึกดังรูปที่ 2.11ข



รูปที่ 2.11 (ก) $CoSb_3$ (ข) $CoSb_3$ ที่มีการใส่ Ce/La ลงไปในช่องว่างโครงผลึก[31]

โดยสาเหตุที่สภาพนำความร้อนลดลงจากการใส่อะตอมเข้าไปในช่องว่าง สามารถอธิบายได้ว่าการที่อะตอมของธาตุเข้าไปอยู่ในช่องว่างโครงผลึกจะถูกยึดเหนี่ยวอย่างอ่อนๆโดยอะตอมของเจ้าบ้านที่ล้อมเอาไว้ ทำให้การสั่นของอะตอมเจ้าบ้านกับอะตอมที่ใส่เข้าไปนั้น มีการสั่นคนละความถี่ ประกอบกับการที่อะตอมที่ใส่เข้าไปนั้นเปรียบเสมือนกับตัวหน่วงการสั่น(Damping) ซึ่งส่งผลต่อการนำความร้อน

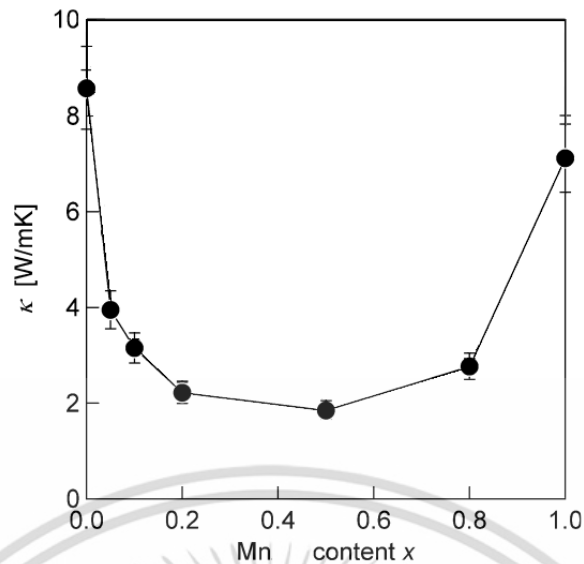
แนวทางที่สาม การกระตุ้นให้เกิดการกระเจิงที่ขอบเกรน

โฟนอนสามารถที่จะกระเจิง ณ บริเวณรอยต่อของขอบเกรนได้ ซึ่งกลไกดังกล่าวนำมาสู่การพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุให้มีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตรเพื่อให้โฟนอนกระเจิงบริเวณขอบมากขึ้น

เทคนิคในการสังเคราะห์วัสดุให้มีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโนนั้น โดยทั่วไปแล้วจะมีสองขั้นตอน ขั้นแรกจะต้องสังเคราะห์สารประกอบดังกล่าวให้มีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน(nanoparticle)ให้ได้ก่อนเป็นอันดับแรก ต่อมา ขั้นตอนที่สอง นำผงที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนที่ได้จากขั้นตอนแรก นำมาขึ้นรูปในเวลาอันสั้นเพื่อไม่ให้ขอบเกรนขยายตัว อาจจะใช้เทคนิคการขึ้นรูป แบบสปาร์คพลาสมาซินเทอริง(spark plasma sintering) หรือ การอัดร้อน(hot pressing)

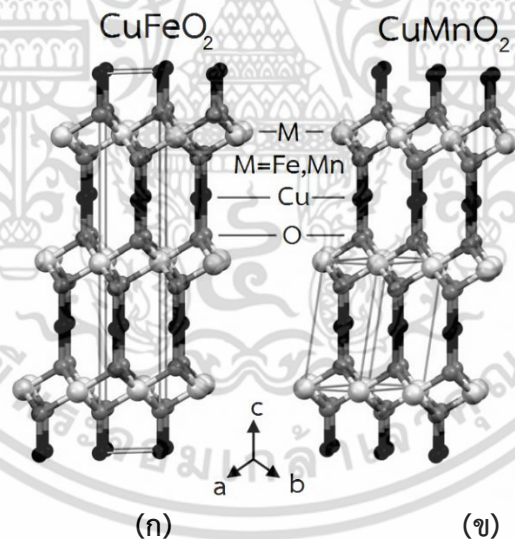
จากแนวคิดการลดสภาพนำความร้อนโดยการลดความเป็นระเบียบ หรือการทำให้หน่วยเซลล์ผิดรูป ได้รับการยืนยันจากงานวิจัยของ T. Nozaki และคณะ[4] ได้ลดค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ $CuFeO_2$ โดยการแทนที่ตำแหน่งอะตอมของ Fe ด้วย Mn ได้เป็นสารประกอบ $CuFe_{1-x}Mn_xO_2$ โดยสภาพนำความร้อนนั้นจะขึ้นกับปริมาณ Mn ที่เข้าไปแทนที่ โดยผลการทดลองออกมาว่าที่อุณหภูมิห้องที่ค่า $x = 0.5$ ($CuFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$) มีสภาพนำความร้อนต่ำสุดรูปที่ 2.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.12 สภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องของ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ x ต่างๆ [4]

ผลการทดลองที่เกิดขึ้นนั้นสามารถอธิบายได้ว่าเกิดจาก CuFeO_2 เป็นสารประกอบโครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์ ที่มีหน่วยเซลล์เป็นแบบเฮกซะโกนัล แต่ทว่า CuMnO_2 แม้ว่าจะมีสูตรทางเคมีคล้ายกันแต่มีโครงสร้างผลึกแบบคริสเทอไรท์ มีหน่วยเซลล์เป็นแบบโมโนคลินิก ดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 โครงสร้างผลึกแบบ (ก)เตลาฟอสไซด์ของ CuFeO_2 (ข)คริสเทอไรท์ของ CuMnO_2 [28]

ซึ่งการที่ Mn ไปแทนที่ในตำแหน่ง Fe จนเกิดเป็นสารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เป็นการทำให้หน่วยเซลล์เกิดการบิดรูปและทำให้เกิดความบกพร่องแบบจุด โฟนอนจึงเกิดการกระเจิงมากขึ้น สภาพนำความร้อนจึงลดลง อธิบายได้ดังสมการ

$$\kappa = \frac{1}{A + BT} \quad (2.139)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

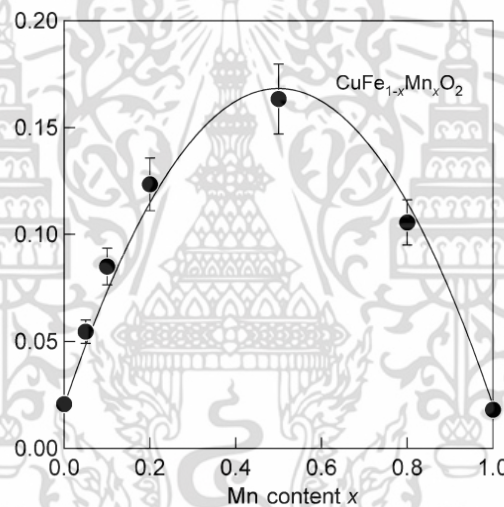
เมื่อ A เป็นค่าคงที่ ที่ขึ้นกับค่าผลรวมการกระเจิงของโฟนอน ดังสมการ

$$A = \frac{\pi^2 V \theta_D}{3 h v^2} \Gamma \quad (2.140)$$

โดยที่ ค่าผลรวมการกระเจิงของโฟนอน Γ อยู่ในรูปแบบ

$$\Gamma = x(1-x) \left(\left(\frac{M_{Mn} - M_{Fe}}{xM_{Mn} + (1-x)M_{Fe}} \right)^2 + \varepsilon \left(\frac{r_{Mn} - r_{Fe}}{xr_{Mn} + (1-x)r_{Fe}} \right)^2 \right) \quad (2.141)$$

เมื่อ M_{Mn}, M_{Fe} , r_{Mn}, r_{Fe} และ ε คือ มวลอะตอม, รัศมีอะตอมของ Mn, Fe และค่าคงที่ที่เกี่ยวข้องกับความเป็นแอนฮาร์โมนิกส์ของสารตัวอย่าง จากการคำนวณค่าผลรวมการกระเจิงของโฟนอน Γ อันเนื่องมาจากปริมาณของ Mn ที่ใส่เข้าไปแทนที่ Fe จะมีลักษณะดังกราฟ



รูปที่ 2.14 ผลรวมการกระเจิงของโฟนอนที่ค่า x ต่างๆ [4]

พบว่าค่าผลรวมการกระเจิงของโฟนอนมากที่สุดเมื่อ $\text{CuFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าสภาพนำความร้อนดังรูปที่ 2.12 ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวได้ประสบความสำเร็จในการลดการนำความร้อนกับสารประกอบระบบ CuFeO_2 แต่ทว่างานวิจัยดังกล่าว ไม่ได้ศึกษาคุณสมบัติด้านอื่นๆ อย่างเช่นสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ทำให้ยังไม่สามารถตอบคำถามได้อย่างชัดเจนว่า การลดค่าสภาพนำความร้อนจะส่งผลกระทบต่อสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ด้วยหรือไม่ จนถึงปัจจุบัน ยังไม่มีงานวิจัยใดที่ศึกษาทางด้านการลดค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ CuCrO_2 ที่เกิดจากการนำ Mn ไป แทนที่ Cr ในสารประกอบ CuCrO_2 เพื่อให้เกิดสารประกอบ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ และผลสืบเนื่องที่ตามมาของสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะอธิบายถึงลำดับขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยขั้นนี้ ซึ่งมีขั้นตอนหลักๆ อยู่สองขั้นตอน โดยในขั้นแรกนั้นจะเริ่มต้นจากการเตรียมสารประกอบ CuCrO_2 โดยที่มีการใส่แมงกานีสลงไปแทนที่โครเมียมบางส่วน ขึ้นต่อมาจะต้องตรวจสอบว่าปริมาณการเจือแมงกานีส แล้วดูการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติด้านการนำความร้อน หลังจากนั้น จะตรวจสอบค่าคุณสมบัติด้านอื่นๆ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพนำไฟฟ้า เพื่อที่ในท้ายที่สุดแล้วจะสามารถสรุปว่าการลดค่าสภาพนำความร้อนจะช่วยให้ค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์สูงขึ้นหรือไม่

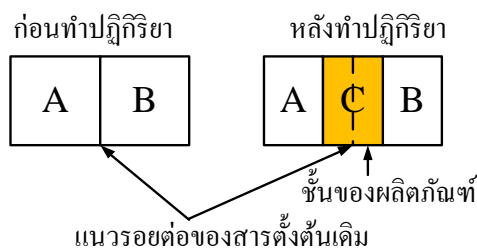
ซึ่งบทนี้จะแบ่งเนื้อหาของเป็นส่วนๆ ดังนี้

- 3.1 การสังเคราะห์สารตัวอย่าง
- 3.2 การวัดสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่าง
- 3.3 การวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง
- 3.4 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าสารตัวอย่าง

3.1 การสังเคราะห์สารตัวอย่าง

3.1.1. วิธีปฏิกิริยาของแข็ง

วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง คือวิธีการเตรียมของแข็งที่เป็นพหุผลึกจากการผสมสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งเข้าด้วยกัน ซึ่งสารตั้งต้นจะไม่ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิห้องแต่จะทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูงตั้งแต่ $500 - 1500^\circ\text{C}$ แตกต่างกันไปตามแต่ชนิดของสารที่ต้องการเตรียม ลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นจะเริ่มจากอนุภาคของสารตั้งต้นบริเวณรอยต่อได้รับพลังงานความร้อนจะเกิดการแพร่มาพบกัน หากว่าสารตั้งต้นที่มาพบกันนั้นมีพลังงานสูงเพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยา ก็จะทำให้เกิดปฏิกิริยารอยต่อของสารตั้งต้นดังรูปที่ 3.1 ดังนั้น อนุภาคของสารตั้งต้นจึงควรมีขนาดเล็กเพื่อเพิ่มผิวสัมผัส[32]



รูปที่ 3.1 การเกิดปฏิกิริยา จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่อุณหภูมิที่เลือกสำหรับปฏิกิริยาของแข็งนั้นจะอิงจาก กฎของทัมมาน(Tamman's rule) ที่กล่าวว่า อุณหภูมิที่ใช้นั้นควรมีค่าน้อยประมาณสองในสามของจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นตัวที่มีจุดหลอมเหลวต่ำที่สุด ซึ่งวิธีปฏิกิริยาของแข็งนั้นเป็นวิธีการเตรียมสารตัวอย่างที่เรียบง่ายและมีค่าใช้จ่ายน้อย แต่บางครั้งสารตั้งต้นอาจจะทำปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์เนื่องจากปฏิกิริยาจะเกิดบริเวณรอยต่อ ดังนั้นจึงอาจจะต้องบดผสม และให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างหลายรอบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ แต่การเตรียมตัวอย่างด้วยวิธีนี้ก็ยังมีข้อจำกัดก็คือ ขนาดอนุภาคของสารตัวอย่างจะมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่

3.1.2 กระบวนการเตรียมสารตัวอย่างในงานวิจัยชิ้นนี้

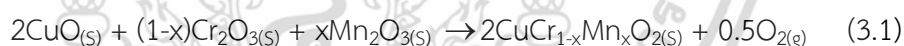
การเตรียมสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ จะใช้สารตั้งต้นดังนี้

ตารางที่ 3.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัยนี้

สาร	ของบริษัท	ความบริสุทธิ์
CuO	Sigma-Aldrich	97 %
Cr_2O_3	Sigma-Aldrich	98 %
Mn_2O_3	Koch Chemical	98 %

โดยการเตรียมสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้จะมีขั้นตอนดังนี้

1. เริ่มต้นจากการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาได้แก่ CuO, Cr_2O_3 , Mn_2O_3 โดยอิงจากสมการ



สารตั้งต้นทั้งหมดจะต้องทำปฏิกิริยากันตามสัดส่วนโดยโมลตามสมการที่ (3.1) ในงานวิจัยนี้จะเตรียมสารตัวอย่างจำนวน 9 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 10 กรัม โดยที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ในแต่ละตัวอย่างนั้น สารตั้งต้นจะต้องนำมาบดผสมให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียวโดยใช้ครกหินหยก



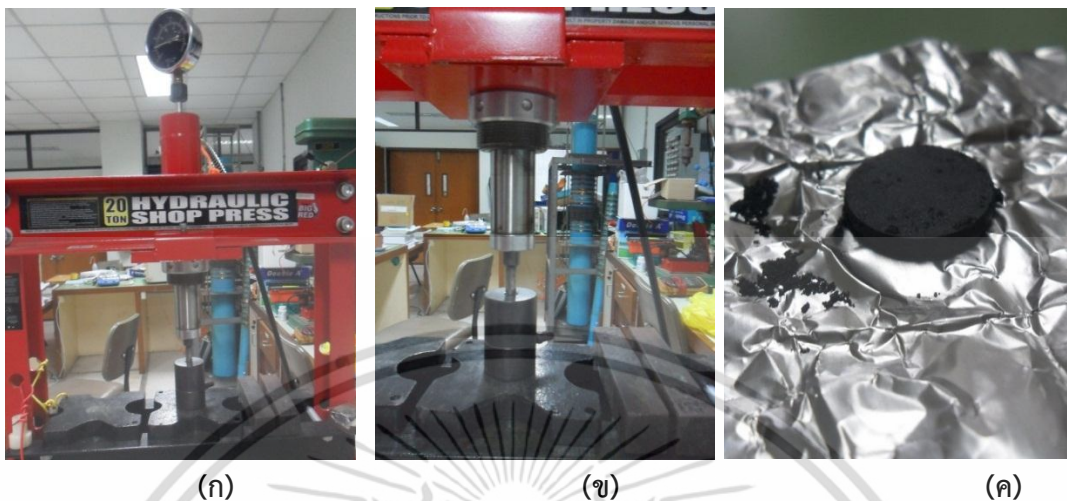
(ก)

(ข)

รูปที่ 3.2 (ก)สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ (ข)ครกหินหยกสำหรับบดผสมสารตั้งต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ขึ้นด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. นำสารตั้งต้นที่ผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกันแล้วนำมาอัดขึ้นรูปโดยใช้แม่พิมพ์โลหะและเครื่องอัดไฮดรอลิก ให้ได้รูปทรงตามแบบจากแม่พิมพ์



รูปที่ 3.3 (ก)เครื่องอัดไฮดรอลิก (ข)การอัดขึ้นรูปสารตัวอย่างด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกและแม่พิมพ์โลหะ (ค) สารตัวอย่างที่ขึ้นรูปเรียบร้อย

3. นำเม็ดสารตัวอย่างไปเผาในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดให้นำสารตัวอย่างออกจากเตาโดยวิธีเอาออกจากเตาอย่างรวดเร็วแล้ววางไว้ที่อุณหภูมิห้อง สารตัวอย่างจะเย็นตัวอย่างรวดเร็ว



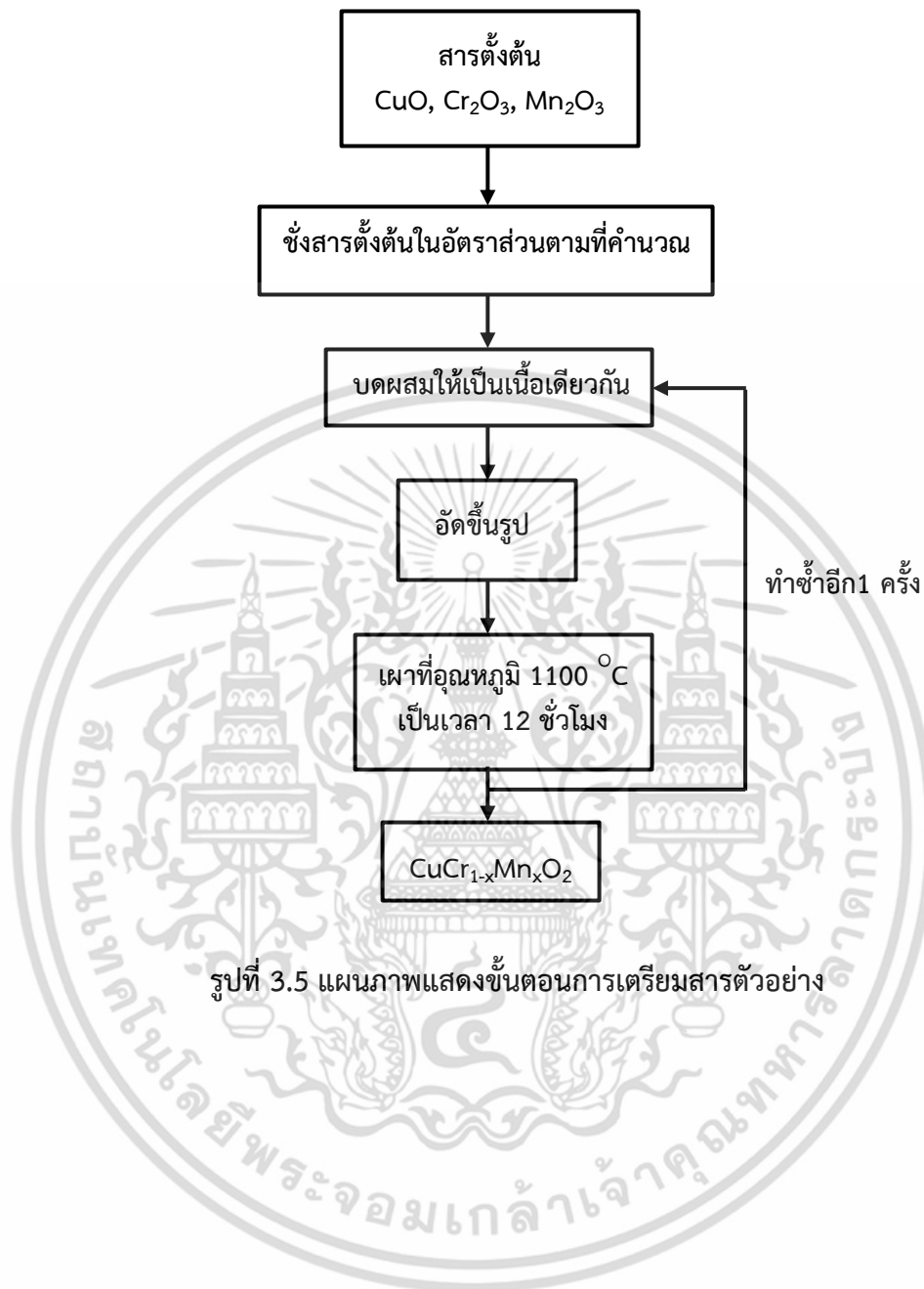
รูปที่ 3.4 เตาไฟฟ้าที่ใช้ในงานวิจัยนี้

4. นำเม็ดสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาในขั้นตอนที่ 3 มาบดให้เป็นผงละเอียดโดยใช้ครกหินหยกอีกครั้ง แล้วจึงทำตามขั้นตอนที่ 2-3 อีกครั้งหนึ่ง

5. สารตัวอย่างเตรียมเสร็จสมบูรณ์พร้อมจะตรวจสอบคุณสมบัติด้านต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากขั้นตอนทั้งหมดสามารถเขียนสรุปเป็นแผนภาพได้ดังนี้

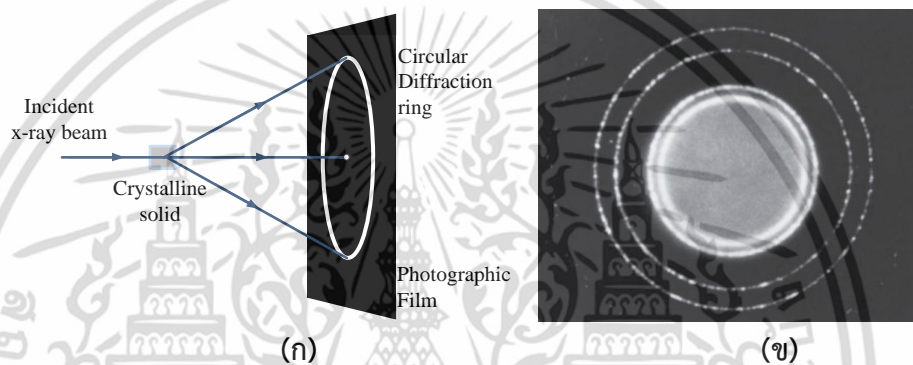


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การวัดสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่าง

3.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

การศึกษาโครงสร้างผลึกมีจุดเริ่มต้นจากการค้นพบรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีคุณสมบัติของความยาวคลื่นที่ใกล้เคียงกับช่องว่างระหว่างอะตอม ทำให้เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับอะตอมก็จะเกิดการกระเจิงเกิดขึ้น เนื่องจากอะตอมมีการจัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบจึงทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern) บนฉาก โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนบนฉากจะมีลักษณะเฉพาะที่แตกต่างกันไป ขึ้นกับโครงสร้างผลึก อีกทั้งยังสามารถนำรูปแบบการเลี้ยวเบนนี้มาคำนวณย้อนกลับทำให้สามารถจำลองภาพการจัดเรียงอะตอมในสามมิติได้ จึงเสมือนว่าเราสามารถมองเห็นอะตอมที่เรียงตัวกันเป็นผลึกโดยใช้รังสีเอ็กซ์[20][21][22]



รูปที่ 3.6 (ก) รังสีเอ็กซ์ที่ถูกกระเจิงโดยผลึก (ข) ลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏบนฉาก [33]

ซึ่งการเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนโดยใช้รังสีเอ็กซ์นั้นได้ถูกอธิบายโดย W.L. Bragg (ซึ่งเขาได้รับรางวัลโนเบลจากการอธิบายการเกิดรูปแบบการแทรกสอดในปี 1915 ร่วมกับ W.H. Bragg ผู้เป็นบิดาของเขา) Bragg อธิบายว่า เนื่องจากวัตถุมีโครงสร้างผลึกที่เป็นระเบียบดังเช่นในรูปที่ 3.7ก ประกอบด้วยระนาบของอะตอมซึ่งสามารถกระเจิงรังสีเอ็กซ์ได้ การกระเจิงดังกล่าวจะเป็นไปตามกฎการสะท้อนของคลื่น นั่นคือมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน อะตอมสองตัวที่อยู่คนละระนาบ มีระยะห่าง d_{hkl} จะมีมุมตกกระทบค่าหนึ่งที่ทำให้รังสีสะท้อนจากอะตอมทั้งสองไปตกกระทบบนฉากแบบเสริมกัน เมื่อความต่างของเส้นทางเดิน (path difference) ของรังสีเอ็กซ์ เป็นจำนวนเต็มเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ดังรูปที่ 3.7ข

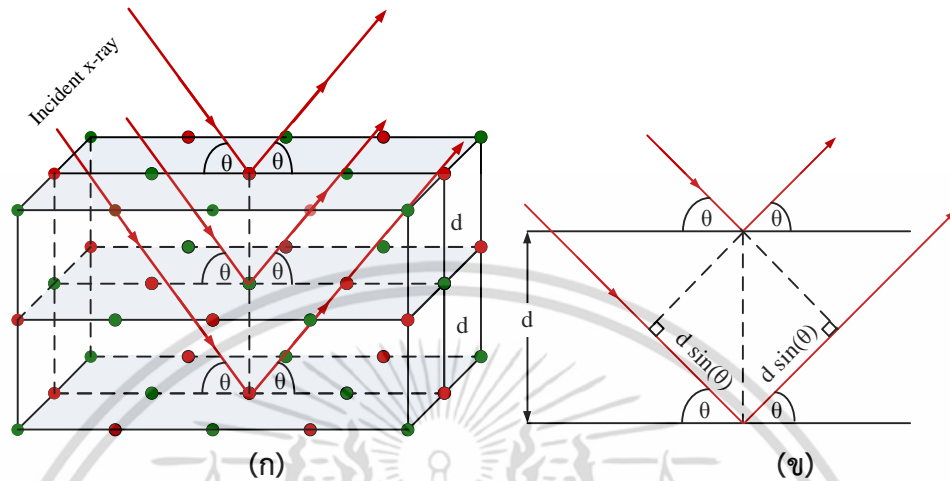
ดังนั้นเงื่อนไขของการเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนจะเป็นไปตามสมการแบรกก์ (Bragg's equation)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

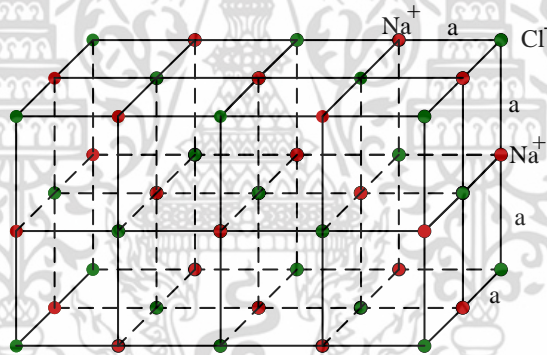
โดยที่ d_{hkl} คือระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ที่อยู่ติดกัน, θ คือมุมของคลื่นตกกระทบและคลื่นสะท้อนที่เท่ากับระนาบที่กำลังพิจารณา, λ คือความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ และ n คือลำดับการสะท้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

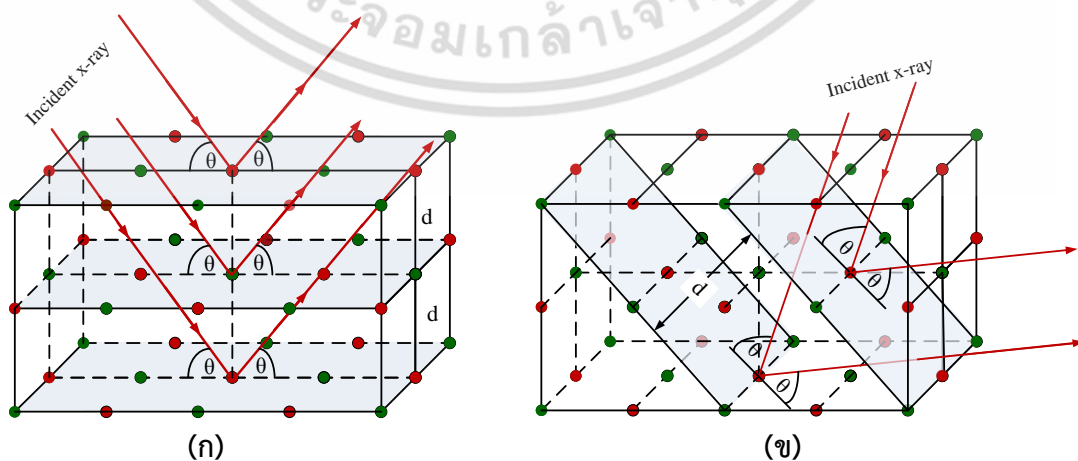
ซึ่งโครงสร้างผลึกนั้นจะมีระนาบจำนวนมาก ที่สามารถกระเจิงรังสีเอ็กซ์ได้ ตัวอย่างเช่นในกรณีของผลึกโซเดียมคลอไรด์ NaCl รังสีเอ็กซ์สามารถกระเจิงในระนาบที่แตกต่างกันได้ ดังเช่นในรูป 3.9ก และ 3.9ข



รูปที่ 3.7 (ก) โครงสร้างผลึกที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบ (ข) ลักษณะของการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์



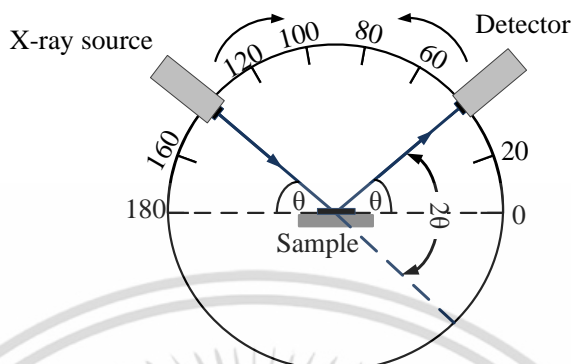
รูปที่ 3.8 โครงสร้างผลึกของ NaCl ที่เรียงตัวกัน อย่างเป็นระเบียบ



รูปที่ 3.9 ระนาบต่างๆของผลึก NaCl ที่สามารถกระเจิงรังสีเอ็กซ์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในทางปฏิบัติจะใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์(Xray diffractometer) ในการศึกษาโครงสร้างผลึกในงานวิจัยนี้ มีส่วนประกอบดังในรูปที่ 3.10 ซึ่งประกอบส่วนสามส่วนหลักๆคือ หนึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่นเดี่ยว สองถาดใส่ตัวอย่าง และสามคือตัวจับความเข้มรังสีเอ็กซ์



รูป 3.10 ส่วนประกอบหลักของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์

เครื่องจะยิงรังสีเอ็กซ์ให้ไปตกกระทบกับตัวอย่างที่ตำแหน่งหนึ่ง ส่วนตัวจับความเข้มรังสีเอ็กซ์จะจับความเข้มของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการกระเจิงที่มุม 2θ ต่างๆ

รูปแบบการเลี้ยวเบนดังกล่าวจะสามารถนำมาใช้ระบุเอกลักษณ์ของโครงสร้างผลึกในวัสดุได้ เพราะโครงสร้างผลึกแต่ละชนิดก็จะมีรูปแบบการจัดเรียงตัวและระยะห่างระหว่างระนาบแตกต่างกัน ทำให้รูปแบบการเลี้ยวเบนที่ออกมาจะแตกต่างกันและมีเอกลักษณ์เฉพาะ รูปแบบการเลี้ยวเบนจึงเหมือนกับเป็นลายนิ้วมือของโครงสร้างผลึกแต่ละชนิด นอกเหนือจากนั้น ยังสามารถใช้สัญญาณดังกล่าววิเคราะห์ค่าคงที่ของโครงสร้างผลึก ได้อีกด้วย

โดยในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ รุ่น X'Pert-MPD ของบริษัท PANalytical ที่ คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ภายใต้เงื่อนไขการทดสอบที่จะสแกนมุม $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$, $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ / \text{step}$, time constant = 1 s/step

3.2.1.1 การระบุเอกลักษณ์ของสารประกอบ

เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดจะมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันไป ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้จากการนำสารประกอบไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิครังสีเอ็กซ์นั้น จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัว นักวิทยาศาสตร์จึงได้รวบรวมรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารประกอบต่างๆ รวมกันไว้เป็นฐานข้อมูลโดยองค์กรชื่อว่า JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) ซึ่งสามารถนำรูปแบบการเลี้ยวเบนจากในฐานข้อมูลนี้มาใช้เป็นมาตรฐานสำหรับอ้างอิง ถ้าหากต้องการทราบว่าสารตัวอย่างที่กำลังสนใจนั้นเป็นสารประกอบของอะไรและมีโครงสร้างผลึกแบบใด ก็สามารถวิเคราะห์ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโทมิเตอร์ แล้วนำรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้ไปเทียบกับมาตรฐาน โดยดูที่ตำแหน่งของพีค(Peak)และความเข้มสัมพัทธ์(Relative intensity) ถ้าหากพีคแล้วความเข้มสัมพัทธ์ตรงกับไฟล์มาตรฐาน JCPDs หมายเลขใด ก็สามารถระบุว่าเป็นสารประกอบนั้นได้

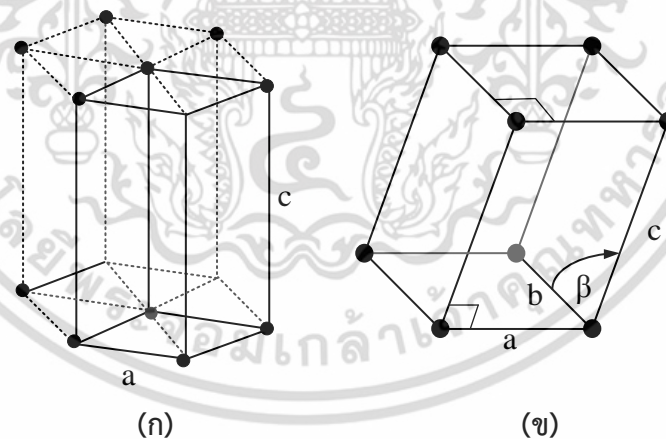
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.1.2 การหาค่าคงที่โครงผลึก

จากรูปแบบการเลี้ยวเบน ที่พีค ณ 2θ ใดๆและค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} โดยใช้สมการของแบร็ก ในสมการที่ 3.2 ซึ่งข้อมูลระยะห่างระหว่างระนาบนี้สามารถนำมาใช้คำนวณค่าคงที่โครงผลึก(lattice constant) โดยความสัมพันธ์ระหว่างระนาบ hkl ระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} และค่าคงที่โครงผลึก ของโครงสร้างผลึกใช้ในงานวิจัยนี้คือ โครงสร้างผลึกชนิดเฮกซะโกนอล(Hexagonal)และ โมโนคลีนิก(Monoclinic) เป็นดังสมการ

ตารางที่ 3.2 ความสัมพันธ์ระหว่างระนาบ hkl ระยะห่างระหว่างระนาบ และค่าคงที่โครงผลึกของโครงสร้างผลึกใช้ในงานวิจัยนี้คือ โครงสร้างผลึกชนิดเฮกซะโกนอลและ โมโนคลีนิก

ชนิดของโครงผลึก	ความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระนาบกับค่าคงที่แลตทิซ
Hexagonal $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Monoclinic $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$



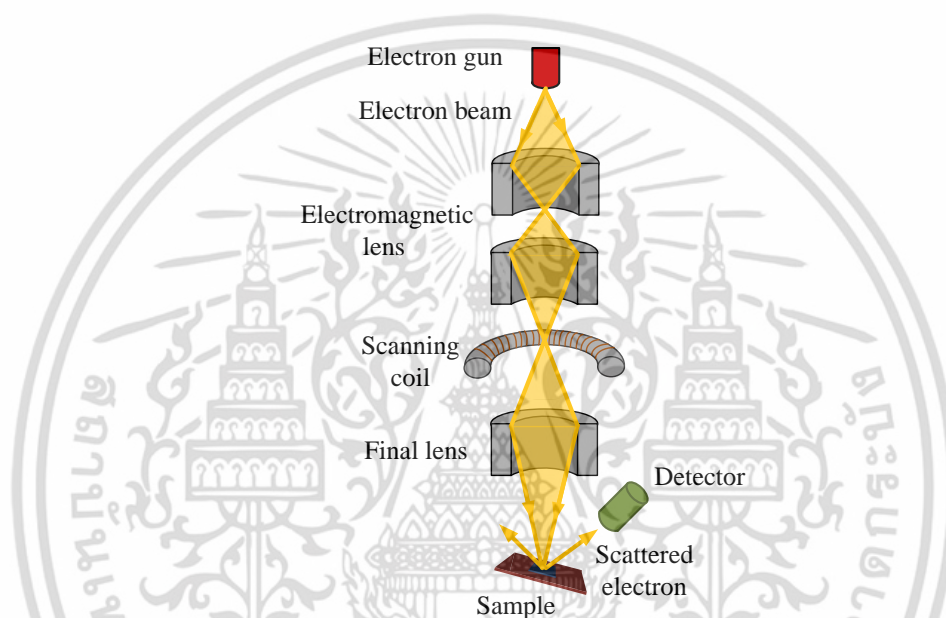
รูป 3.11 (ก)หน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอล (ข)หน่วยเซลล์แบบโมโนคลีนิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanning electron microscope) หรือที่เรียกสั้นๆว่า SEM เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนในการสร้างภาพโดยการส่งลำอิเล็กตรอนกราดไปบนผิวหน้าของวัสดุที่ทดสอบและเกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอนกลับมา ทำให้สามารถนำข้อมูลนี้ไปประมวลผลสร้างเป็นภาพ ซึ่งSEM สามารถสร้างภาพที่มีกำลังขยายได้ตั้งแต่ 10 - 100,000 เท่า[34] โดยในงานวิจัยนี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด รุ่น JSM-5410LV ของ JEOL ที่บริษัท DoSEM24hr

ซึ่งส่วนประกอบและการทำงานของ SEM แสดงในรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 โครงสร้างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ด้านบนสุดเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจะถูกเร่งให้เคลื่อนลงมาด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating voltage) โดยลำของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) ทำให้ลำอิเล็กตรอนไปตกลงบนสารตัวอย่าง เมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบกับสารตัวอย่างก็จะเกิดการกระเจิง ซึ่งจะมีตัวตรวจจับสัญญาณจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่สะท้อนเข้ามาแล้วจะนำสัญญาณที่ได้ไปประมวลผลเป็นภาพอีกต่อหนึ่ง

3.2.3 การตรวจสอบเลขออกซิเดชันด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

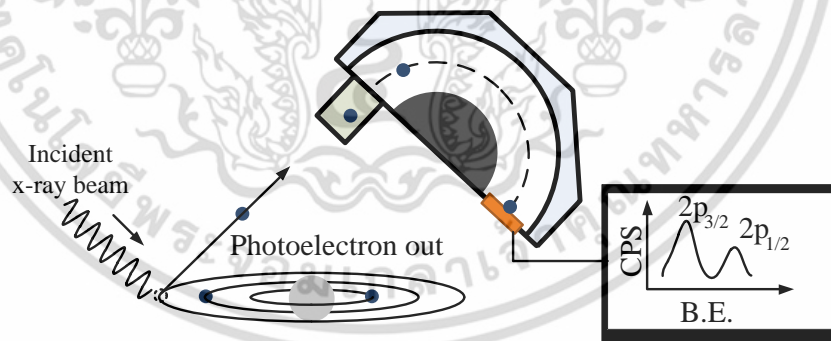
เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy) เรียกสั้นๆว่า XPS เทคนิคดังกล่าวนี้สามารถใช้ตรวจสอบชนิดและสถานะออกซิเดชันของธาตุต่างๆในสารประกอบได้[35] โดยในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง XPS รุ่น AXIS Ultra DLD ของบริษัท Kratos ของศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์ (THEP-center)

ซึ่งมีหลักการวิเคราะห์ตัวอย่างดังนี้ คือจะใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียวให้ไปตกกระทบกับสารตัวอย่างเพื่อกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอน (Photo electron) ซึ่งจะตรวจวัดพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน ดังรูปที่ 3.13 เมื่อทราบค่าพลังงานจลน์จะสามารถวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาได้จากสมการ

$$K.E. = h\nu - B.E. - e\Phi \quad (3.3)$$

โดยที่ K.E. คือพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ตรวจวัด, $h\nu$ คือพลังงานโฟตอนของรังสีเอกซ์, B.E. คือพลังงานยึดเหนี่ยวของโฟโตอิเล็กตรอนตัวนั้น และ $e\Phi$ คือฟังก์ชันงานของเครื่องมือวัด

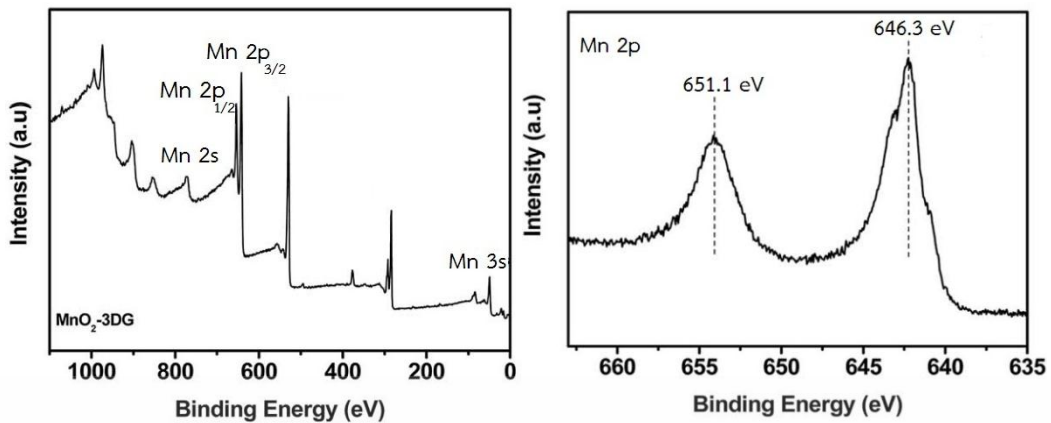
เนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวดังกล่าวจะเป็นค่าที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังนั้นจึงสามารถระบุชนิดชนิด ลักษณะทางพันธะเคมี และเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่าง โดยนำผลการทดลองไปเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิงก็จะสามารถรู้ชนิดและสถานะออกซิเดชันของตัวอย่างได้



รูปที่ 3.13 เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

ผลการทดลองวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิค XPS นี้ จะได้ออกมาในรูปแบบของสเปกตรัมในลักษณะดังเช่นในรูปที่ 3.14 ซึ่งจะเกิดพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวค่าต่างๆ ซึ่งค่าดังกล่าวขึ้นกับองค์ประกอบของสารตัวอย่าง พันธะเคมี และเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่าง โดยที่ความเข้มสัมพัทธ์ที่วัดได้ จะแสดงถึงปริมาณของธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่างนั้นโดยตรง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



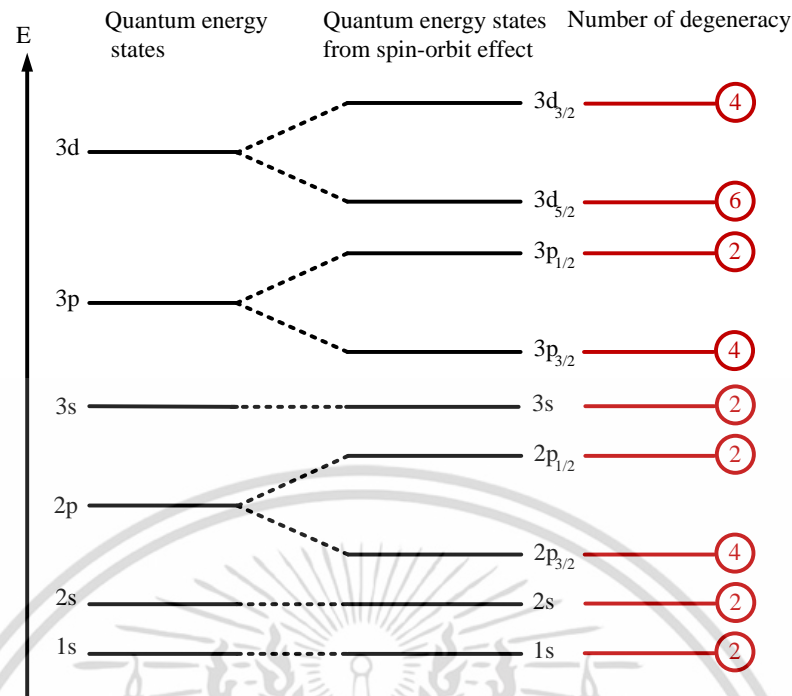
รูปที่ 3.14 ลักษณะของพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่างๆ[36]

พีคของ XPS แต่ละพีคจะระบุพลังงานยึดเหนี่ยว(binding energy)ของอิเล็กตรอนในสถานะหนึ่งสถานะถูกกำหนดโดยเลขควอนตัม n, j, m_j โดยที่ n คือเลขควอนตัมหลัก(Principal quantum number), j คือเลขควอนตัมที่เป็นผลรวมของเลขออร์บิทัล(Orbital quantum number, l)กับเลขควอนตัมของสปินอิเล็กตรอน(Spin quantum number, s)รวมกัน $j=l+s$ และ m_j เป็นควอนตัมเชิงแม่เหล็ก (magnetic quantum number) เลขควอนตัมต่างๆที่กำหนดสถานะอิเล็กตรอนจะมีคุณสมบัติดังนี้

ตารางที่ 3.3 สถานะของอิเล็กตรอนที่ถูกกำหนดโดยเลขควอนตัมต่างๆ

เลขควอนตัม	ค่าต่างๆที่เป็นไปได้
n	0, 1, 2, 3, ..., n
l	0, 1, 2, 3, ..., n-1
s	1/2
$j=l+s$	1/2, 3/2, 5/2, ... , n - 1/2
m_j	$-j, -j+1, \dots, j$

ซึ่งสามารถเขียนแสดงการจัดเรียงอิเล็กตรอนในแต่ละสถานะได้ดังแผนภาพในรูปที่ 3.15 โดยที่จำนวนดีเจเนอเรซี(Degeneracy) นี้จะสัมพันธ์กับความสูงของพีคโดยตรง ถ้าสถานะใดที่มีจำนวนดีเจเนอเรซีมากพีคก็จะสูงมากขึ้นตามไปด้วยดังเช่นในภาพที่ เช่นได้ชี้ว่าสถานะ $2p_{1/2}$ และ $2p_{3/2}$ มีจำนวนดีเจเนอเรซีมากกว่าสถานะ $2s$ ทำให้พีคสถานะ $2p_{1/2}$ และ $2p_{3/2}$ มีความสูงมากกว่าพีค $2s$ ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.15 แผนภาพแสดงระดับพลังงานของอิเล็กตรอนในสถานะต่างๆ

ในส่วนการคำนวณสัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆที่สนใจในงานวิจัยนี้ ซึ่งได้แก่ Cu, Cr, Mn, และ O ของสารตัวอย่างใช้วิธีการตามเอกสารอ้างอิง[35] โดยใช้ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในไอออนต่างๆที่แสดงในตารางที่ 3.4 เป็นตัวอ้างอิง[37][38][39][40] เพื่อแยกสเปกตรัมออกป็นพีคต่างๆ โดยแยกคิดดังนี้

Cu

สัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของ Cu¹⁺ และ Cu²⁺ ใน CuCr_{1-x}Mn_xO₂ จะคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Cu}^{1+} = \frac{\text{Cu(I)}}{\text{Cu(I)} + \text{Cu(II)}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Cu}^{2+} = \frac{\text{Cu(II)}}{\text{Cu(I)} + \text{Cu(II)}} \times 100 \quad (3.5)$$

โดยที่ Cu(I), Cu(II) คือพื้นที่ใต้พีครวมของ Cu¹⁺ และ Cu²⁺ ในสเปกตรัมของ XPS ที่แยกออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cr

สัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของ Cr^{3+} และ Cr^{4+} ใน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ จะคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Cr}^{3+} = \frac{\text{Cr(III)}}{\text{Cr(III)} + \text{Cr(IV)}} \times 100 \quad (3.6)$$

$$\text{Cr}^{4+} = \frac{\text{Cr(IV)}}{\text{Cr(III)} + \text{Cr(IV)}} \times 100 \quad (3.7)$$

โดยที่ Cr(III), Cr(IV) คือพื้นที่ใต้พีคของ Cr^{3+} และ Cr^{4+} ในสเปกตรัมของ XPS ที่แยกออกมา

Mn

สัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของ Mn^{2+} , Mn^{3+} และ Mn^{4+} ใน $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ จะคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$\text{Mn}^{2+} = \frac{\text{Mn(II)}}{\text{Mn(II)} + \text{Mn(III)} + \text{Mn(IV)}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$\text{Mn}^{3+} = \frac{\text{Mn(III)}}{\text{Mn(II)} + \text{Mn(III)} + \text{Mn(IV)}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$\text{Mn}^{4+} = \frac{\text{Mn(IV)}}{\text{Mn(II)} + \text{Mn(III)} + \text{Mn(IV)}} \times 100 \quad (3.10)$$

โดยที่ Mn(II), Mn(III), Mn(IV) และ คือพื้นที่ใต้พีคของ Mn^{2+} , Mn^{3+} และ Mn^{4+} ในสเปกตรัมของ XPS ที่แยกออกมา

O

สัดส่วนเปอร์เซ็นต์ของ Lattice oxygen, Excess oxygen $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ จะคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$O_{lat} = \frac{O_{lat}}{O_{lat} + O_{ex}} \times 100 \quad (3.11)$$

$$O_{ex} = \frac{O_{ex}}{O_{lat} + O_{ex}} \times 100 \quad (3.12)$$

โดยที่ O_{lat} , O_{ex} คือพื้นที่ใต้พีคของ Lattice oxygen และ Excess oxygen ในสเปกตรัมของ XPS ที่แยกออกมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

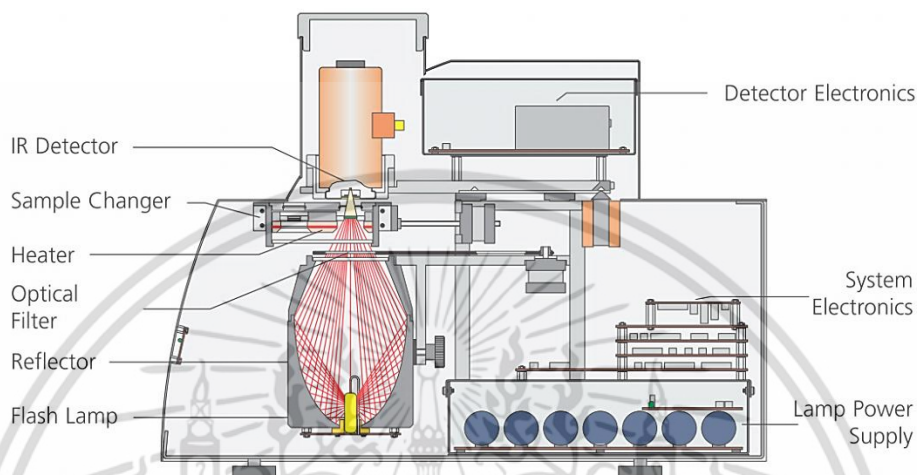
ตารางที่ 3.4 ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในไอออนต่างๆ สำหรับใช้แยกสเปกตรัม

ไอออน	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน	
	$2p_{3/2}$ (eV)	$2p_{1/2}$ (eV)
Cu^{1+}	932.8	952.8
Cu^{2+}	934.4	954.4
Cr^{3+}	576.5	586.0
Cr^{4+}	577.4	587.4
Mn^{2+}	640.3	653
Mn^{3+}	641.8	653.4
Mn^{4+}	643.3	654.6
O	1s (eV)	
Lattice oxygen	530.1	
Excess oxygen	531.2	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง

ในงานวิจัยชิ้นนี้จะวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิ 323-523 K ด้วยเทคนิคเลเซอร์แฟลช[41] โดยใช้เครื่องวัดสภาพนำความร้อนรุ่น LFA 447 Nano flash ของบริษัท NETZSCH ที่ศูนย์ความเป็นเลิศด้านแก้ว วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต



รูปที่ 3.16 ส่วนประกอบต่างๆของเครื่องวัดสภาพนำความร้อนรุ่น LFA 447 Nano flash ของบริษัท NETZSCH

เทคนิคเลเซอร์แฟลชเป็นเทคนิคที่วัดค่าสภาพนำความร้อนโดยทางอ้อม เทคนิคนี้จะมีการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างด้วยพัลส์ของแสงที่ผิวด้านหน้าของสารตัวอย่าง แล้วจับเวลาที่ความร้อนใช้ในการเคลื่อนที่มาถึงอีกด้านของสารตัวอย่าง พร้อมกับวัดอุณหภูมิไปด้วย ด้วยวิธีการดังกล่าวทำให้สามารถตรวจวัดค่า

1. ค่าสภาพการแพร่ความร้อน(Thermal Diffusivity, α)
2. ค่าความจุความร้อน(Heat capacity, C_p)

ดังนั้นค่าสภาพนำความร้อนจะสามารถคำนวณได้จากสมการ

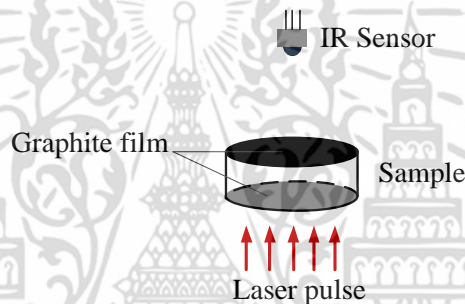
$$\kappa = \rho \alpha C_p \quad (3.13)$$

โดยที่เราจะต้องรู้ค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ρ ซึ่งหลักการสำหรับการวัดค่า α , C_p จะให้รายละเอียดในหัวข้อถัดไป

3.3.1 ค่าสภาพค่าสภาพการแพร่ความร้อน

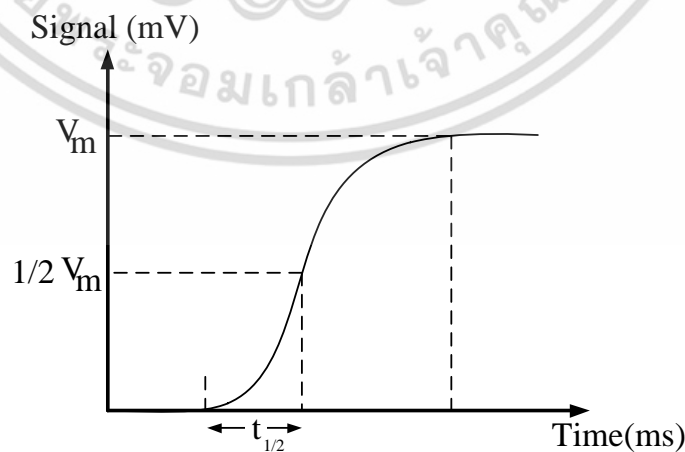
ค่าสภาพการแพร่ความร้อน เป็นค่าคุณสมบัติที่บ่งชี้ถึงความไวในการตอบสนองต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ค่าคุณสมบัติดังกล่าวสามารถวัดได้โดยใช้เทคนิคเลเซอร์แฟลช และสุดท้ายจะใช้เพื่อนำไปคำนวณหาค่าสภาพนำความร้อนต่อไป

เทคนิคเลเซอร์แฟลช อธิบายได้ด้วยรูปที่ 3.17 จะเริ่มต้นจากการให้ความร้อนโดยอาศัยพัลส์ของแสงที่มีความเข้มสูง ยิ่งเข้าไปที่ด้านหน้าของตัวอย่างในช่วงเวลาสั้นๆ ประมาณพัลส์ละ $500 \mu\text{s}$ โดยในทางปฏิบัติก่อนจะยิงแสงไปที่สารตัวอย่าง จะมีการเคลือบผิวหน้าทั้งสองด้านของตัวอย่างด้วยฟิล์มของแกรไฟต์บางๆ เพื่อช่วยให้ผิวหน้าของสารตัวอย่างดูดกลืนพลังงานความร้อนจากพัลส์ของแสงเท่าๆกัน หลังจากที่พัลส์ของแสงตกกระทบกับผิวหน้าของสารตัวอย่างแล้ว จะเกิดการแพร่ของพัลส์ความร้อนไปที่อีกด้านหนึ่งของตัวอย่าง เมื่อพัลส์ความร้อนไปถึงอีกด้านทำให้อุณหภูมิอีกด้านสูงขึ้น สารตัวอย่างจะแผ่รังสีอินฟราเรดออกมา ดังนั้นจะสามารถตรวจวัดได้ด้วยเซนเซอร์อินฟราเรด โดยรูปที่ 3.1 เป็นการแสดงแผนภาพของเครื่องมือที่ใช้



รูปที่ 3.17 เทคนิคเลเซอร์แฟลช

สัญญาณที่ได้จากเซนเซอร์อินฟราเรดเทียบกับเวลาจะได้ลักษณะดังรูปที่ 3.18 ซึ่งสัญญาณความต่างศักย์ สามารถแปลงเป็นอุณหภูมิได้ โดยอาศัยความสัมพันธ์ $\Delta V = G\Delta T$ โดยที่ G เป็นค่ากำลังขยายสัญญาณของเซนเซอร์อินฟราเรด



รูปที่ 3.18 สัญญาณที่ได้จากเซนเซอร์อินฟราเรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย W. J. Parker[42] เสนอว่าความกว้างของสัญญาณจะเป็นตัวชี้วัดถึงสภาพการแพร่ความร้อนได้โดยตรง โดยไม่ต้องรู้ปริมาณของความร้อนว่าตกระทบและแพร่ภายในตัวอย่างเท่าใด ค่าสภาพการแพร่ความร้อนสามารถประมาณได้จากความกว้างครึ่งหนึ่งของสัญญาณดังสมการ

$$\alpha = \frac{0.1388 L^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (3.14)$$

โดยที่ $t_{1/2}$ คือเวลาที่สารตัวอย่างมีขึ้นอุณหภูมิได้สูงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด และ L คือความหนาของสารตัวอย่าง

3.3.2 ค่าความจุความร้อน

ค่าความจุความร้อนของวัสดุ C_p หมายถึงปริมาณความร้อน Q ที่ต้องใช้ในการทำให้มวลหนึ่งหน่วยมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นหนึ่งองศา (ที่ ณ สภาวะ ความดันคงที่)

$$C_p = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (3.15)$$

การใช้เทคนิคเลเซอร์เฟลชในการวัดค่าความจุความร้อน จะทำได้โดยการยิงพัลส์ของแสงไปที่สารตัวอย่างแล้ววัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง แล้วนำอุณหภูมิมาเทียบกับตัวอย่างอ้างอิงที่รู้ค่าความจุความร้อนภายใต้เงื่อนไขการทดลองแบบเดียวกัน โดยถือว่าตัวอย่างทั้งสองนั้นมีการดูดกลืนพลังงานความร้อนจากพัลส์ของแสงเท่ากัน

$$Q = (mC_p\Delta T)_{ref} = (mC_p\Delta T)_{sample} \quad (3.16)$$

ซึ่งจะได้ค่าความจุความร้อนจากการวัดค่าความต่างศักย์สูงสุดของตัวอย่างกับตัวอย่างอ้างอิงตามมาสมการ

$$C_{p, sample} = \frac{m_{ref} C_{p, ref} \Delta V_{ref}}{m_{sample} \Delta V_{sample}} \quad (3.17)$$

3.4 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าสารตัวอย่าง

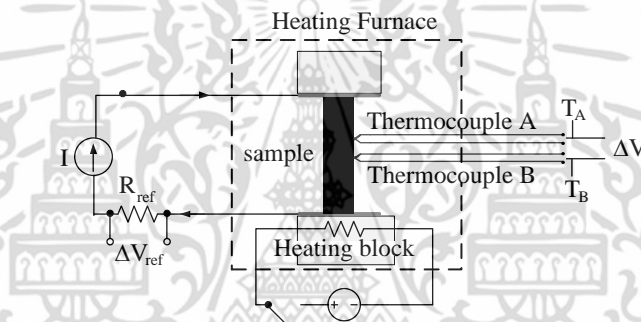
ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าสามารถวัดออกมา โดยติดตั้งชุดอุปกรณ์ดังในรูปที่ 3.19 และ 3.20 สารตัวอย่างจะอยู่ในเตาไฟฟ้าที่ควบคุมอุณหภูมิให้มีค่าต่างๆได้ ซึ่งส่วนใหญ่จะคุมให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 25-700 องศาเซลเซียส โดยที่หากต้องการวัดคุณสมบัติค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิใด ก็ต้องควบคุมอุณหภูมิของเตาให้ได้ตามอุณหภูมิที่ต้องการ เพื่อสร้างสภาวะแวดล้อมของอุณหภูมิกับตัวอย่าง แล้วต่อจากนั้นจึงสามารถเริ่มต้นวัดคุณสมบัติที่ต้องการ ในขั้นตอนการวัดจะเริ่มจากการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าก่อน ต่อจากนั้นจึงเริ่มวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยในงานวิจัยนี้จะวัดสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยใช้เครื่อง ZEM 3 ของบริษัท Ulvac-Rico ที่สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ ศูนย์นนทบุรี โดยสามารถวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงอุณหภูมิ 400 -800 K ซึ่งมีหลักการวัดดังนี้[43]

3.4.1 การวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า

ส่วนประกอบต่างๆสำหรับการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า จะประกอบด้วยสี่ส่วนหลักได้แก่

1. เตาไฟฟ้าสำหรับควบคุมอุณหภูมิแวดล้อมของตัวอย่าง
2. แหล่งจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ (Constant current source) สำหรับจ่ายกระแสไฟฟ้าให้ผ่านไปยังสารตัวอย่าง
3. เทอร์โมคัปเปิล(Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง
4. โวลต์มิเตอร์ สำหรับวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นบนตัวอย่าง



รูปที่ 3.19 การวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า[37]

การวัดจะเริ่มต้นจากการควบคุมอุณหภูมิของสารตัวอย่าง T ให้ได้ตามที่ต้องการก่อนเป็นลำดับแรก โดยอ่านอุณหภูมิของสารตัวอย่างจากเทอร์โมคัปเปิลสองจุด คือจุด A และ B แล้วนำมาเฉลี่ยกัน จะได้อุณหภูมิ T

$$T = \frac{T_A + T_B}{2} \quad (3.18)$$

เมื่อได้อุณหภูมิที่ต้องการแล้ว ต่อมาจะผ่านกระแสไฟฟ้าคงที่ไปที่สารตัวอย่างที่มีความต้านทานไฟฟ้า R โดยระบบจะมีตัวต้านทานอ้างอิง R_{ref} ต่ออนุกรมอีกทีหนึ่งดังในรูป 3.19 เมื่อวัดความต่างศักย์ตกคร่อมสารตัวอย่าง ΔV และความต่างศักย์ตกคร่อมตัวต้านทานอ้างอิง ΔV_{ref} จะสามารถหาความต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่างได้ดังนี้

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta V_{ref}} R_{ref} \quad (3.19)$$

เมื่อทราบค่าความต้านทานของตัวอย่างจากการวัดและตัวอย่างเป็นแท่งสี่เหลี่ยม พื้นที่หน้าตัด A ระยะระหว่างโพรบ(Probe)วัดความต่างศักย์ L จะได้ค่าสภาพต้านทานเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\rho(T) = R \left(\frac{A}{L} \right) \quad (3.20)$$

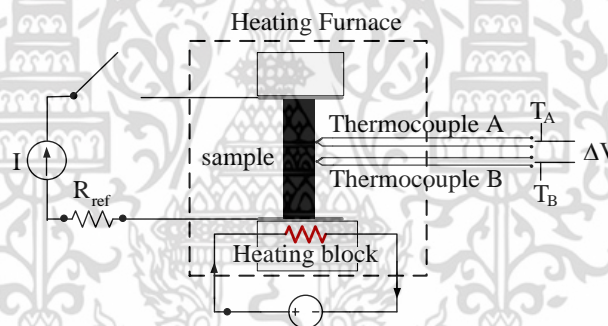
เนื่องจากสภาพนำไฟฟ้าเป็นส่วนกลับของสภาพต้านทาน $\sigma = 1/\rho$ จะได้ว่าสภาพนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ T จะสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\sigma(T) = \frac{1}{R} \left(\frac{L}{A} \right) \quad (3.21)$$

3.4.2 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

ส่วนประกอบต่างๆสำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะประกอบด้วยสี่ส่วนหลักได้แก่

1. เตาไฟฟ้าสำหรับควบคุมอุณหภูมิแวดล้อมของตัวอย่าง
2. ตัวให้ความร้อนเพื่อให้เกิดผลต่างอุณหภูมิ
3. เทอร์โมคัพเปิล(Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง
4. โวลต์มิเตอร์ สำหรับวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นบนตัวอย่าง



รูปที่ 3.20 การวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค

การวัดจะเริ่มต้นจากการควบคุมอุณหภูมิของสารตัวอย่าง T ให้ได้ตามที่ต้องการก่อนเป็นลำดับแรก ต่อมาจะเริ่มให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างบริเวณฐานล่างดังรูปที่ 3.20 เพื่อให้เกิดผลต่างอุณหภูมิ โดยจะวัดอุณหภูมิและความต่างศักย์สองจุด คือ จุด a และ b เมื่อให้ความร้อนจนสารตัวอย่างเกิดผลต่างอุณหภูมิ $\Delta T = T_a - T_b$ และอยู่ในสภาวะคงที่แล้ว(steady state) จะเริ่มอ่านค่าความต่างศักย์ $\Delta V = V_a - V_b$ เมื่อได้ผลต่างอุณหภูมิและความต่างศักย์ จะสามารถคำนวณสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ตามนิยาม

$$S(T) = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_a - V_b}{T_a - T_b} \quad (3.22)$$

โดยนิยามอุณหภูมิที่วัดสัมประสิทธิ์ซีเบคจากอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่าง a และ b

$$T = \frac{T_a + T_b}{2} \quad (3.23)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในส่วนของบทที่ 4 นี้จะพูดถึงผลการวิจัยและการอภิปรายผลที่ได้ จากการศึกษาคุณสมบัติ ด้านต่างๆของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยในขั้นต้นจะพิสูจน์เอกลักษณ์และคุณสมบัติทางโครงสร้างของสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างถูกยืนยันเอกลักษณ์ แล้วสารตัวอย่างจะถูกทดสอบคุณสมบัติด้านความร้อน โดยการวัดค่าสภาพนำความร้อน ค่าสภาพนำไฟฟ้า และสัมประสิทธิ์ซีเบค ซึ่งในบทนี้จะมีการแบ่งหัวข้อการนำเสนอ ดังนี้

4.1 ผลการวัดคุณสมบัติด้านโครงสร้างของสารตัวอย่าง

4.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

4.1.2 ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

4.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

4.1.4 ผลการตรวจสอบเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่างด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอน ที่ ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์

4.2 ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อน

4.2.1 ค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกและค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน

4.2.2 ค่าสภาพนำความร้อนกับความหนาแน่น

4.2.3 ค่าสภาพนำความร้อนกับกลไกการกระเจิงโฟนอน

4.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า

4.3.1 ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า

4.3.2 ผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น

4.3.3 การอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้า

4.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

4.4.1 ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและการวิเคราะห์

4.5 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1 ผลการวัดคุณสมบัติด้านโครงสร้างของสารตัวอย่าง

หลังจากที่ได้เตรียมสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ตามวิธีการที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.1.2 มาแล้วนั้น ในขั้นแรกสารตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจสอบคุณสมบัติด้านโครงสร้างด้วย 4 เทคนิค ซึ่งแบ่งออกเป็นหัวข้อย่อยดังต่อไปนี้

- 4.1.1. เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
- 4.1.2. ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง
- 4.1.3. ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
- 4.1.4. เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (XPS)

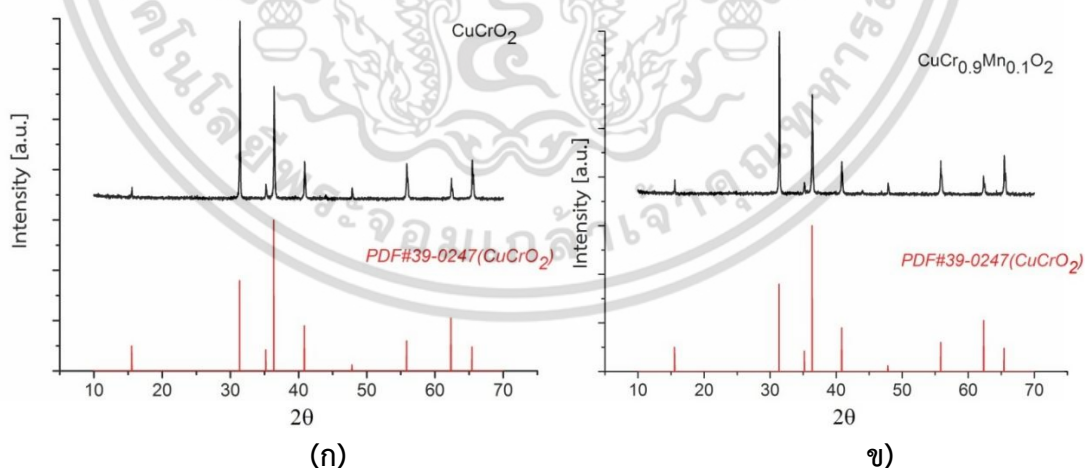
4.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถให้ผลการวิเคราะห์สามส่วน ตามหัวข้อย่อยดังนี้

- 4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์เฟสของสารตัวอย่างจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
- 4.1.1.2 ผลการตรวจสอบทางด้านผลึกวิทยาของสารตัวอย่าง

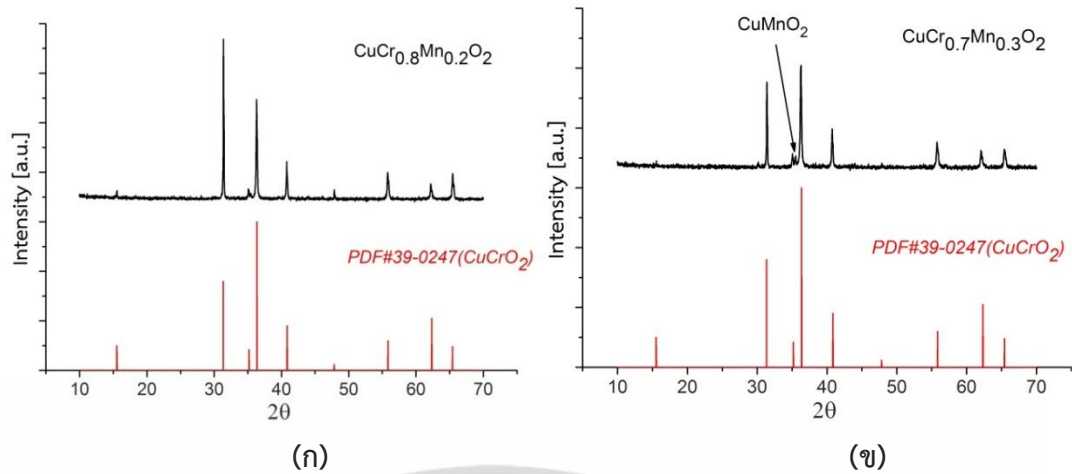
4.1.1.1 ผลการวิเคราะห์เฟสของสารตัวอย่างจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ผลที่ได้จากวิเคราะห์เฟสของสารตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 4.1 - 4.5 ซึ่งแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้ของสารตัวอย่างจำนวน 9 ตัวอย่าง ประกอบไปด้วย $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ รูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่างแต่ละตัว จะถูกนำมาเทียบกับฐานข้อมูลของไฟล์มาตรฐาน JCPDs ดังนี้

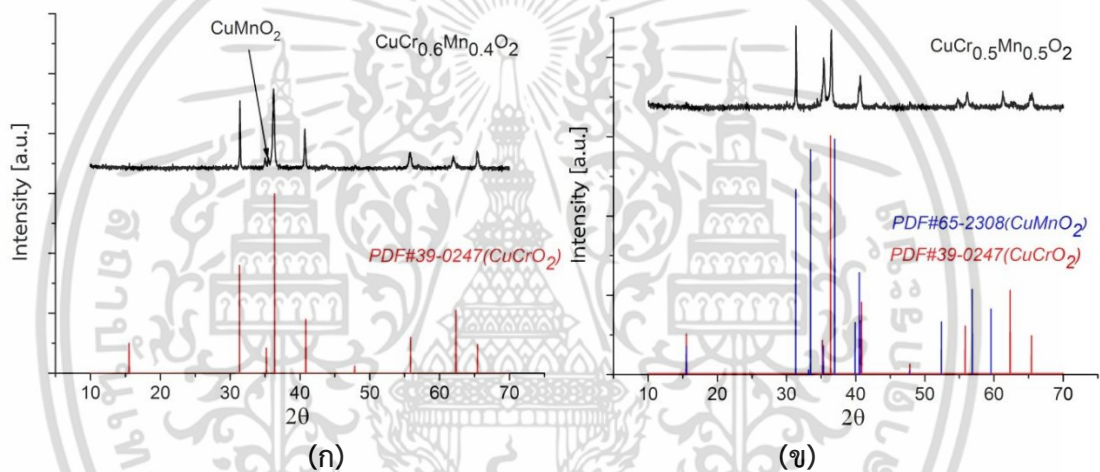


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) CuCrO_2 (ข) $\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

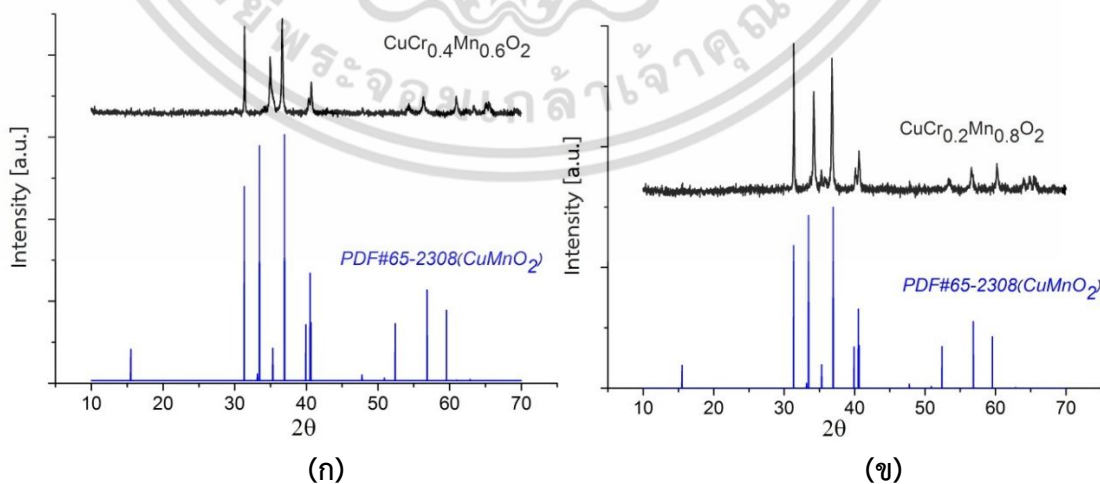
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$
(ข) $\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

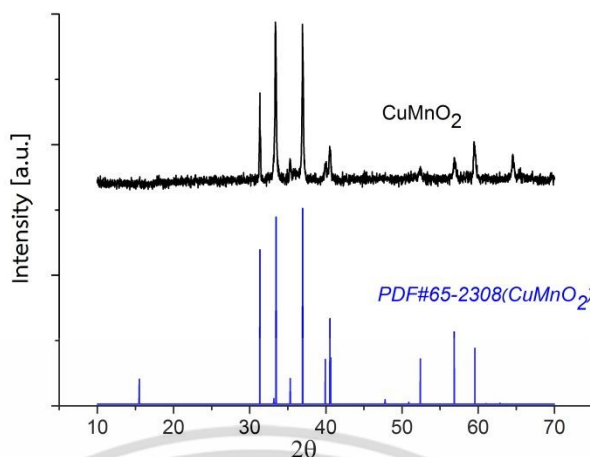


รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$
(ข) $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง (ก) $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$
(ข) $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จากสารตัวอย่าง CuMnO_2

จากผล XRD ของ สารตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 4.1 – 4.5 ทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังนี้ ในส่วนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่มีการนำแมงกานีสไปแทนที่โครเมียมเป็นปริมาณ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ดังต่อไปนี้คือ CuCrO_2 , $\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ดังในรูปที่ 4.1 - 4.3ก มีรูปแบบ XRD ตรงกับกับไฟล์มาตรฐาน PDF#39-0247(CuCrO_2) ซึ่งบ่งชี้ว่าสารตัวอย่างดังกล่าว มีเฟสหลักเป็นโครงสร้างแบบเตลาฟอสไซค์ อยู่ในปริภูมิกลุ่ม(space group) $R\bar{3}m$ โดยมีหน่วยเซลล์เป็นแบบเฮกซะโกนัลแต่เมื่อ $x = 0.3, 0.4$ เริ่มปรากฏเฟสของ CuMnO_2 ที่มีโครงสร้างแบบคริมเนอไรท์ ออกมาในลักษณะที่เป็นเฟสแปลกปลอม

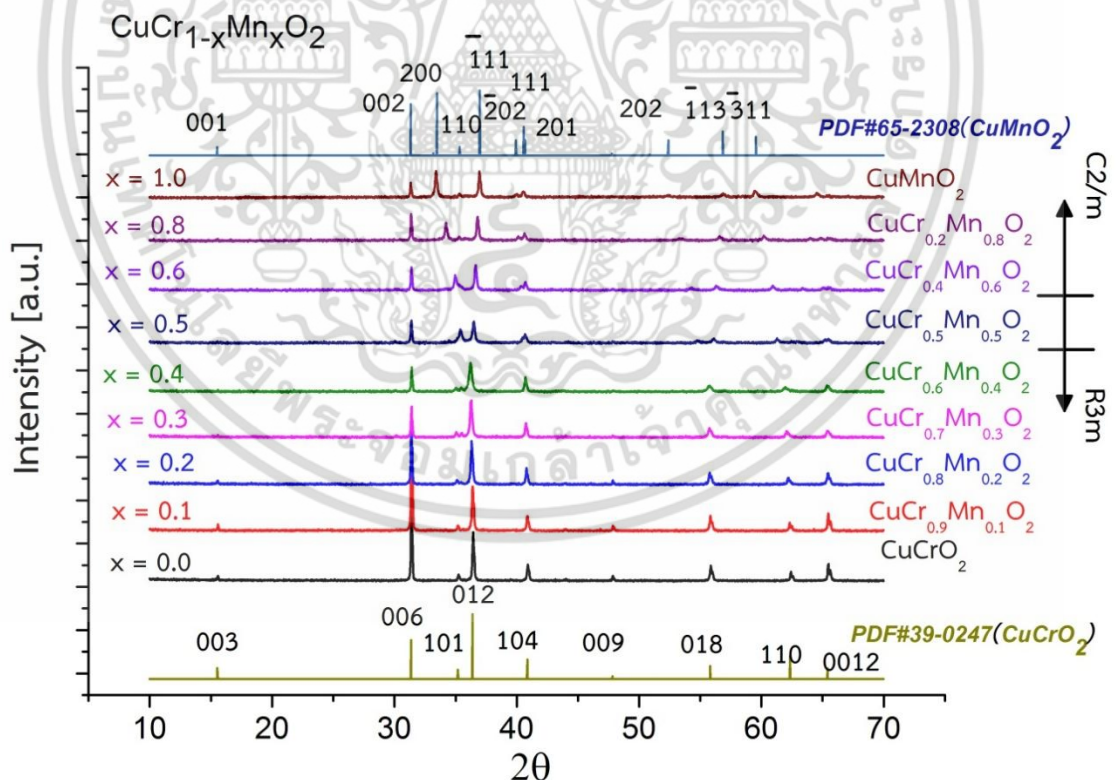
ที่ปริมาณแมงกานีสที่ค่า $x = 0.5$ สารตัวอย่างจะมีรูปแบบ XRD ที่ความกว้างระหว่างไฟล์มาตรฐาน PDF#39-0247(CuCrO_2) และ PDF#65-2308(CuMnO_2) บ่งชี้ว่าสารตัวอย่างดังกล่าว มีเฟสกว้างระหว่างเตลาฟอสไซค์กับคริมเนอไรท์

สุดท้ายเมื่อเพิ่มปริมาณแมงกานีสไปที่ค่า $x = 0.6, 0.8, 1.0$ เขียนเป็นสูตรเคมีได้เป็น $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$, CuMnO_2 รูปแบบ XRD มีลักษณะตรงกับไฟล์มาตรฐาน PDF#65-2308(CuMnO_2) บ่งชี้ว่า สารตัวอย่างนั้น มีเฟสหลักเป็นโครงสร้างแบบคริมเนอไรท์ อยู่ในปริภูมิกลุ่ม $C2/m$ โดยมีหน่วยเซลล์เป็นแบบโมโนคลินิก

ซึ่งทั้งผล XRD ทั้งหมดสามารถสรุปดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.6 ได้ดังนี้ โดยรายละเอียดของค่าคงที่ของโครงสร้างในหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างที่ได้จะแสดงในหัวข้อ 4.1.1.2 อย่างละเอียดอีกทีหนึ่ง

ตารางที่ 4.1 ตารางสรุปลักษณะโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0 - 1.0$)

สารตัวอย่าง	ชนิดของโครงสร้างผลึก	ชนิดของหน่วยเซลล์	ปริภูมิกลุ่ม (Space group)	หมายเหตุ
CuCrO_2	เตลาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	$(R\bar{3}m)$	-
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	เตลาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	$(R\bar{3}m)$	-
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	เตลาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	$(R\bar{3}m)$	-
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	เตลาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	$(R\bar{3}m)$	พบเฟส CuMnO_2 เป็นเฟสแปลกปลอม
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	เตลาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	$(R\bar{3}m)$	พบเฟส CuMnO_2 เป็นเฟสแปลกปลอม
$\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	เตลาฟอสไซด์ / ครีมเนอไรท์	เฮกซะโกนอล / โมโนคลีนิก	$(R\bar{3}m), (C2/m)$	-
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	ครีมเนอไรท์	โมโนคลีนิก	$(C2/m)$	-
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	ครีมเนอไรท์	โมโนคลีนิก	$(C2/m)$	-
CuMnO_2	ครีมเนอไรท์	โมโนคลีนิก	$(C2/m)$	-



รูปที่ 4.6 ภาพรวมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0 - 1.0$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.1.2 ผลการตรวจสอบทางด้านผลึกวิทยาของสารตัวอย่าง

การทดสอบด้านผลึกวิทยาจะเป็นการศึกษาคุณสมบัติต่างๆของสารตัวอย่างดังนี้

4.1.1.2.1 ค่าคงที่โครงผลึก

4.1.1.2.2 ปริมาตรในหน่วยเซลล์และความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่าง

4.1.1.2.1 ค่าคงที่โครงผลึก

จากในหัวข้อที่ 4.1.1.1 ได้แสดงการเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างที่ได้กับฐานข้อมูลไฟล์มาตรฐาน JCPDs ทำให้ได้ข้อสรุปเกี่ยวกับชนิดของหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างแต่ละตัว ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงจะนำเสนอการคำนวณค่าคงที่ของโครงผลึกของสารตัวอย่างแต่ละตัว โดยใช้ตำแหน่งของพีค (2θ) โดยในงานวิจัยนี้ใช้รังสีเอ็กซ์ $\text{Cu } K_{\alpha}$ ที่มีความยาวคลื่น $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ซึ่งจะต้องมีขั้นตอนต่างๆดังนี้

1. คำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ใดๆ (d_{hkl}) ของสารตัวอย่างแต่ละตัว โดยผลการทดลองร่วมกับใช้สมการของแบร็ก

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (0.1)$$

โดยที่ ตำแหน่งของพีคที่มุม 2θ ใดๆจะได้รับการทดลอง, ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ และ $n = 1$

2. ใช้สมการความสัมพันธ์ ระหว่างระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ใดๆ (d_{hkl}) กับค่าคงที่ของโครงผลึก สำหรับหน่วยเซลล์แบบเอ็กซีเททราฮีดรอล

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (0.2)$$

หน่วยเซลล์แบบโมโนคลินิก

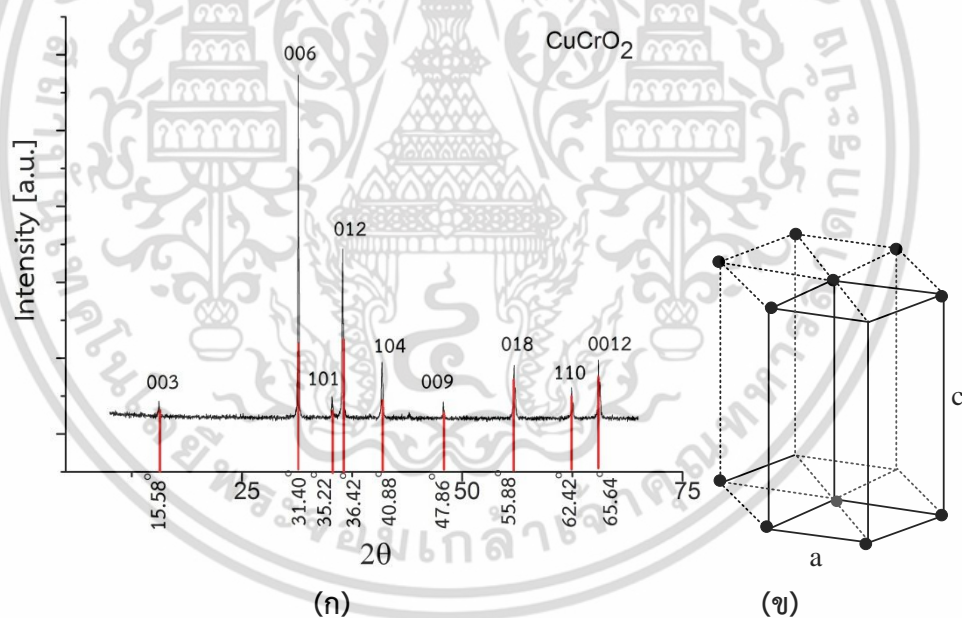
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \theta}{ac} \right) \quad (0.3)$$

จะคำนวณ (d_{hkl}) ของสารตัวอย่างแต่ละตัวโดยใช้ผลการทดลองและสมการที่ 4.1 ได้ผลดังนี้

CuCrO₂

ตารางที่ 4.2 แสดงตำแหน่งพิกัดและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง CuCrO₂

พิกัดลำดับที่	ตำแหน่งพิกัดที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin \theta$	$d_{hkl} (\text{Å}^\circ)$
1	15.58	0 0 3	0.1355	$d_{003}=5.682$
2	31.40	0 0 6	0.2706	$d_{006}=2.846$
3	35.22	1 0 1	0.3025	$d_{101}=2.546$
4	36.42	0 1 2	0.3125	$d_{012}=2.464$
5	40.88	1 0 4	0.3492	$d_{104}=2.205$
6	47.86	0 0 9	0.4056	$d_{009}=1.899$
7	55.88	0 1 8	0.4685	$d_{018}=1.643$
8	62.42	1 1 0	0.5181	$d_{110}=1.486$
9	65.64	0 0 12	0.5420	$d_{0012}=1.421$

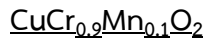


รูปที่ 4.7 (ก) ตำแหน่งพิกัดของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCrO₂ (ข) หน่วยเซลล์ของ CuCrO₂

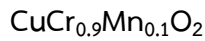
จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.2 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.2 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ CuCrO₂ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} a &= 2.974 \text{ Å} \\ c &= 17.06 \text{ Å} \end{aligned} \quad (0.4)$$

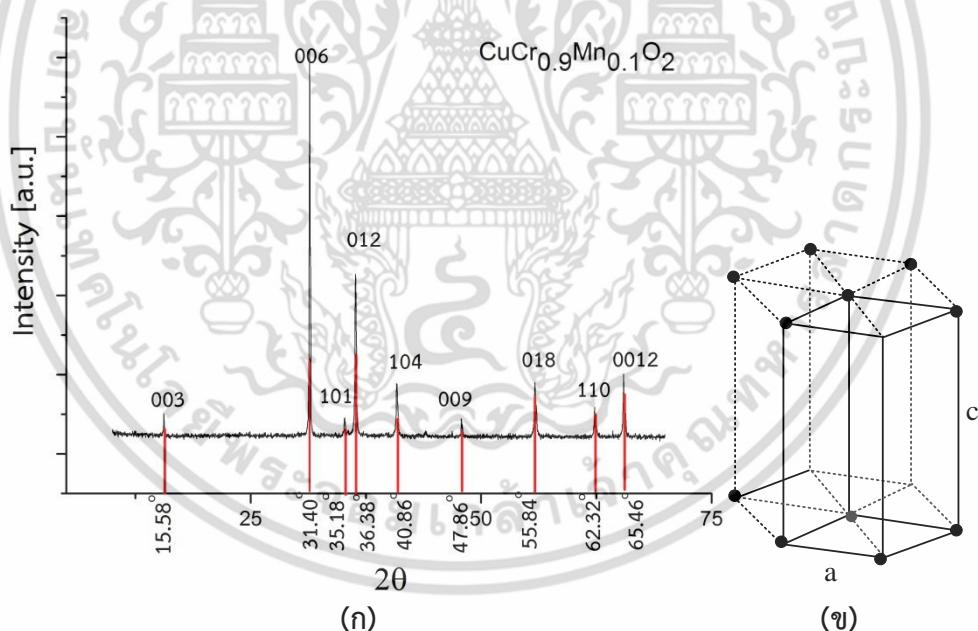
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง



พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin \theta$	$d_{hkl} (\text{Å}^\circ)$
1	15.58	0 0 3	0.1355	$d_{003}=5.682$
2	31.40	0 0 6	0.2706	$d_{006}=2.846$
3	35.18	1 0 1	0.3022	$d_{101}=2.548$
4	36.38	0 1 2	0.3121	$d_{012}=2.467$
5	40.86	1 0 4	0.3490	$d_{104}=2.206$
6	47.86	0 0 9	0.4056	$d_{009}=1.899$
7	55.84	0 1 8	0.4682	$d_{018}=1.645$
8	62.32	1 1 0	0.5174	$d_{110}=1.488$
9	65.46	0 0 12	0.5406	$d_{0012}=1.424$



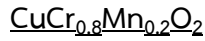
รูปที่ 4.8 (ก) ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ $\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (ข) หน่วยเซลล์ของ $\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$

จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.3 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.2 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ $\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ได้ดังนี้

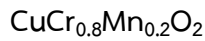
$$a = 2.977 \text{ Å}^\circ \quad (0.5)$$

$$c = 17.07 \text{ Å}^\circ$$

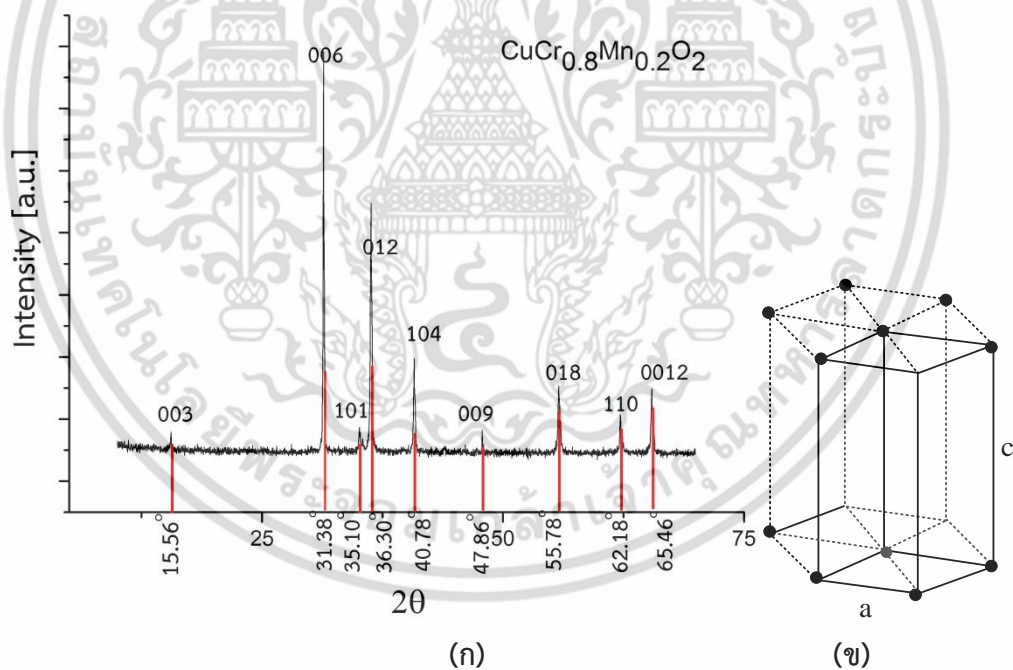
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.4 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง



พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin \theta$	$d_{hkl} (\text{Å}^\circ)$
1	15.56	0 0 3	0.1354	$d_{003} = 5.690$
2	31.38	0 0 6	0.2704	$d_{006} = 2.848$
3	35.10	1 0 1	0.3015	$d_{101} = 2.554$
4	36.30	0 1 2	0.3115	$d_{012} = 2.472$
5	40.78	1 0 4	0.3484	$d_{104} = 2.210$
6	47.86	0 0 9	0.4056	$d_{009} = 1.89$
7	55.78	0 1 8	0.4678	$d_{018} = 1.646$
8	62.18	1 1 0	0.5164	$d_{110} = 1.491$
9	65.46	0 0 12	0.5407	$d_{0012} = 1.424$



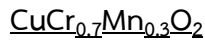
รูปที่ 4.9 (ก)ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆ $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (ข)หน่วยเซลล์ของ $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.4 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.2 จะได้ค่าคงที่โครงผลึกของ $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ได้ดังนี้

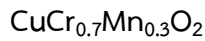
$$a = 2.983 \text{ Å}^\circ \quad (0.6)$$

$$c = 17.08 \text{ Å}^\circ$$

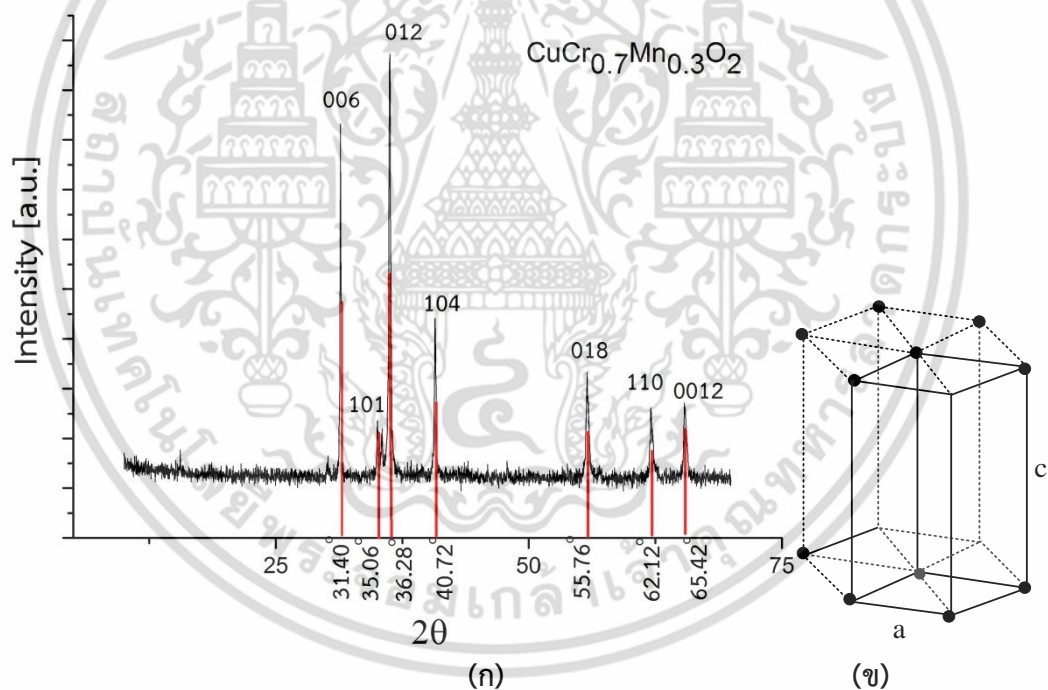
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.5 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง



พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin\theta$	d_{hkl} (\AA)
1	31.40	0 0 6	0.2706	$d_{006}=2.846$
2	35.06	1 0 1	0.3012	$d_{101}=2.557$
3	36.28	0 1 2	0.3113	$d_{012}=2.474$
4	40.72	1 0 4	0.3479	$d_{104}=2.213$
5	55.76	0 1 8	0.4676	$d_{018}=1.647$
6	62.12	1 1 0	0.5159	$d_{110}=1.492$
7	65.42	0 0 12	0.5403	$d_{0012}=1.425$

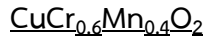


รูปที่ 4.10 (ก) ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ $\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (ข) หน่วยเซลล์ของ $\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$

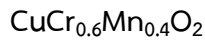
จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.5 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.2 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างของ $\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ดังนี้

$$\begin{aligned} a &= 2.98655461317933 \text{ \AA} \\ c &= 17.0922234004501 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (0.7)$$

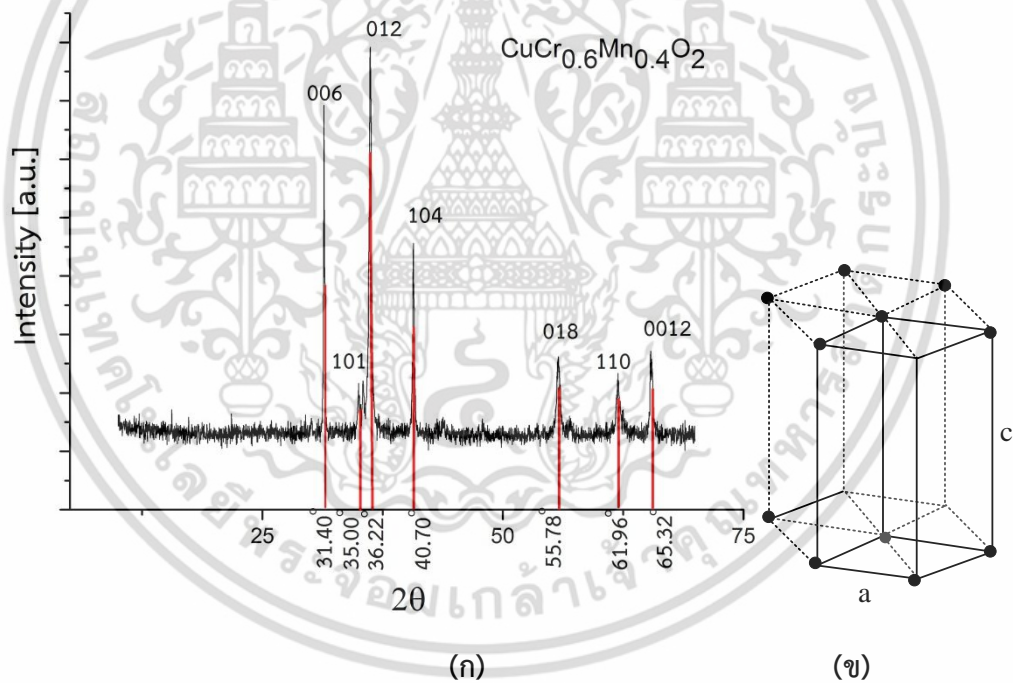
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.6 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง



พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin \theta$	$d_{hkl} (\text{Å}^\circ)$
1	31.40	0 0 6	0.2706	$d_{006} = 2.846$
2	35.00	1 0 1	0.3007	$d_{101} = 2.561$
3	36.22	0 1 2	0.3108	$d_{012} = 2.478$
4	40.7	1 0 4	0.3477	$d_{104} = 2.215$
5	55.78	0 1 8	0.4677	$d_{018} = 1.646$
6	61.96	1 1 0	0.5147	$d_{110} = 1.496$
7	65.36	0 0 12	0.5399	$d_{0012} = 1.426$



รูปที่ 4.11 (ก) ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (ข) หน่วยเซลล์ของ $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.6 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.2 จะได้ค่าคงที่โครงผลึกของ $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} a &= 2.989 \text{ Å} \\ c &= 17.09 \text{ Å} \end{aligned} \quad (0.8)$$

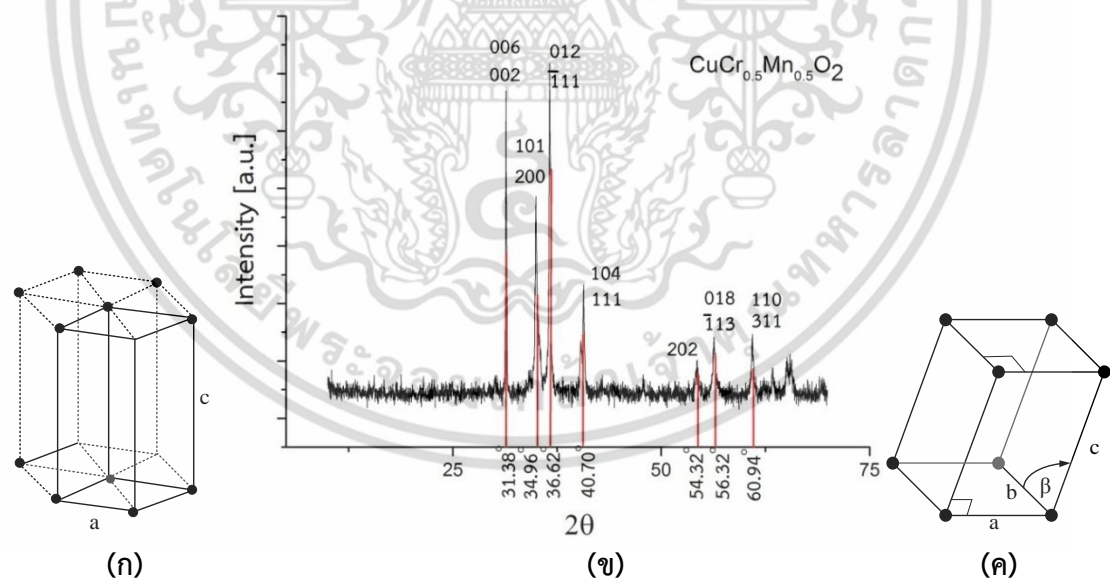
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂

เนื่องมาจากการตัวอย่างดังกล่าวมีเฟสกำลังระหว่างเตลาฟอสไซต์กับครีมเนอไรท์ จึงสามารถพิจารณาได้ว่าหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างนี้เป็นได้ทั้งหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอลหรือโมโนคลีนิกก็ได้

ตารางที่ 4.7 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂

พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl		sin θ	d _{hkl} (Å°)
		เซลล์ เฮกซะโกนอล	เซลล์ โมโนคลีนิก		
1	31.38	0 0 6	0 0 2	0.2704	d ₀₀₂ = 2.848
2	35.36	1 0 1	2 0 0	0.3037	d ₂₀₀ = 2.536
3	36.48	0 1 2	$\bar{1}$ 1 1	0.3129	d ₁₁₁ = 2.460
4	40.68	1 0 4	1 1 1	0.3475	d ₁₁₁ = 2.216
5	54.74	-	2 0 2	0.4597	d ₂₀₂ = 1.675
6	56.14	0 1 8	$\bar{1}$ 1 3	0.4705	d ₁₁₃ = 1.636
7	61.28	1 1 0	3 1 1	0.5096	d ₃₁₁ = 1.511



รูปที่ 4.12 (ก),(ค)หน่วยเซลล์ของ CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂ (ข)ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.7 เมื่อพิจารณาว่าสารตัวอย่างมีหน่วยเซลล์เป็นแบบเฮกซะโกนอลจะต้องนำค่าในตารางไปแทนค่าในสมการที่ 4.2 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ดังนี้

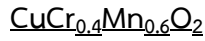
$$\begin{aligned} a &= 2.994 \text{ \AA} \\ c &= 17.09 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (0.9)$$

ในอีกกรณีหนึ่งหากพิจารณาว่าสารตัวอย่างมีหน่วยเซลล์เป็นแบบโมโนคลินิกจะต้องนำค่าในตารางไปแทนค่าในสมการที่ 4.3 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ดังนี้

$$\begin{aligned} a &= 5.281 \text{ \AA} \\ b &= 2.952 \text{ \AA} \\ c &= 5.93 \text{ \AA} \\ \beta &= 106.1^\circ \end{aligned} \quad (0.10)$$

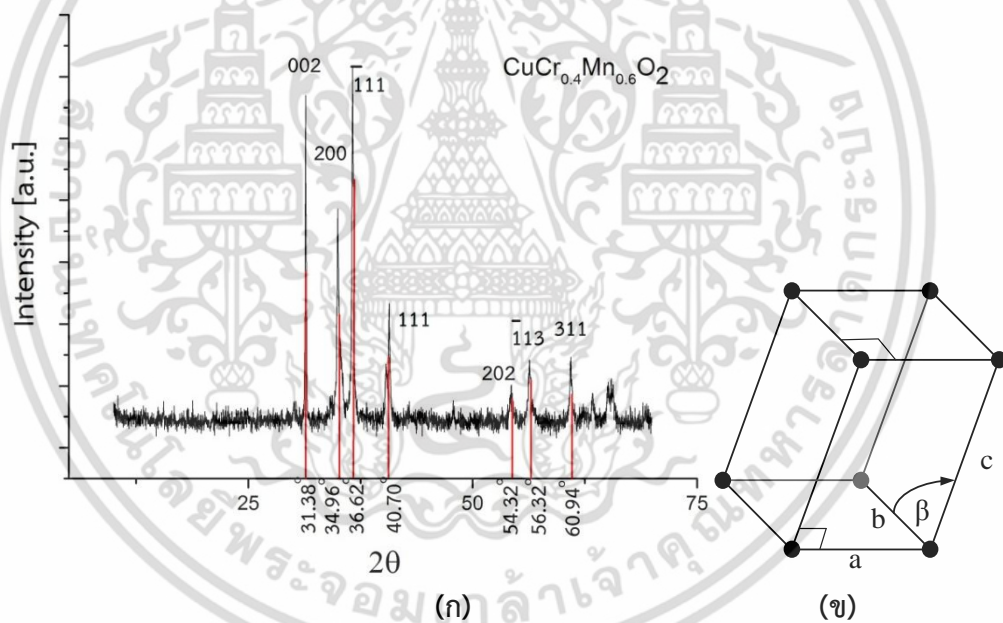


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.8 แสดงตำแหน่งพิกัดและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$

พิกัดลำดับที่	ตำแหน่งพิกัดที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin \theta$	$d_{hkl} (\text{Å}^\circ)$
1	31.38	0 0 2	0.2704	$d_{002} = 2.848$
2	34.96	2 0 0	0.3003	$d_{200} = 2.564$
3	36.62	$\bar{1} 1 1$	0.3141	$d_{\bar{1}11} = 2.451$
4	40.70	1 1 1	0.3477	$d_{111} = 2.215$
5	54.32	2 0 2	0.4564	$d_{202} = 1.687$
6	56.32	$\bar{1} 1 3$	0.4719	$d_{\bar{1}13} = 1.632$
7	60.94	3 1 1	0.5070	$d_{311} = 1.519$

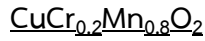


รูปที่ 4.13 (ก) ตำแหน่งพิกัดของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (ข) หน่วยเซลล์ของ $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$

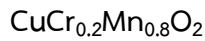
จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.8 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.3 จะได้ค่าคงที่โครงผลึกของ $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 a &= 5.332 \text{Å}^\circ \\
 b &= 2.932 \text{Å}^\circ \\
 c &= 5.922 \text{Å}^\circ \\
 \beta &= 105.8^\circ
 \end{aligned}
 \tag{0.11}$$

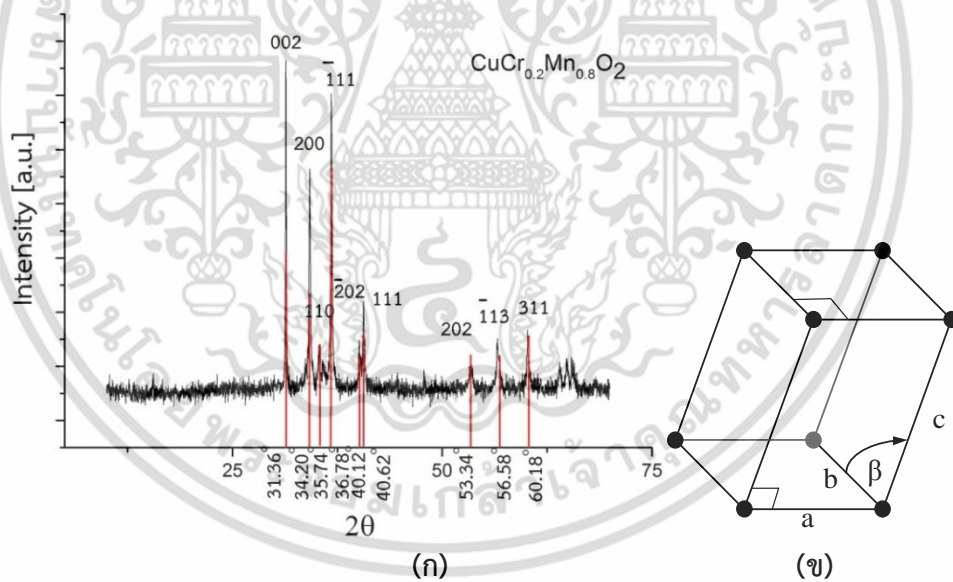
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ตารางที่ 4.9 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง



พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	$\sin \theta$	d_{hkl} (Å°)
1	31.36	0 0 2	0.2702	$d_{002} = 2.850$
2	34.20	2 0 0	0.2940	$d_{200} = 2.619$
3	35.74	1 1 0	0.3068	$d_{110} = 2.510$
4	36.78	$\bar{1}$ 1 1	0.3154	$d_{\bar{1}11} = 2.441$
5	40.12	$\bar{2}$ 0 2	0.3430	$d_{\bar{2}02} = 2.245$
6	40.62	1 1 1	0.3470	$d_{111} = 2.219$
7	53.34	2 0 2	0.4488	$d_{202} = 1.716$
8	56.58	$\bar{1}$ 1 3	0.4739	$d_{\bar{1}13} = 1.625$
9	60.18	3 1 1	0.5013	$d_{311} = 1.536$



รูปที่ 4.14 (ก) ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ (ข) หน่วยเซลล์ของ $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$

จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.9 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.3 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ ดังนี้

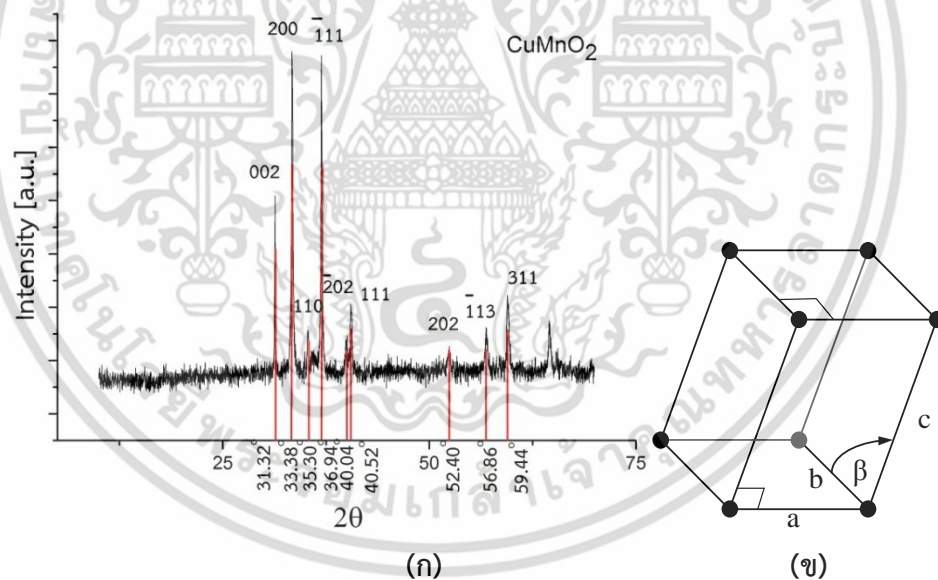
$$\begin{aligned} a &= 5.431 \text{Å} \\ b &= 2.908 \text{Å} \\ c &= 5.909 \text{Å} \end{aligned} \quad (0.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuMnO₂

ตารางที่ 4.10 แสดงตำแหน่งพิกและระยะห่างระหว่างระนาบ hkl ต่างๆของสารตัวอย่าง CuMnO₂

พิกลำดับที่	ตำแหน่งพิกที่ 2θ (degree)	ระนาบ hkl	sin θ	d _{hkl} (Å ^o)
1	31.32	0 0 2	0.269928	d ₀₀₂ =2.853649
2	33.38	2 0 0	0.287193	d ₂₀₀ =2.682098
3	35.30	1 1 0	0.303201	d ₁₁₀ =2.54049
4	36.94	$\bar{1}$ 1 1	0.316808	d _{$\bar{1}$11} =2.431379
5	40.04	$\bar{2}$ 0 2	0.342348	d _{$\bar{2}$02} =2.249992
6	40.52	1 1 1	0.346281	d ₁₁₁ =2.224439
7	52.40	2 0 2	0.441506	d ₂₀₂ =1.744667
8	56.86	$\bar{1}$ 1 3	0.476084	d _{$\bar{1}$13} =1.617949
9	59.44	3 1 1	0.495761	d ₃₁₁ =1.553731



รูปที่ 4.15 (ก)ตำแหน่งพิกของระนาบการเลี้ยวเบน hkl ต่างๆของ CuMnO₂ (ข)หน่วยเซลล์ของ CuMnO₂

จากข้อมูล d_{hkl} และค่า hkl ในตารางที่ 4.10 นำไปแทนค่าในสมการที่ 4.3 จะได้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของ CuMnO₂ ดังนี้

$$\begin{aligned} a &= 5.543 \text{ \AA} \\ b &= 2.884 \text{ \AA} \\ c &= 5.897 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (0.13)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ภาพรวมของค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างทั้งหมด

สารตัวอย่าง	ชนิดของโครงสร้างผลึก	ชนิดของหน่วยเซลล์	ค่าคงที่โครงสร้างผลึก			
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
CuCrO_2	เดลตาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	2.974	-	17.06	-
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	เดลตาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	2.977	-	17.07	-
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	เดลตาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	2.983	-	17.08	-
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	เดลตาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	2.986	-	17.09	-
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	เดลตาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	2.989	-	17.09	-
$\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	เดลตาฟอสไซด์	เฮกซะโกนอล	2.994	-	17.09	-
	ครีทเนอไรท์	โมโนคลีนิก	5.281	2.952	5.930	106.1
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	ครีทเนอไรท์	โมโนคลีนิก	5.332	2.932	5.922	105.8
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	ครีทเนอไรท์	โมโนคลีนิก	5.431	2.908	5.909	105.2
CuMnO_2	ครีทเนอไรท์	โมโนคลีนิก	5.543	2.884	5.897	104.6

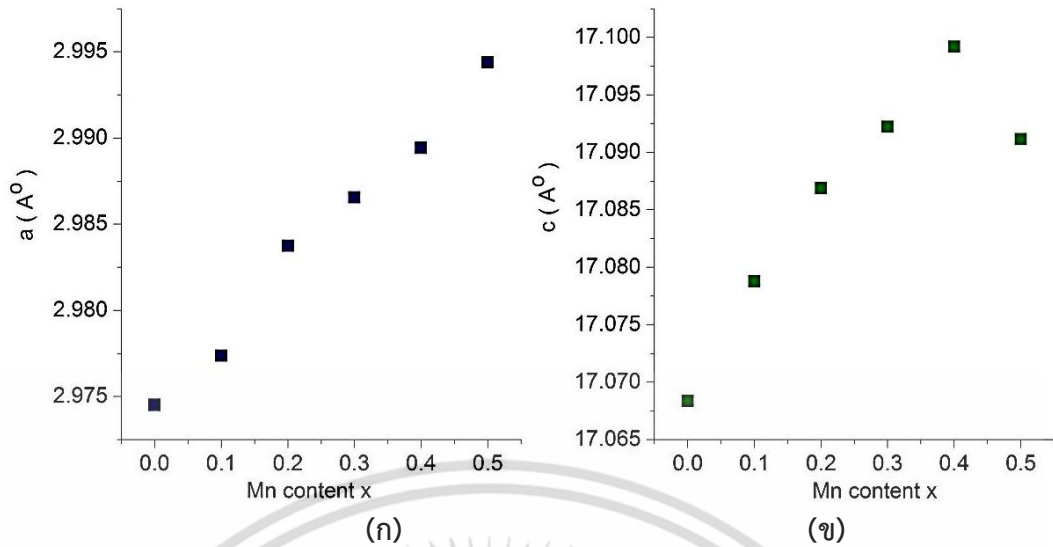
การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงสร้างผลึกสามารถอธิบายได้โดยการแบ่งการพิจารณาสารตัวอย่างออกเป็นสองระบบดังนี้

1. ระบบเดลตาฟอสไซด์ คือสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$

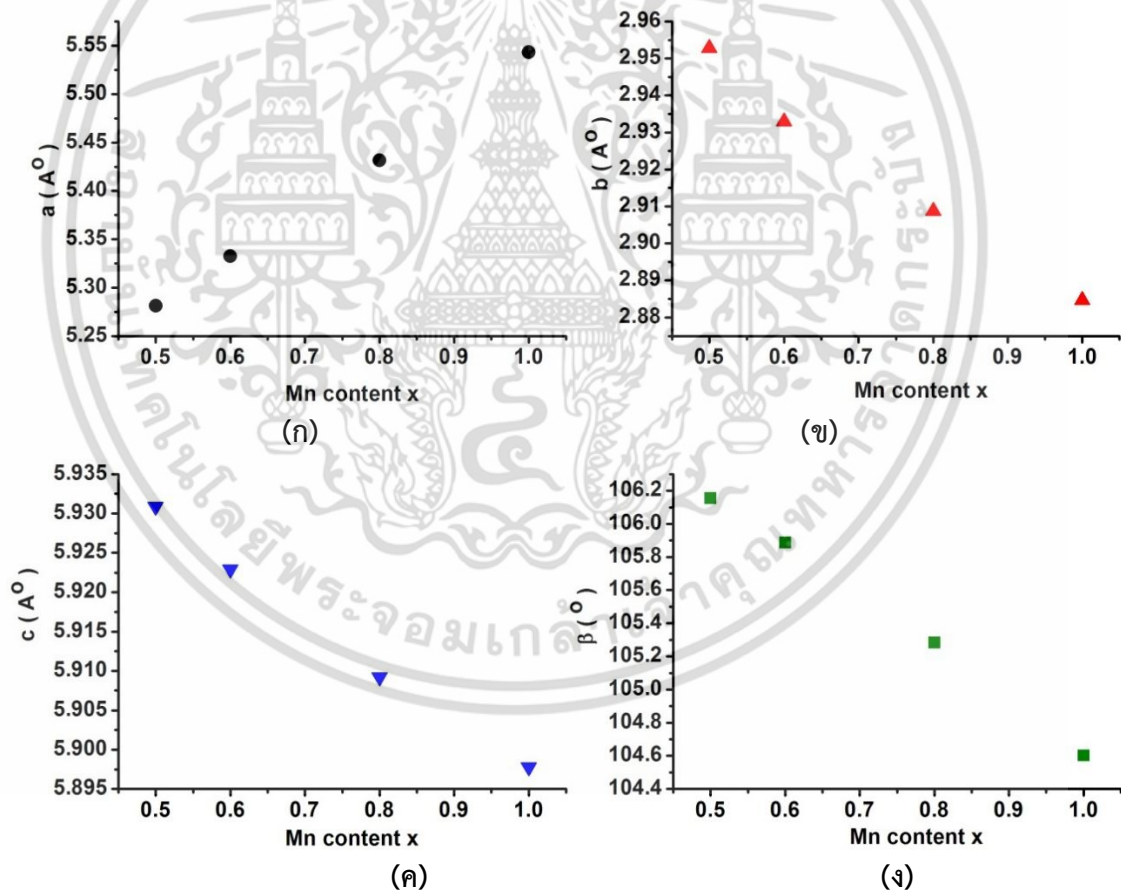
ในส่วนของระบบแรก ระบบเดลตาฟอสไซด์ ค่าคงที่โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณความเข้มข้นของ Mn แสดงรูปที่ 4.16 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าคงที่โครงสร้างผลึกทั้ง a และ c มีแนวโน้มจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามปริมาณของ Mn ที่ใส่เข้าไป จึงมีความเป็นไปได้ว่า Mn^{3+} คือตัวที่เข้าไปแทนที่ Cr^{3+} บางส่วนในโครงสร้างผลึก โดยพิจารณาจากรัศมีอะตอมของ $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+}$ เปรียบเทียบกับ Cr^{3+} ดังตารางที่ 4.12[44] พบว่า Mn^{3+} มีรัศมีอะตอมใหญ่กว่ารัศมีอะตอมของ Cr^{3+} อยู่เล็กน้อย เมื่อเทียบกับ Mn^{2+} ที่มีรัศมีอะตอมใหญ่กว่า Cr^{3+} ค่อนข้างมากในขณะที่ Mn^{4+} มีรัศมีอะตอมเล็กกว่า Cr^{3+} ถ้าหาก Mn^{4+} เข้าไปแทนที่ Cr^{3+} แล้วค่าคงที่โครงสร้างผลึกจะต้องมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของ Mn

2. ระบบครีทเนอไรท์ คือสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ในส่วนของระบบครีทเนอไรท์ การเปลี่ยนแปลงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของตัวอย่างต่างๆ เนื่องจากระบบดังกล่าวคือการนำ Cr ไปแทนที่ Mn ใน CuMnO_2 ดังสมการ $\text{CuMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.5$ ดังนั้นค่าคงที่โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงตามปริมาณความเข้มข้นของ Cr แสดงในรูปที่ 4.17 การเปลี่ยนแปลงดังกล่าวอธิบายได้ว่า โดยปกติในชั้นของออกตะฮีดรัล MnO_6 ในสารประกอบ CuMnO_2 จะเกิดปรากฏการณ์ Jahn-Teller ทำให้ความยาวพันธะของ Mn-O ในออกตะฮีดรัล MnO_6 มีความยาวไม่เท่ากัน โดยมีด้านยาว 2 ด้าน ด้านสั้น 4 ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 2.5.3 เมื่อมีการใส่ Cr เข้าไปแทนที่ Mn จะทำให้เกิดชั้นออกตะฮีดรัลของ CrO_6 ขึ้นบางส่วน ซึ่งออกตะฮีดรัลของ CrO_6 ไม่มีการบิดรูปความยาวพันธะของ Cr-O มีค่าเท่ากันทุกด้าน ซึ่งอะตอมของ Cr เป็นตัวที่ช่วยทำให้ลดผลของปรากฏการณ์ Jahn-Teller[27]

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 ค่าคงที่โครงผลึก a (ก) และ c (ข) ของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$



รูปที่ 4.17 ค่าคงที่โครงผลึก a (ก) b (ข) c (ค) และ β (ง) ของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.5 - 1.0$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.12 ค่ารัศมีและมวลของไอออน Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} [44]

ไอออน	เลขโคออร์ดิเนชัน	รัศมีไอออน (Å°)	มวล (amu)
Cr^{3+}	6	0.63	51.996
Mn^{2+}	6	0.80	54.938
Mn^{3+}	6	0.66	54.938
Mn^{4+}	6	0.60	54.938



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.1.2.2 ปริมาตรในหน่วยเซลล์และความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่าง

เมื่อทราบค่าคงที่โครงสร้างผลึก ทำให้สามารถคำนวณปริมาตรในหน่วยเซลล์และความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่างได้ ปริมาตรของหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอลของสารประกอบโครงสร้างเตลาฟอสไฟต์ V_d และปริมาตรของหน่วยเซลล์แบบโมโนคลีนิกของสารประกอบโครงสร้างครีเทอไรท์ V_c สามารถคำนวณได้จาก

$$V_d = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (0.14)$$

$$V_c = abc \sin \beta \quad (0.15)$$

โดยความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารประกอบโครงสร้างเตลาฟอสไฟต์ ρ_d และ สารประกอบโครงสร้างครีเทอไรท์ ρ_c คำนวณได้จาก[26][43]

$$\rho_d = \frac{3M}{N_A V_d} \quad (0.16)$$

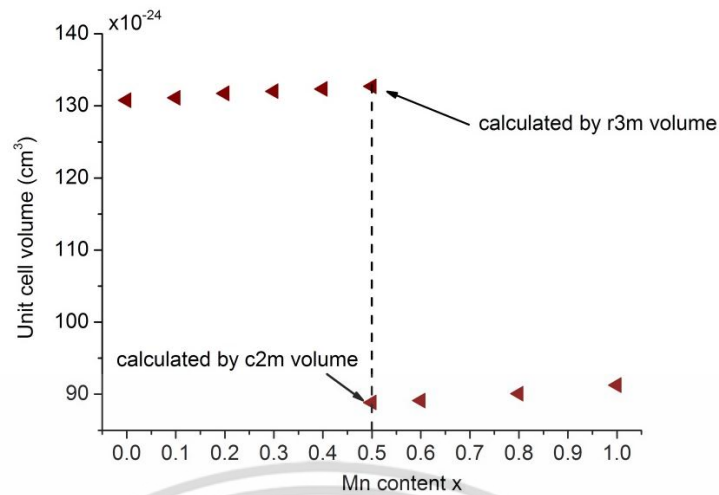
$$\rho_c = \frac{2M}{N_A V_c} \quad (0.17)$$

เมื่อ M คือน้ำหนักโมเลกุล (g/mol)
 N_A คือเลขอะโวกาโด มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} (mol⁻¹)
 V_d, V_c คือปริมาตรของหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอลและโมโนคลีนิกตามลำดับ (cm³)

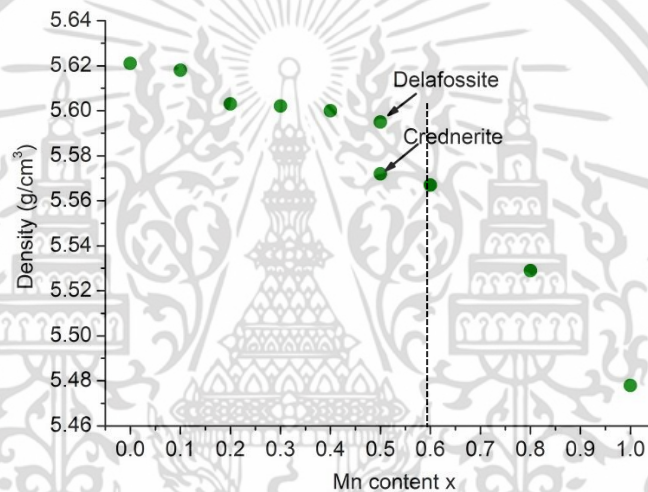
ผลการคำนวณในส่วนของค่าปริมาตรในหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างทั้งหมดได้แสดงดังรูปที่ 4.18 และตารางที่ 4.13 พบว่าปริมาตรในหน่วยเซลล์ของตัวอย่างที่มีหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอลที่ $x = 0.0 - 0.4$ จะมีปริมาตรของหน่วยเซลล์อยู่ในย่าน 130×10^{-24} cm³ ส่วนปริมาตรในหน่วยเซลล์ของตัวอย่างที่มีหน่วยเซลล์แบบโมโนคลีนิกที่ $x = 0.6 - 1.0$ จะมีปริมาตรของหน่วยเซลล์อยู่ในย่าน 90×10^{-24} cm³ ซึ่งในกรณีตัวอย่างที่ $x = 0.5$ เราสามารถคำนวณปริมาตรในหน่วยเซลล์โดยถือว่าเป็นเฮกซะโกนอลหรือโมโนคลีนิกระบบใดก็ได้ ซึ่งผลที่ได้เมื่อพิจารณาให้เป็นเฮกซะโกนอลจะได้ค่าปริมาตรอยู่ในย่าน 130×10^{-24} cm³ เช่นเดียวกันเมื่อพิจารณาให้เป็นโมโนคลีนิกก็จะได้ค่าปริมาตรอยู่ในย่าน 90×10^{-24} cm³

ความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่างทั้งหมดได้สรุปไว้ดังรูปที่ 4.19 และตารางที่ 4.13 โดยรูปดังกล่าว แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นทางทฤษฎีกับปริมาณความเข้มข้นของ Mn ซึ่งพบว่าความหนาแน่นทางทฤษฎีมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณความเข้มข้นของ Mn โดยในกรณีที่ $x = 0.5$ ซึ่งหากคำนวณความหนาแน่นทางทฤษฎีโดยคำนวณในระบบเตลาฟอสไฟต์หรือครีเทอไรท์ก็จะได้ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย ดังนั้นความหนาแน่นของตัวอย่างดังกล่าวสามารถคำนวณโดยยึดระบบเตลาฟอสไฟต์หรือครีเทอไรท์ระบบใดระบบหนึ่งได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.18 ปริมาตรในหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$



รูป 4.19 ความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$

ตารางที่ 4.13 สรุปภาพรวมของปริมาตรและความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่างต่างๆ

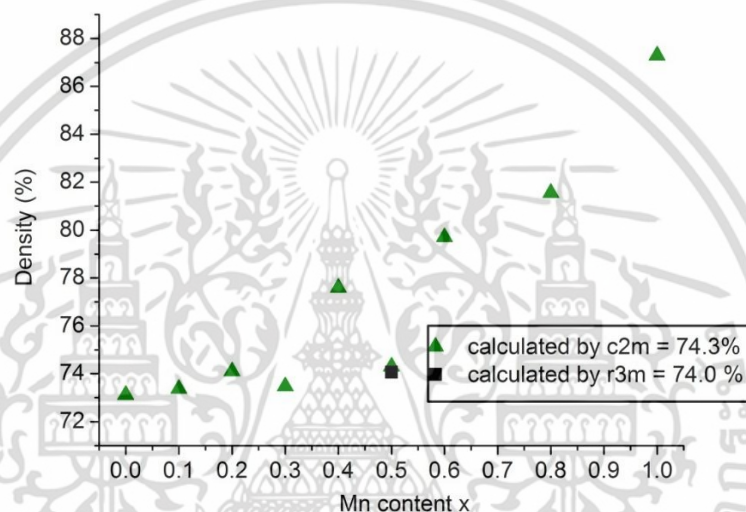
สารตัวอย่าง	น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)	ชนิดของโครงสร้างผลึก	ปริมาตรในหน่วยเซลล์ (cm^3)	ความหนาแน่นทางทฤษฎี (g/cm^3)
CuCrO_2	147.54	เดลาฟอสไซด์	130.7×10^{-24}	5.621
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	147.83	เดลาฟอสไซด์	131.1×10^{-24}	5.618
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	148.12	เดลาฟอสไซด์	131.7×10^{-24}	5.603
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	148.42	เดลาฟอสไซด์	132.0×10^{-24}	5.602
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	148.71	เดลาฟอสไซด์	132.3×10^{-24}	5.600
$\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	149.01	เดลาฟอสไซด์	132.7×10^{-24}	5.595
		ครีทเนอร์ไท์	88.83×10^{-24}	5.572
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	149.30	ครีทเนอร์ไท์	89.09×10^{-24}	5.567
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	149.89	ครีทเนอร์ไท์	90.05×10^{-24}	5.529
CuMnO_2	150.48	ครีทเนอร์ไท์	91.26×10^{-24}	5.478

เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

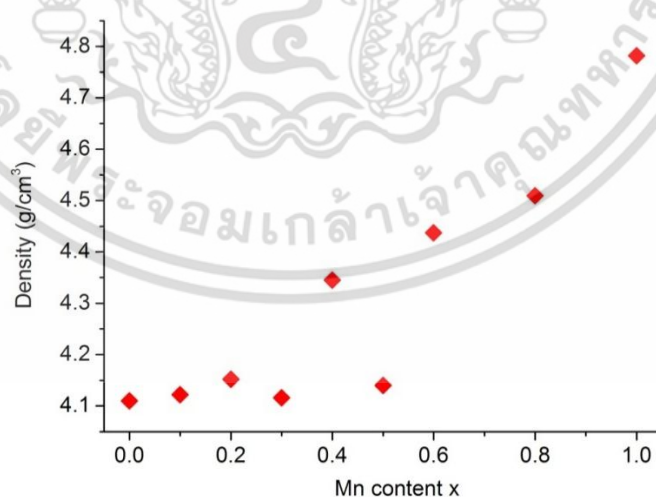
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

ผลการวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.21 และตารางที่ 4.14 โดยพบว่าความหนาแน่นที่วัดได้เมื่อเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีของสารตัวอย่างจะอยู่ในช่วง 73.12 – 87.29 % โดยที่ CuCrO_2 มีความหนาแน่นต่ำที่สุดคือ 73.12 % และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการนำ Mn ไปแทนที่ Cr ในกรณีที่ $x = 0.5$ พบว่าเมื่อคำนวณเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นโดยคำนวณอิงจากหน่วยเซลล์แบบเฮกซะโกนอลหรือโมโนคลีนิกผลที่ได้ไม่แตกต่างกันคือได้ 74% และ 74.3% ตามลำดับ โดยความหนาแน่นจะมีค่าสูงสุดเมื่อเป็นสารประกอบ CuMnO_2 ซึ่งมีค่าความหนาแน่นอยู่ที่ 87.29 %



รูปที่ 4.20 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นของสารตัวอย่างต่างๆ ที่ได้จากการวัด



รูปที่ 4.21 กราฟความหนาแน่นของสารตัวอย่างต่างๆ ที่ได้จากการวัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.14 ตารางสรุปภาพรวมของความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่ได้จากการวัด

สารตัวอย่าง	ความหนาแน่นทาง ทฤษฎี $\rho_{theory} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	ความหนาแน่นที่วัด ได้ $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$	เปอร์เซ็นต์ความ หนาแน่น $\rho / \rho_{theory} \text{ (%)}$
CuCrO ₂	5.621	4.110	73.12
CuCr _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	5.618	4.122	73.37
CuCr _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	5.603	4.152	74.10
CuCr _{0.7} Mn _{0.3} O ₂	5.602	4.116	73.47
CuCr _{0.6} Mn _{0.4} O ₂	5.600	4.345	77.59
CuCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	5.572	4.140	74.30
CuCr _{0.4} Mn _{0.6} O ₂	5.567	4.437	79.70
CuCr _{0.2} Mn _{0.8} O ₂	5.529	4.509	81.55
CuMnO ₂	5.478	4.782	87.29

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

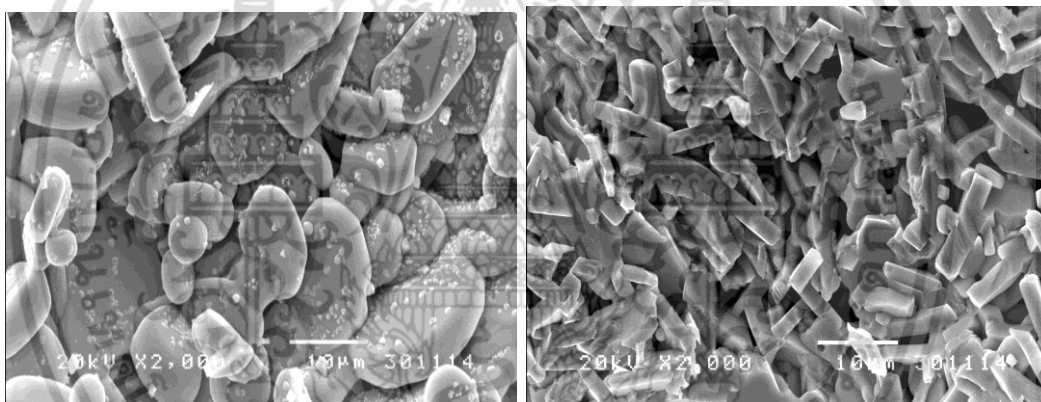
การตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM สามารถวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆดังนี้

4.1.3.1 ภาพโครงสร้างทางจุลภาคในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

4.1.3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

4.1.3.1 ภาพโครงสร้างทางจุลภาคในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

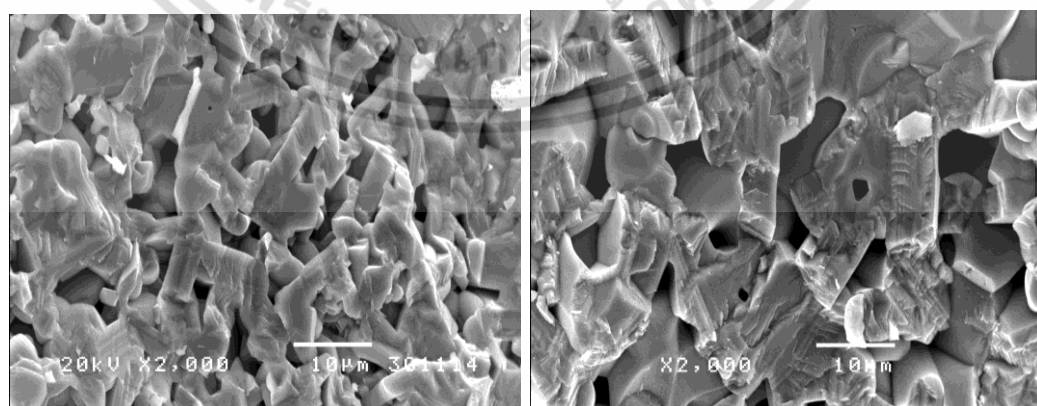
ภาพตัดขวางที่ถ่ายได้จากสารตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 4.22–4.24 ซึ่งพบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดเกรนอยู่ในระดับไมโครเมตร โดยที่ CuCrO_2 จะมีขนาดเกรนประมาณ $10\ \mu\text{m}$ เมื่อนำ Mn ไปแทนที่ Cr ด้วยปริมาณ 0.2 คือ $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ดังรูปที่ 4.22 พบว่าจะมีขนาดเกรนเล็กที่สุดและลดลงอยู่ในระดับประมาณ $2\ \mu\text{m}$ และเมื่อเพิ่มปริมาณ Mn ขนาดเกรนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Mn



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.22 ภาพตัดขวางของสารตัวอย่าง (ก) CuCrO_2 (ข) $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

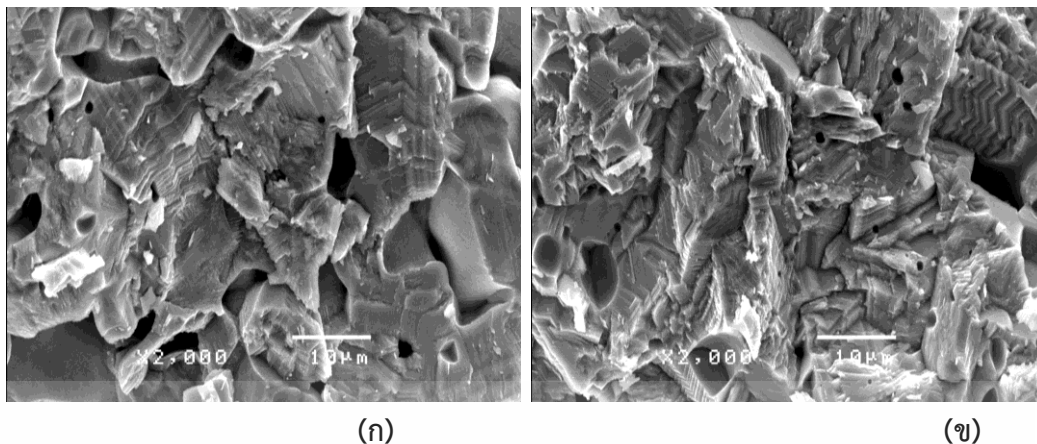


(ก)

(ข)

รูปที่ 4.23 ภาพตัดขวางของสารตัวอย่าง (ก) $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (ข) $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



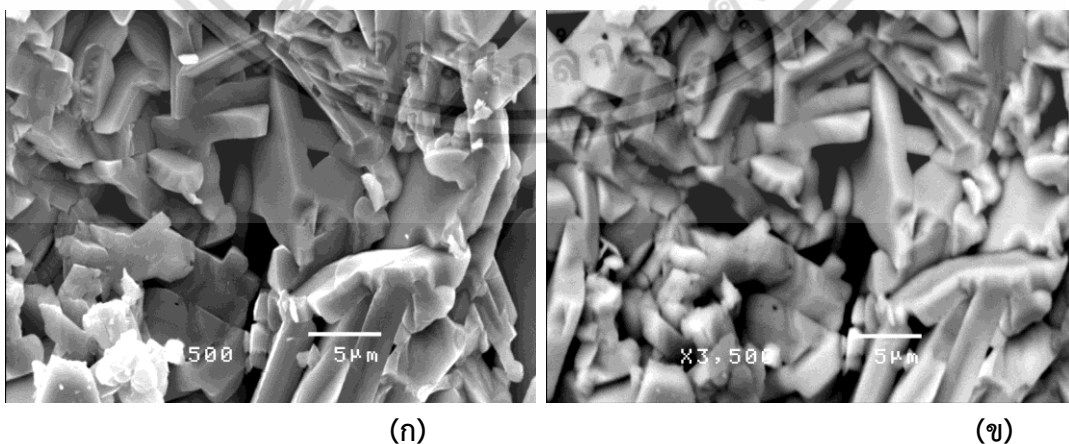
รูปที่ 4.24 ภาพตัดขวางของสารตัวอย่าง (ก) $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ (ข) CuMnO_2

4.1.3.2 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยอาศัยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนั้นสามารถทำได้โดยการถ่ายภาพสารตัวอย่างในโหมด backscattering electron (BSD) และการวิเคราะห์ร่วมกับรังสีเอกซ์ที่เรียกว่า EDX โดยในงานวิจัยนี้จะวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.2, 0.4, 0.8$ ได้ผลออกมาดังนี้

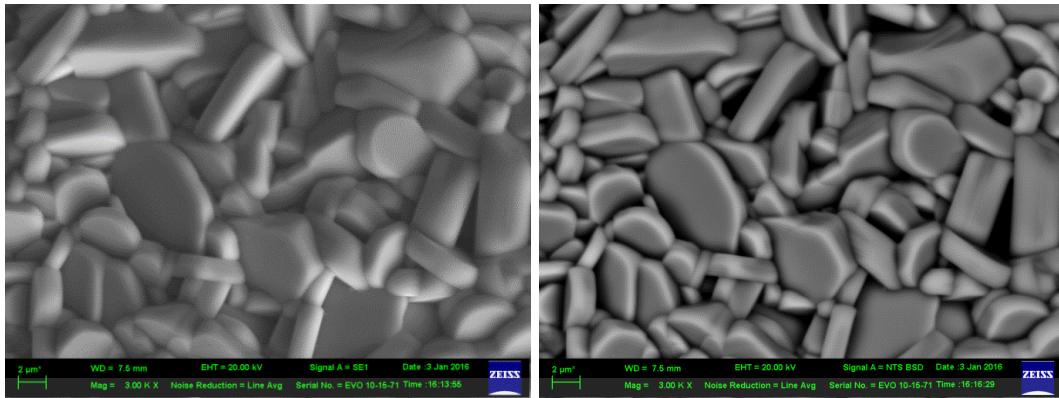
ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคในโหมด backscattered electron

ภาพถ่ายโครงสร้างทางจุลภาคในโหมด backscattered electron ของสารตัวอย่าง แสดงไว้ในรูปที่ 4.25ข, 4.26ข และ 4.27ข โดยที่มีการนำภาพถ่ายในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิมาเปรียบเทียบกับรูปที่ 4.25ก, 4.26ก และ 4.27ก ภาพที่ได้จากสารตัวอย่าง พบภาพของสารตัวอย่างนั้นมีสีที่สม่ำเสมอ ไม่เกิดสีที่ตัดกัน แสดงให้เห็นถึงความเป็นเฟสเดียวของสารตัวอย่าง และไม่พบเฟสแปลกปลอมใดๆ ซึ่งยืนยันถึงการแทนที่ของ Mn ในตำแหน่งของ Cr ในระดับโครงสร้างผลึกจริง โดยไม่ได้แทรกตัวในลักษณะที่เป็นคอมโพสิต (Composite)



รูปที่ 4.25 (ก) ภาพตัดขวางในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (ข) ภาพตัดขวางในโหมด backscattered electron ของสาร $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$

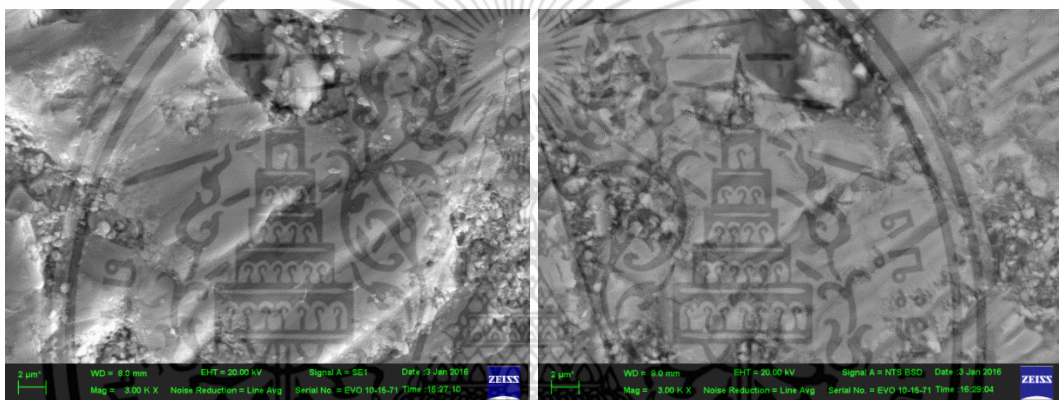
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.26 (ก)ภาพตัดขวางในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (ข)ภาพตัดขวางในโหมดbackscattered electron ของสาร $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$



(ก)

(ข)

รูปที่ 4.27 (ก)ภาพตัดขวางในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (ข)ภาพตัดขวางในโหมดbackscattered electron ของสาร $\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิเคราะห์ด้วยรังสีเอ็กซ์ (EDX)

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDX ของสารตัวอย่างแต่ละตัว ด้วยการวัดเชิงปริมาณจะได้ Atomic % ดังที่แสดงไว้ในตารางที่ 4.15 ผลการทดลองได้แสดงให้เห็นว่า สารตัวอย่างแต่ละตัวมีปริมาณ Atomic % ใกล้เคียงกับทฤษฎี ช่วยยืนยันว่าสารตัวอย่างมีสูตรโครงสร้างทางเคมีตรงกันกับที่ต้องการ โดยที่อัตราส่วน Atom ของสารตัวอย่างมีความสอดคล้องกับทฤษฎีเล็กน้อย อาจเป็นผลจากข้อจำกัดในเรื่องการเตรียมสารในขั้นตอนการชั่งน้ำหนักสารตั้งต้น

ตารางที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์สัดส่วนอะตอมของสารตัวอย่างต่างๆ ด้วยรังสีเอ็กซ์(EDX)

การวิเคราะห์สัดส่วนอะตอม								
สารตัวอย่าง	Atomic % จากตามทฤษฎี				Atomic % จากการวัด			
	Cu	Cr	Mn	O	Cu	Cr	Mn	O
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	25.00	20.00	05.00	50.00	25.39	20.66	04.43	49.52
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	25.00	15.00	10.00	50.00	26.08	14.99	09.13	49.80
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	25.00	05.00	20.00	50.00	30.59	05.02	18.13	46.27
สารตัวอย่าง	อัตราส่วน Atom ตามทฤษฎี				อัตราส่วน Atom จากการวัด			
	Cu : Cr : Mn : O				Cu : Cr : Mn : O			
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	1.00 : 0.80 : 0.20 : 2.00				1.02 : 0.82 : 0.20 : 1.98			
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	1.00 : 0.60 : 0.40 : 2.00				1.04 : 0.59 : 0.37 : 1.99			
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	1.00 : 0.20 : 0.80 : 2.00				1.22 : 0.20 : 0.73 : 1.85			

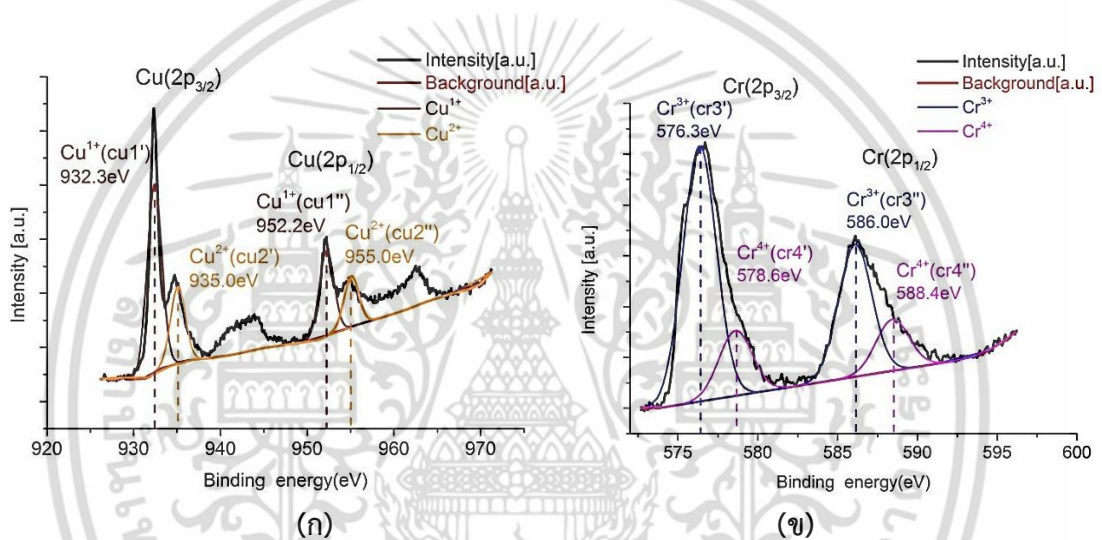
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 ผลการตรวจสอบเลขออกซิเดชันของสารตัวอย่างด้วยสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์

การวิเคราะห์สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆ ได้แก่ Cu, Cr, Mn, และ O ของสารตัวอย่าง $CuCr_{1-x}Mn_xO_2$ ที่ $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ที่เรียกว่า XPS ของสารตัวอย่างทั้งหมดได้ผลออกมาดังนี้

CuCrO₂

ผลสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่าง $CuCrO_2$ ประกอบด้วยธาตุ Cu, Cr, O ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถนำมาแยกสเปกตรัมออกมาเป็นพีคต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.28 – 4.29 และตารางที่ 4.16 - 4.17

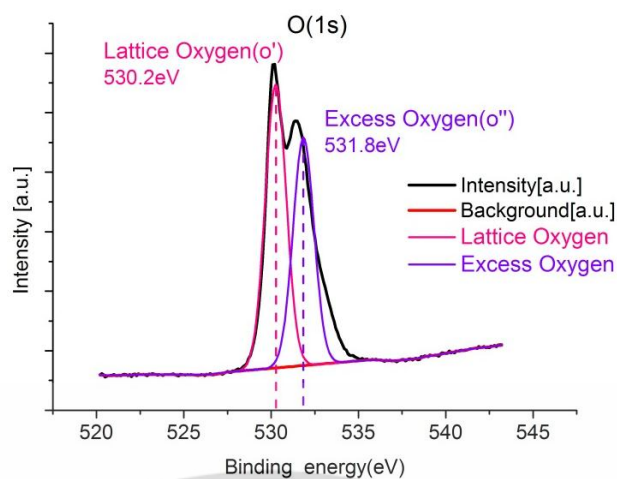


รูป 4.28 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย Cu^{1+}, Cu^{2+} (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย Cr^{3+}, Cr^{4+}

ตารางที่ 4.16 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr

Cu			Cr		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
cu1'	932.3	37172	cr3'	576.3	26275
cu2'	935.0	15062	cr4'	578.6	6696
cu1''	952.2	16701	cr3''	586.0	13610
cu2''	955.0	9958	cr4''	588.4	5282

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.29 สเปกตรัม XPS ของธาตุ O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen

ตารางที่ 4.17 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ O

Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
o'	530.2	35750
o''	531.8	28719

ผลการคำนวณได้สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆ ในสาร CuCrO_2 ได้ผลดังนี้

$$\text{Cu} : \text{Cu}^{1+} = 68.29\% , \text{Cu}^{2+} = 31.71\%$$

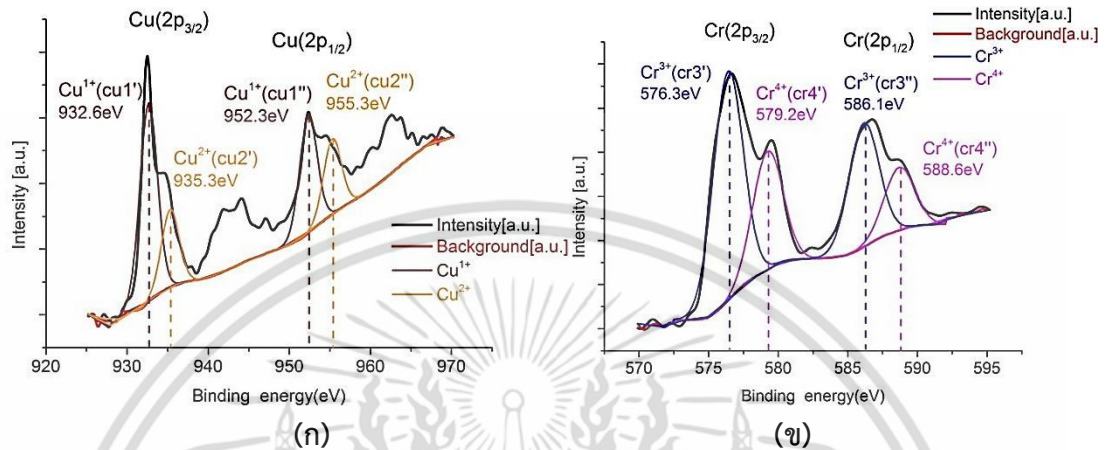
$$\text{Cr} : \text{Cr}^{3+} = 76.90\% , \text{Cr}^{4+} = 23.10\%$$

$$\text{O} : \text{Lattice oxygen} = 55.45\% , \text{Excess oxygen} = 44.55\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂

ผลสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่าง CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂ ประกอบด้วยธาตุ Cu,Cr,Mn,O ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถนำมาแยกสเปกตรัมออกมาเป็นพีคต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.30 - 4.31 และตารางที่ 4.18 - 4.19

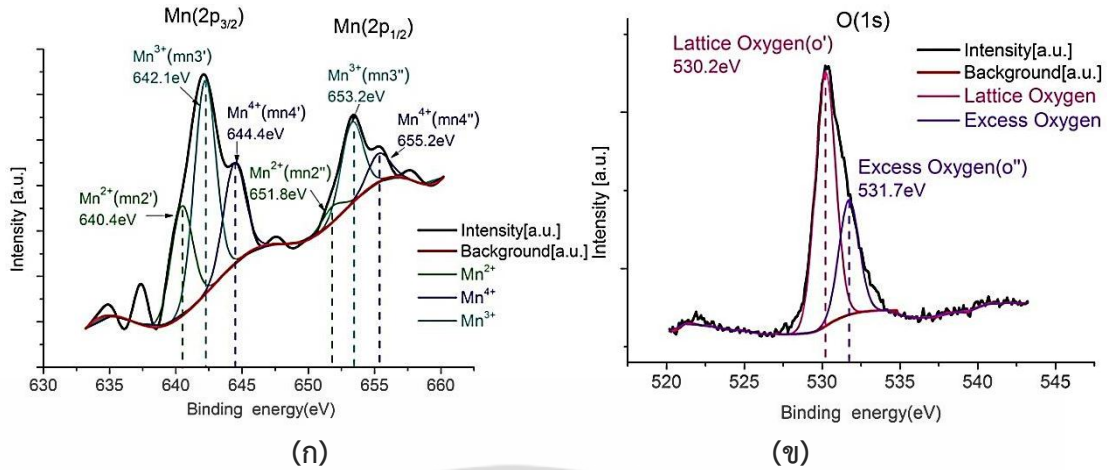


รูป 4.30 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย Cu¹⁺,Cu²⁺ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย Cr³⁺,Cu⁴⁺

ตารางที่ 4.18 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr

Cu			Cr		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
cu1'	932.6	8277	cr3'	576.3	7016
cu2'	935.3	3238	cr4'	579.2	3628
cu1''	952.3	4847	cr3''	586.1	3793
cu2''	955.3	3143	cr4''	588.6	1928

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.31 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen

ตารางที่ 4.19 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O

Mn			O		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
mn2'	640.4	493.6	o'	530.2	13188
mn3'	642.1	959.4	o''	531.7	5955
mn4'	644.4	451.8			
mn2''	651.8	71.78			
mn3''	653.2	363.9			
mn4''	655.2	126.2			

ผลการคำนวณได้สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆได้ดังนี้

$$\text{Cu} : \text{Cu}^{1+} = 67.28\% , \text{Cu}^{2+} = 32.72\%$$

$$\text{Cr} : \text{Cr}^{3+} = 66.05\% , \text{Cr}^{4+} = 33.95\%$$

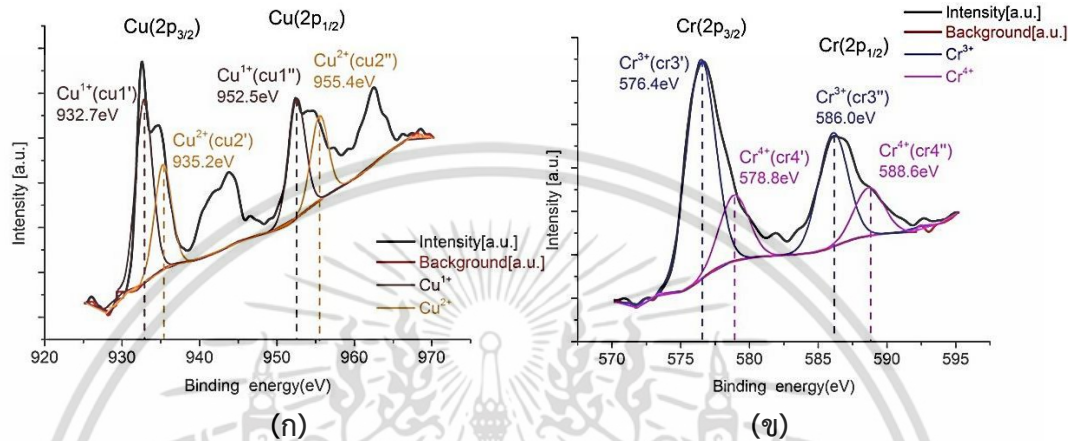
$$\text{Mn} : \text{Mn}^{2+} = 22.92\% , \text{Mn}^{3+} = 53.65\% , \text{Mn}^{4+} = 23.43\%$$

$$\text{O} : \text{Lattice oxygen} = 68.89\% , \text{Excess oxygen} = 31.11\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂

ผลสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่าง CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂ ประกอบด้วยธาตุ Cu,Cr,Mn,O ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถนำมาแยกสเปกตรัมออกมาเป็นพีคต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.32 - 4.33 และตารางที่ 4.20 - 4.21

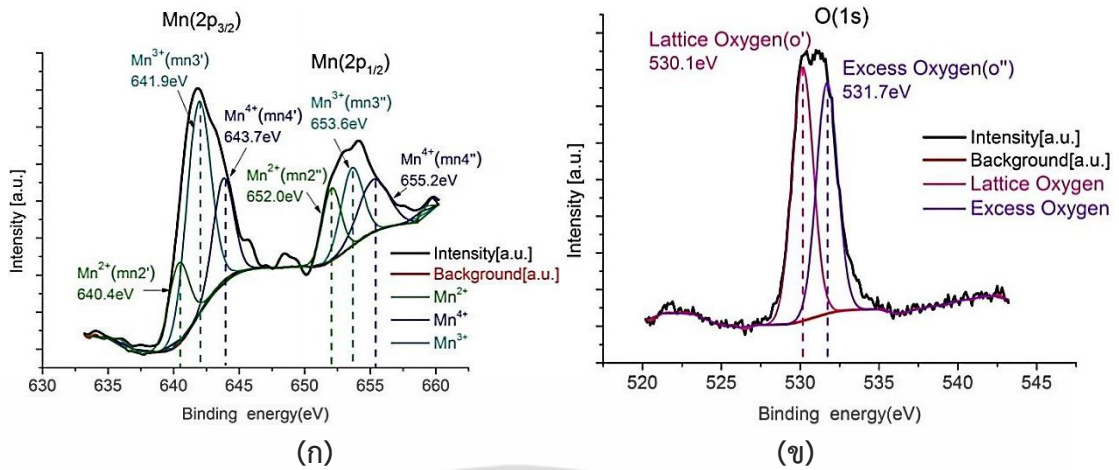


รูป 4.32 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย Cu¹⁺, Cu²⁺ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย Cr³⁺, Cu⁴⁺

ตารางที่ 4.20 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr

Cu			Cr		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
cu1'	932.7	11393	cr3'	576.4	6775
cu2'	935.2	6503	cr4'	578.8	2025
cu1''	952.5	7371	cr3''	586.0	3500
cu2''	955.4	5238	cr4''	588.6	1484

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.33 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย Mn²⁺ Mn³⁺, Mn⁴⁺ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen

ตารางที่ 4.21 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O

Mn			O		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
mn2'	640.4	848.6	o'	530.1	11641
mn3'	641.9	2645	o''	531.7	10606
mn4'	643.7	1076			
mn2''	652.0	684.1			
mn3''	653.6	872.4			
mn4''	655.2	818.1			

ผลการคำนวณได้สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆได้ดังนี้

$$\text{Cu} : \text{Cu}^{1+} = 61.51\% , \text{Cu}^{2+} = 38.49\%$$

$$\text{Cr} : \text{Cr}^{3+} = 74.54\% , \text{Cr}^{4+} = 25.46\%$$

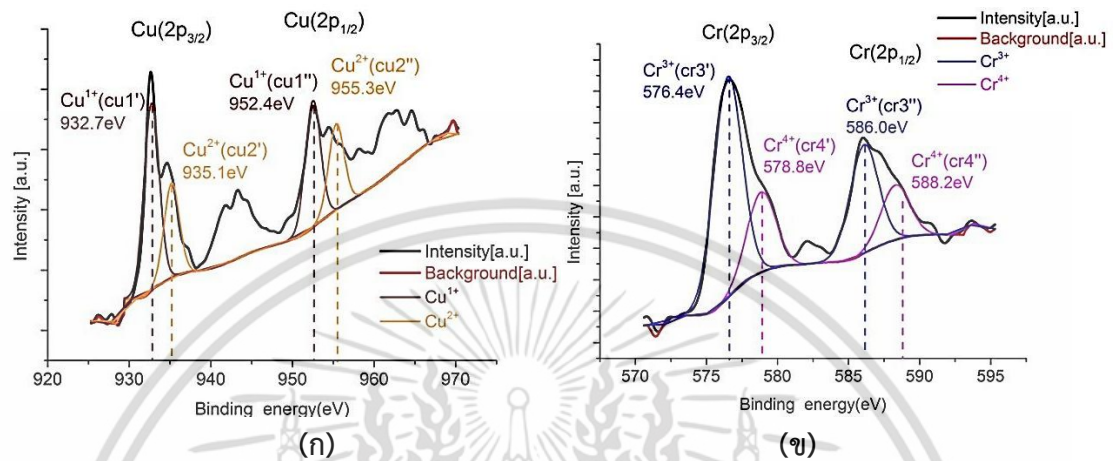
$$\text{Mn} : \text{Mn}^{2+} = 22.07\% , \text{Mn}^{3+} = 50.66\% , \text{Mn}^{4+} = 27.27\%$$

$$\text{O} : \text{Lattice oxygen} = 52.33\% , \text{Excess oxygen} = 47.67\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂

ผลสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่าง CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂ ประกอบด้วยธาตุ Cu,Cr,Mn,O ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถนำมาแยกสเปกตรัมออกมาเป็นพีคต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.34 – 4.35 และตารางที่ 4.22 – 4.23

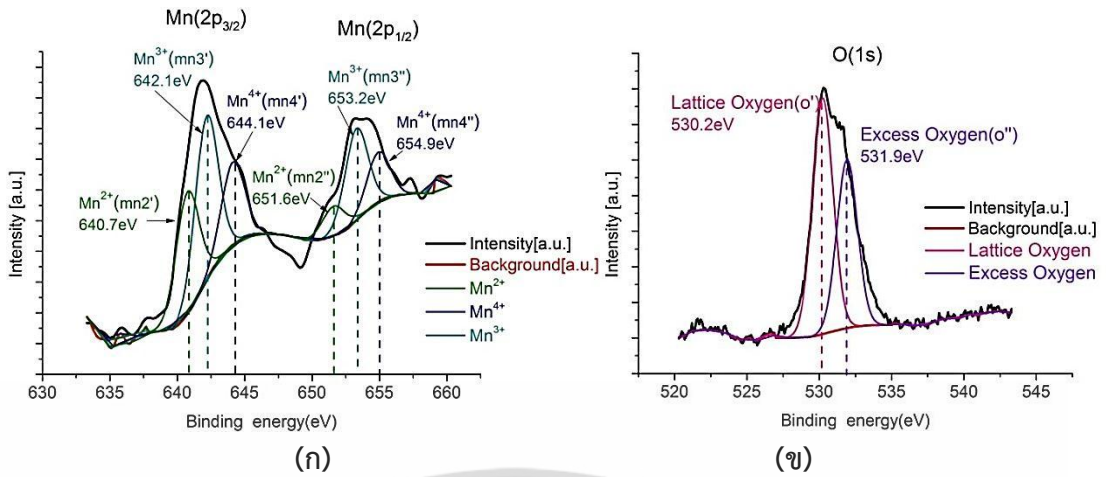


รูป 4.34 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย Cu¹⁺, Cu²⁺ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย Cr³⁺, Cu⁴⁺

ตารางที่ 4.22 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr

Cu			Cr		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
cu1'	932.7	7326	cr3'	576.4	3524
cu2'	935.1	3707	cr4'	578.8	1275
cu1''	952.4	4950	cr3''	586.0	1731
cu2''	955.3	3366	cr4''	588.2	873.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.35 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย Mn²⁺ Mn³⁺, Mn⁴⁺ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen

ตารางที่ 4.23 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O

Mn			O		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
mn2'	640.7	1599	o'	530.2	11849
mn3'	642.0	2375	o''	531.9	8447
mn4'	644.0	1206			
mn2''	651.8	472.1			
mn3''	653.4	1370			
mn4''	655.0	563.9			

ผลการคำนวณได้สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆได้ดังนี้

$$\text{Cu} : \text{Cu}^{1+} = 63.44\% , \text{Cu}^{2+} = 36.56\%$$

$$\text{Cr} : \text{Cr}^{3+} = 70.97\% , \text{Cr}^{4+} = 29.03\%$$

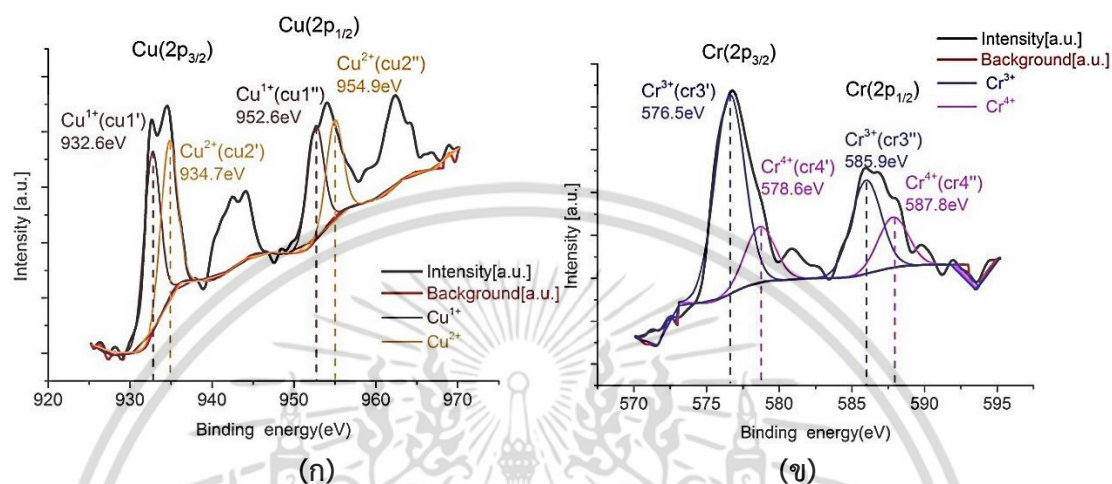
$$\text{Mn} : \text{Mn}^{2+} = 27.30\% , \text{Mn}^{3+} = 49.37\% , \text{Mn}^{4+} = 23.33\%$$

$$\text{O} : \text{Lattice oxygen} = 58.38\% , \text{Excess oxygen} = 41.62\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂

ผลสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่าง CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂ ประกอบด้วยธาตุ Cu,Cr,Mn, ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถนำมาแยกสเปกตรัมออกมาเป็นพีคต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.36 – 4.37 และตารางที่ 4.24 – 4.25

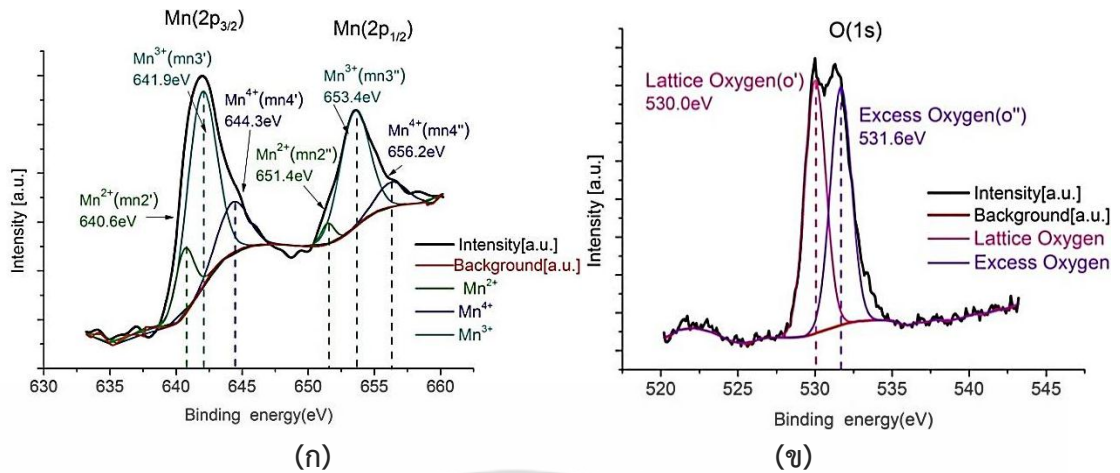


รูป 4.36 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย Cu¹⁺, Cu²⁺ (ข) Cr ซึ่งประกอบด้วย Cr³⁺, Cu⁴⁺

ตารางที่ 4.24 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Cr

Cu			Cr		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
cu1'	932.6	8268	cr3'	576.5	2408
cu2'	934.7	7177	cr4'	578.6	673.6
cu1''	952.6	5204	cr3''	585.9	1128
cu2''	954.9	4435	cr4''	587.8	609.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.37 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Mn ซึ่งประกอบด้วย Mn²⁺, Mn³⁺, Mn⁴⁺ (ข) O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen

ตารางที่ 4.25 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Mn และ O

Mn			O		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
mn2'	640.6	283.5	o'	530.0	11418
mn3'	641.9	3323	o''	531.6	10736
mn4'	644.3	700.1			
mn2''	651.4	712.4			
mn3''	653.4	1984			
mn4''	656.2	652.3			

ผลการคำนวณได้สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆได้ดังนี้

$$\text{Cu} : \text{Cu}^{1+} = 53.71\% , \text{Cu}^{2+} = 46.29\%$$

$$\text{Cr} : \text{Cr}^{3+} = 73.38\% , \text{Cr}^{4+} = 26.62\%$$

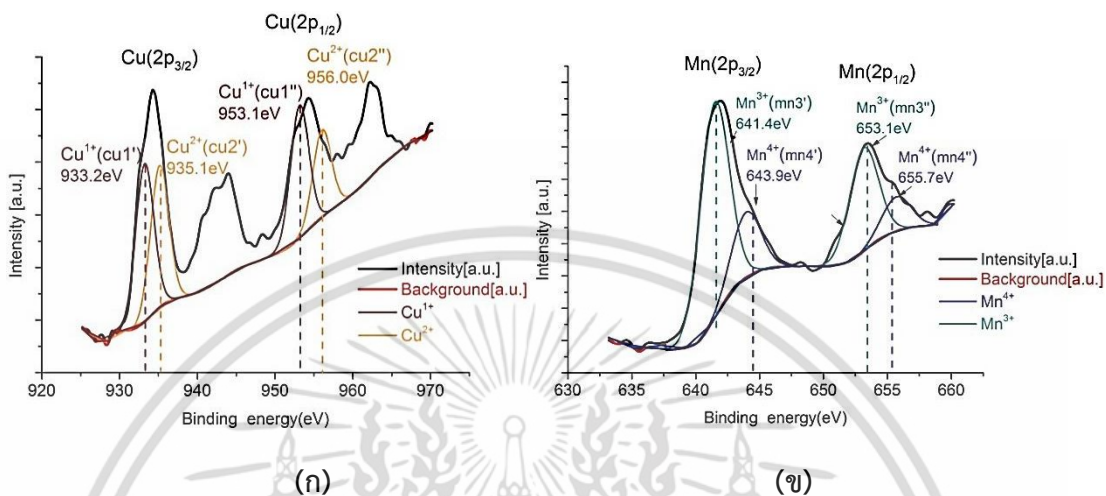
$$\text{Mn} : \text{Mn}^{2+} = 13.00\% , \text{Mn}^{3+} = 69.33\% , \text{Mn}^{4+} = 17.67\%$$

$$\text{O} : \text{Lattice oxygen} = 51.54\% , \text{Excess oxygen} = 48.46\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuMnO₂

ผลสเปกตรัม XPS ของสารตัวอย่าง CuMnO₂ ของธาตุ Cu,Mn,O ซึ่งจากผลดังกล่าวสามารถนำมาแยกสเปกตรัมออกมาเป็นพีคต่างๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.38 – 4.39 และตารางที่ 4.26 – 4.27

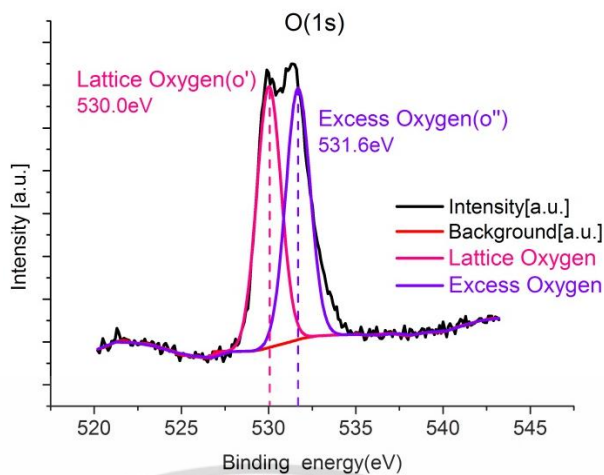


รูป 4.38 สเปกตรัม XPS ของธาตุ (ก) Cu ซึ่งประกอบด้วย Cu¹⁺,Cu²⁺ (ข) Mn ซึ่งประกอบด้วย Mn²⁺, Mn³⁺,Mn⁴⁺

ตารางที่ 4.26 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ Cu และ Mn

Cu			Mn		
Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)	Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
cu1'	933.2	8853	mn3'	641.4	9438
cu2'	935.1	7947	mn4'	643.9	2848
cu1''	953.1	7427	mn3''	653.1	4517
cu2''	956.0	4889	mn4''	655.7	1496

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูป 4.39 สเปกตรัม XPS ของธาตุ O ซึ่งประกอบด้วย Lattice oxygen, Excess oxygen

ตารางที่ 4.27 ตารางแสดงค่าที่ได้จากการแยกสเปกตรัมของธาตุ O

Name	Binding energy(eV)	Area(cps.eV)
o'	530.0	10649
o''	531.6	10247

ผลการคำนวณได้สัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆได้ดังนี้

$$\text{Cu} : \text{Cu}^{1+} = 55.91\% , \text{Cu}^{2+} = 44.09\%$$

$$\text{Mn} : \text{Mn}^{3+} = 81.18\% , \text{Mn}^{4+} = 18.82\%$$

$$\text{O} : \text{Lattice oxygen} = 50.96\% , \text{Excess oxygen} = 49.04\%$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

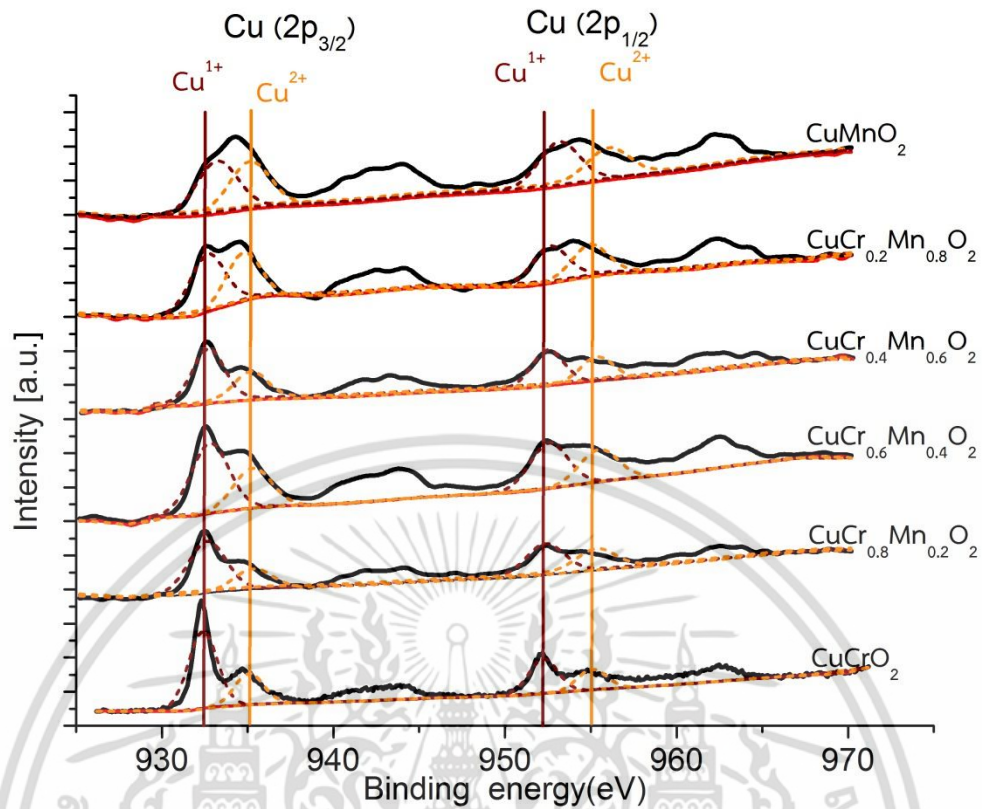
ผลการวิเคราะห์สัดส่วนปริมาณเลขออกซิเดชันของธาตุ Cu, Cr, Mn และ O ในสารตัวอย่าง สารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ แสดงไว้ในตารางที่ 4.38

ตารางที่ 4.28 สรุปผลการคำนวณสัดส่วนเลขออกซิเดชันของธาตุต่างๆในสารตัวอย่าง

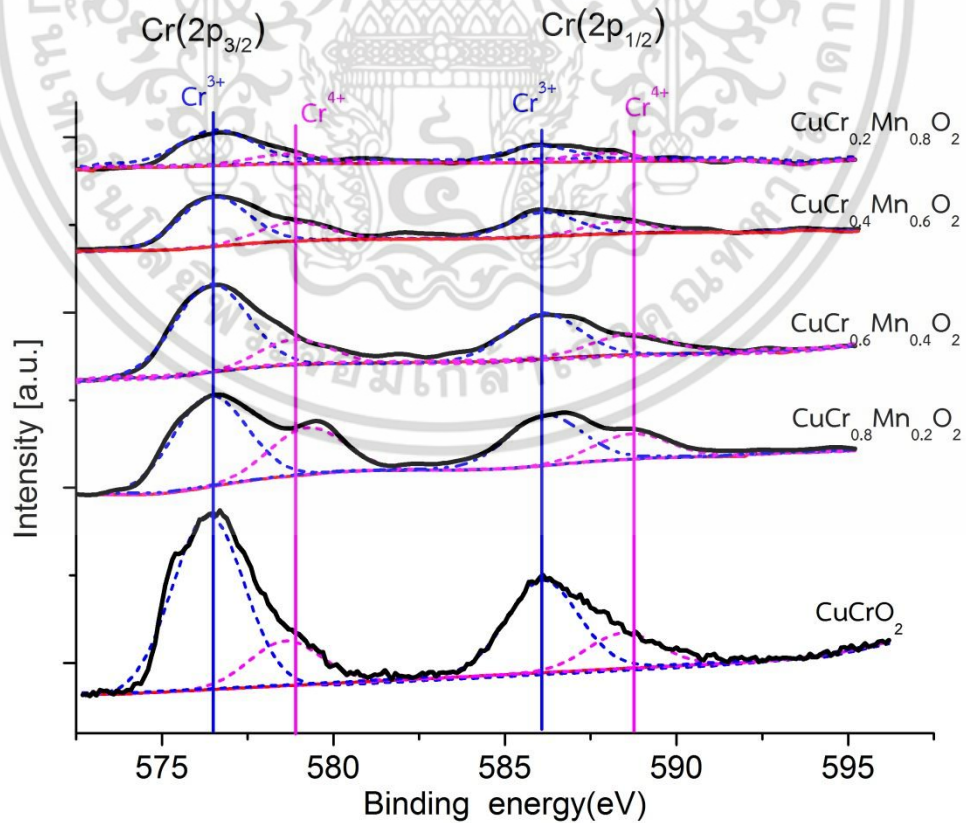
สารตัวอย่าง	Cu		Cr		Mn			O	
	Cu^{1+}	Cu^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{4+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	lattice	excess
CuCrO_2	68.29	31.71	76.90	23.10	-	-	-	55.45	44.55
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	67.28	32.72	66.05	33.95	22.92	53.65	23.43	68.89	31.11
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	61.51	38.49	74.54	25.46	22.07	50.66	27.27	52.33	47.67
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	63.44	36.56	70.97	29.03	27.30	49.37	23.33	58.38	41.62
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	53.71	46.29	73.37	26.63	13.00	69.33	17.67	51.54	48.46
CuMnO_2	55.91	44.09	-	-	-	81.18	18.82	50.96	49.04

ผลการทดลองทั้งหมดยืนยันว่าสูตรเคมีของสารตัวอย่างนั้น เป็นไปตามสูตร $\text{A}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$ โดยที่ A คือ เป็นอะตอมของโลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชัน +1 และ B เป็นอะตอมของโลหะทรานซิชันที่มีเลขออกซิเดชัน +3 กรณีในงานวิจัยนี้ A คืออะตอมของ Cu ซึ่งเมื่อพิจารณาแนวโน้มของเลขออกซิเดชันจากสเปกตรัม XPS ของ Cu ดังรูปที่ 4.40 พบว่าอะตอมของ Cu ในสารตัวอย่างมี Cu^{1+} ปรากฏเป็นพีคหลัก โดยมี Cu^{2+} ปรากฏเป็น พีครอง

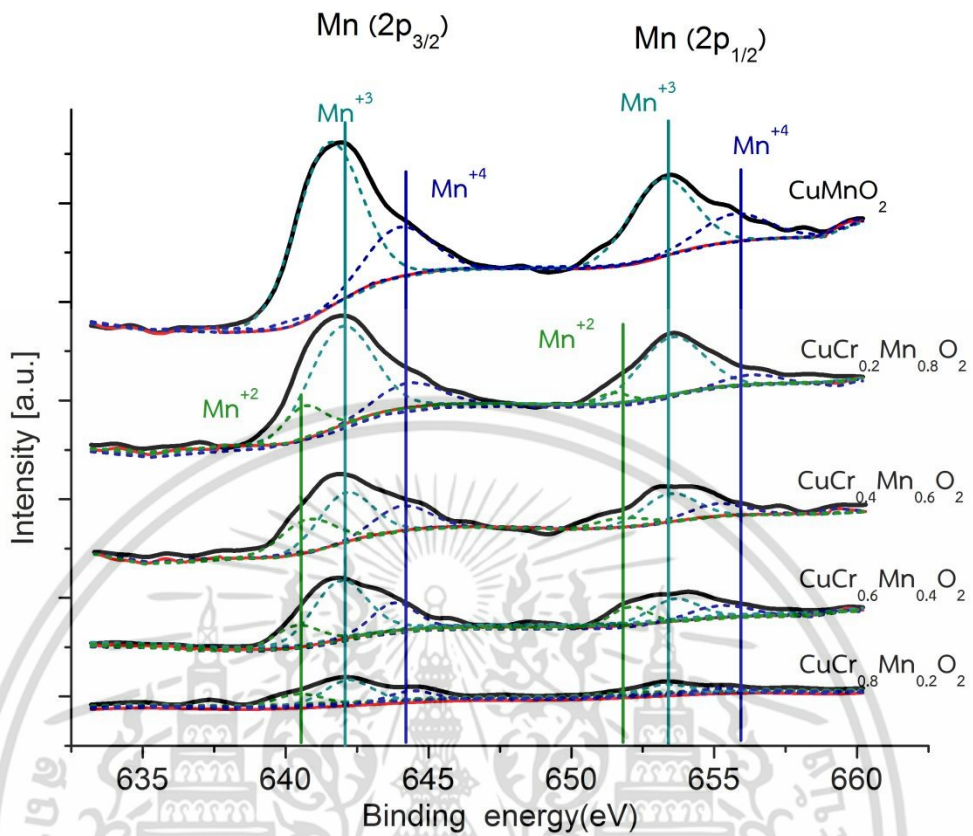
ในส่วนของตำแหน่ง B จะเป็นธาตุ Cr และ Mn ปะปนกันตามสัดส่วน ซึ่งเมื่อพิจารณาแนวโน้มของเลขออกซิเดชันจากสเปกตรัม XPS พบว่าอะตอมของ Cr, Mn ในสารตัวอย่างมี $\text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}$ ปรากฏเป็นพีคหลัก ดังรูปที่ 4.41 - 4.42 ในส่วนอะตอมของ Cr อาจมี Cr^{4+} ปรากฏอยู่บ้าง เช่นเดียวกันอะตอม Mn จะมี $\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{4+}$ ผสมกันอยู่ ซึ่งการที่ Cu, Cr, Mn ที่มีเลขออกซิเดชันต่างจาก สูตร $\text{A}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$ บ้างเล็กน้อย เนื่องจากว่าอะตอมเหล่านี้ อาจถูกออกซิเจนส่วนเกิน (excess oxygen) และ Mn^{+3} ออกซิไดซ์[45] จนทำให้เกิด $\text{Cu}^{2+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Mn}^{4+}$ และ Mn^{2+} ในสารตัวอย่างได้



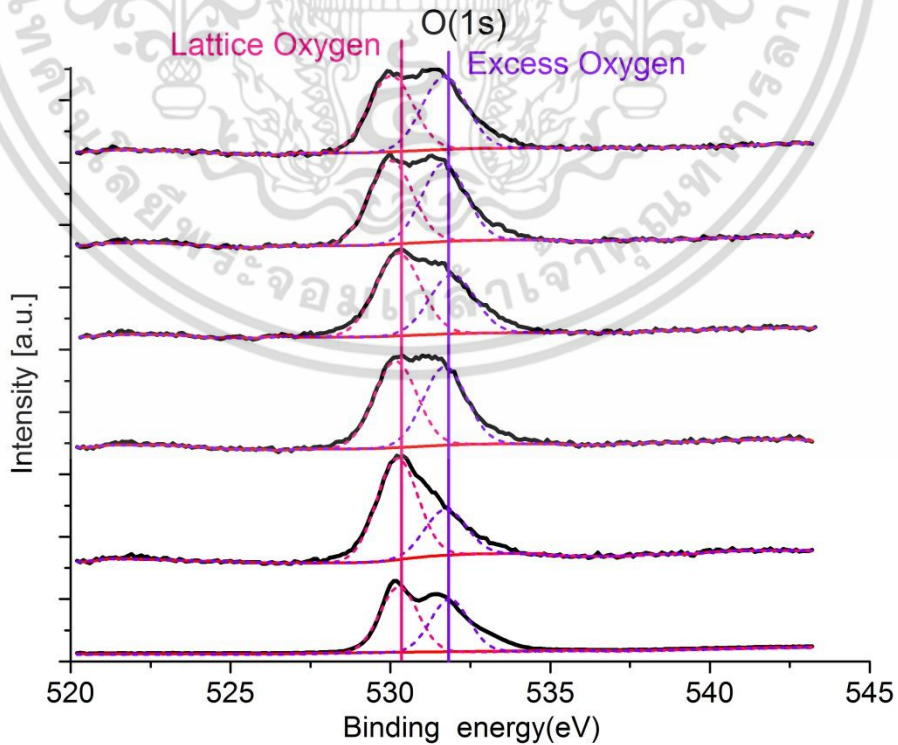
รูปที่ 4.40 สเปกตรัม XPS ของธาตุ Cu ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$



รูปที่ 4.41 สเปกตรัม XPS ของธาตุ Cr ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 0.8$
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.42 สเปกตรัม XPS ของธาตุ Mn ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.2 - 1.0$



รูปที่ 4.43 สเปกตรัม XPS ของธาตุ O ในสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อน

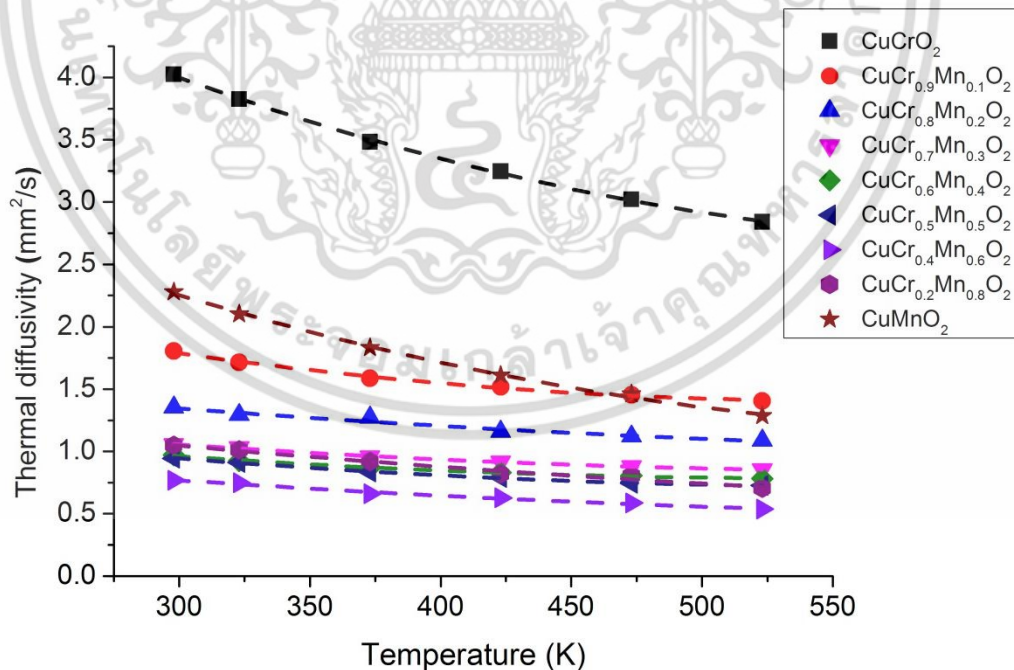
ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ในช่วงอุณหภูมิ 298 – 523 K ด้วยเทคนิคเลเซอร์แฟลชตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.3 สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์

$$\kappa = \rho\alpha C_p \quad (0.18)$$

เมื่อ ρ, α, C_p คือความหนาแน่นของสารตัวอย่าง, ค่าสภาพการแพร่ความร้อน และค่าความจุความร้อนตามลำดับ ซึ่งปริมาณทั้ง 3 คือปริมาณที่สามารถวัดได้โดยตรงจากการทดลอง

ค่าสภาพการแพร่ความร้อน

ค่าสภาพการแพร่ความร้อน α กับอุณหภูมิ T ของสารตัวอย่างที่ได้จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.44 พบว่าค่าสภาพการแพร่ความร้อนมีแนวโน้มลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยที่สารตัวอย่าง CuCrO_2 จะมีค่า α มากที่สุด เมื่อมีการแทนที่ด้วย Mn จะทำให้ค่า α ลดลง โดยสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ จะมีค่า α ต่ำที่สุด หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Mn เพิ่มขึ้นคือ $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ และ CuMnO_2 ค่า α จะเพิ่มขึ้นตามลำดับ โดยกลไกทางฟิสิกส์เบื้องหลังผลการทดลองที่เกิดขึ้นนั้นจะอภิปรายในภายหลังอีกครั้ง

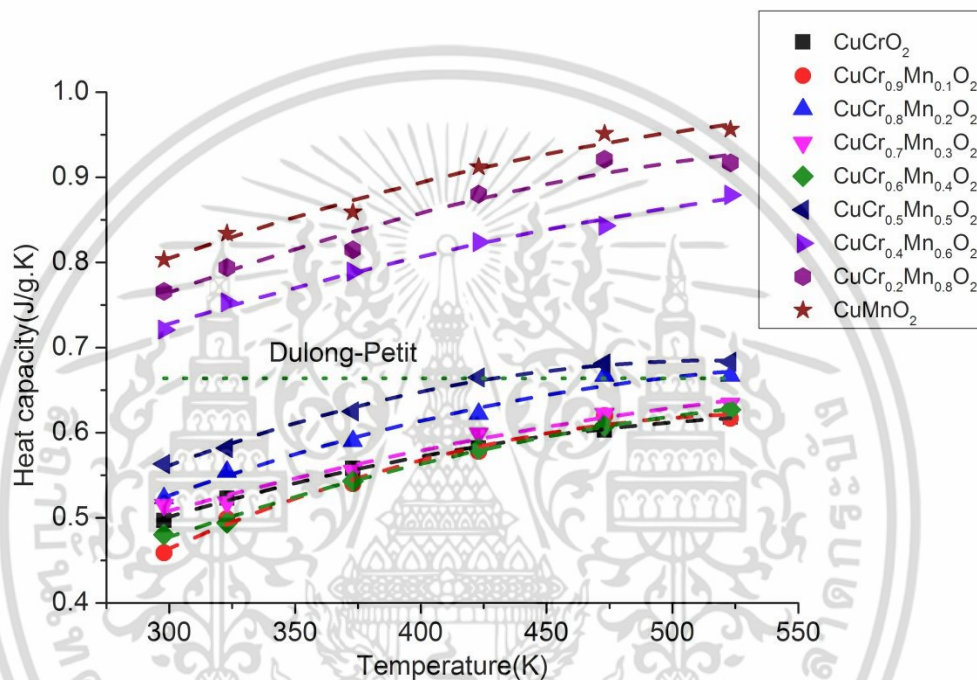


รูปที่ 4.44 กราฟแสดงค่าสภาพการแพร่ความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ณ อุณหภูมิ 300 – 523 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความจุความร้อน

ค่าความจุความร้อน C_p ที่อุณหภูมิ T ต่างๆของสารตัวอย่าง ที่ได้จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.45 พบว่าค่าความจุความร้อนของสารตัวอย่างทั้งหมดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0-0.5$ จะลู่เข้าสู่ค่าความจุความร้อนทางทฤษฎีของ Dulong-Petit ($C_v \sim 3k / \text{atom}: 0.6646 \text{ J/g.K}$) ส่วนที่ $x = 0.6-1.0$ สารตัวอย่างจะมีค่าความจุความร้อนเกินจากค่าของ Dulong-Petit เนื่องจากโครงสร้างมีการสั่นแบบ anharmonic (anharmonic คือการสั่นที่ไม่ใช่การสั่นแบบ SHM)[46] โดยสารตัวอย่าง CuMnO_2 จะมีค่าความจุความร้อนมากที่สุด



รูปที่ 4.45 กราฟแสดงค่าความจุความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ กับอุณหภูมิในช่วง 300 - 523 K

ตารางที่ 4.29 ผลการวัดค่าสภาพการแพร่ความร้อน,ค่าความจุความร้อน และผลการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ณ อุณหภูมิ 300 - 523 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพการแพร่ความร้อน α (mm^2/s)	ค่าความจุความร้อน C_p (J/g.K)	ค่าสภาพนำความร้อน κ (W/m.K)
CuCrO_2 ($\rho = 4.110 \text{ g/cm}^3$)	298	4.025	0.497	8.223
	323	3.825	0.523	8.222
	373	3.481	0.558	7.997
	423	3.247	0.582	7.766
	473	3.021	0.603	7.487
	523	2.841	0.618	7.227

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพการแพร่ ความร้อน α (mm ² /s)	ค่าความจุความร้อน C_p (J/g.K)	ค่าสภาพนำความร้อน κ (W/m.K)
CuCr _{0.9} Mn _{0.1} O ₂ ($\rho = 4.122$ g/cm ³)	298	1.804	0.459	3.369
	323	1.714	0.499	3.465
	373	1.587	0.540	3.533
	423	1.518	0.578	3.616
	473	1.454	0.620	3.716
	523	1.406	0.617	3.576
CuCr _{0.8} Mn _{0.2} O ₂ ($\rho = 4.152$ g/cm ³)	298	1.351	0.523	2.934
	323	1.293	0.554	2.97
	373	1.271	0.590	2.98
	423	1.159	0.622	2.994
	473	1.120	0.667	3.103
	523	1.088	0.667	3.012
CuCr _{0.7} Mn _{0.3} O ₂ ($\rho = 4.116$ g/cm ³)	298	1.054	0.515	2.234
	323	1.031	0.518	2.151
	373	0.958	0.555	2.188
	423	0.915	0.599	2.256
	473	0.879	0.622	2.252
	523	0.854	0.634	2.229
CuCr _{0.6} Mn _{0.4} O ₂ ($\rho = 4.345$ g/cm ³)	298	0.970	0.480	1.979
	323	0.923	0.494	1.995
	373	0.870	0.543	2.052
	423	0.831	0.581	2.097
	473	0.804	0.608	2.124
	523	0.782	0.627	2.132
CuCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₂ ($\rho = 4.140$ g/cm ³)	298	0.945	0.563	2.233
	323	0.912	0.582	2.198
	373	0.835	0.625	2.178
	423	0.790	0.665	2.175
	473	0.743	0.681	2.095
	523	0.727	0.683	2.055

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพการแพร่ ความร้อน α (mm ² /s)	ค่าความจุความร้อน C_p (J/g.K)	ค่าสภาพนำความร้อน κ (W/m.K)
CuCr _{0.4} Mn _{0.6} O ₂ ($\rho = 4.437$ g/cm ³)	298	0.769	0.721	2.461
	323	0.747	0.753	2.945
	373	0.659	0.789	2.306
	423	0.626	0.824	2.289
	473	0.586	0.843	2.191
	523	0.536	0.879	2.087
CuCr _{0.2} Mn _{0.8} O ₂ ($\rho = 4.509$ g/cm ³)	298	1.048	0.766	3.621
	323	1.012	0.794	3.624
	373	0.919	0.815	3.376
	423	0.820	0.880	3.324
	473	0.805	0.921	3.344
	523	0.705	0.917	2.916
CuMnO ₂ ($\rho = 4.782$ g/cm ³)	298	2.279	0.803	8.754
	323	2.102	0.834	8.732
	373	1.832	0.859	7.525
	423	1.609	0.912	7.016
	473	1.460	0.951	6.638
	523	1.285	0.956	5.873

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 ค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกและค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน

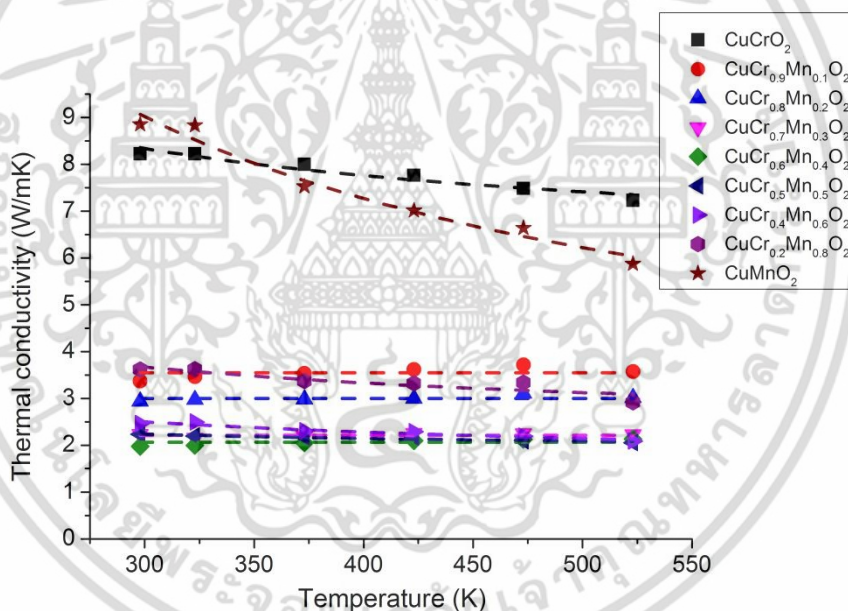
ค่าสภาพนำความร้อนที่วัดได้ κ_{total} นั้นประกอบด้วย 2 ส่วนคือ สภาพนำความร้อนจากโครงผลึก κ_l และสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน κ_e เขียนได้ดังสมการ

$$\kappa_{total} = \kappa_l + \kappa_e \tag{0.19}$$

โดยค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอนสามารถคำนวณได้จากกฎของไวด์เมอร์แมน-แฟรงค์ (Wiedemann-Franz's law)

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \tag{0.20}$$

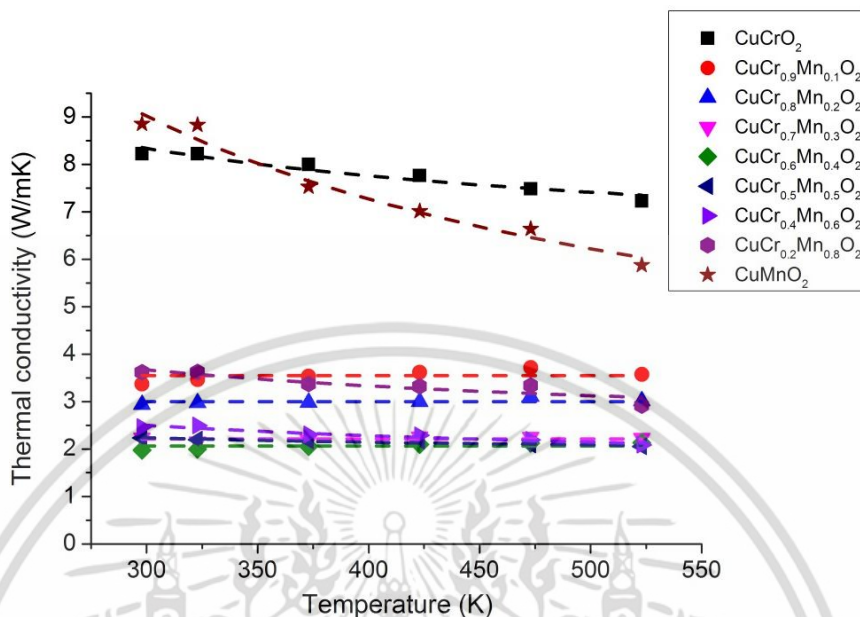
ดังนั้นผลค่าสภาพนำความร้อนที่วัดได้ κ_{total} ,ผลค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึก κ_l และผลค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน κ_e ทั้งหมดได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.46 – 4.48 และตารางที่ 4.30 ดังนี้



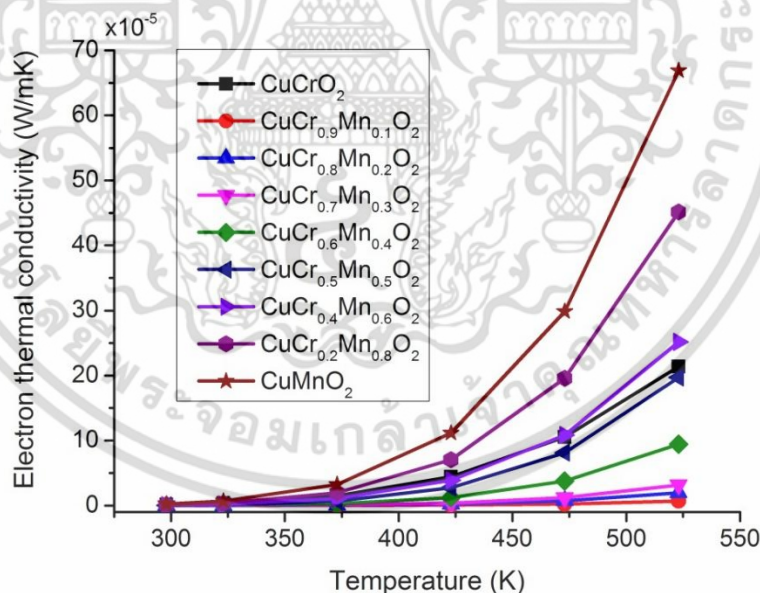
รูปที่ 4.46 กราฟแสดงค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ในช่วง อุณหภูมิ 300 – 523 K

โดยเมื่อพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างทั้งหมดพบว่า สารประกอบเชิงเดี่ยว CuCrO_2 และ CuMnO_2 จะมีค่าสภาพนำความร้อนสูงที่สุด 8.223 W/mK และ 8.54 W/mK ตามลำดับ การที่เริ่มมีการนำ Mn บางส่วนไปแทนที่ Cr ในสารประกอบ CuCrO_2 ดังสมการ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.1 - 0.4$ จะทำให้ค่าสภาพนำความร้อนลดลงตามปริมาณ Mn ซึ่งจะมีค่าสภาพนำความร้อนลงไปถึงจุดต่ำสุดเมื่อ $x = 0.4$ คือสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ที่มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำที่สุด 1.979 W/mK หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Mn เป็น $x = 0.5 - 1.0$ ค่าสภาพนำความร้อนเริ่มมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Mn ซึ่งในส่วนของขนาดค่าสภาพนำความร้อนและลักษณะการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของค่าสภาพนำความร้อน จะอภิปรายเพิ่มเติมในหัวข้อที่ 4.2.2 อีกครั้ง

เมื่อแยกพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนออกเป็นสองส่วน คือค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกและค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอน จะสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.47 และรูปที่ 4.48 ตามลำดับ



รูปที่ 4.47 กราฟแสดงค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ในช่วง อุณหภูมิ 300 - 523 K



รูปที่ 4.48 กราฟแสดงค่าสภาพนำความร้อนจากอิเล็กตรอนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0 - 1.0$ ในช่วง อุณหภูมิ 300 - 523 K

จากรูปที่ 4.48 แสดงให้เห็นว่ากลไกการนำความร้อนจากอิเล็กตรอนมีผลต่อการนำความร้อนของสารตัวอย่างอยู่ในระดับ 10^{-5} W/mK ขณะที่ส่วนของกลไกการนำความร้อนจากโครงผลึกอยู่ในระดับ 10^0 W/mK ดังนั้นจึงสามารถประมาณได้ว่าสภาพนำความร้อนทั้งหมดเกิดจากกลไกการนำความร้อนจากโครงผลึกเพียงกลไกเดียวได้ โดยไม่ต้องพิจารณากลไกการนำความร้อนจากอิเล็กตรอน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.30 ค่าสภาพนำความร้อนจากโครงผลึกและจากอิเล็กตรอน

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน จากการวัด κ_{total} (W/mK)	ค่าสภาพนำความร้อน จากโครงผลึก κ_l (W/mK)	ค่าสภาพนำความร้อน จากอิเล็กตรอน κ_e (W/mK)
CuCrO ₂	298	8.223	8.222	1.598×10^{-6}
	323	8.222	8.221	3.776×10^{-6}
	373	7.997	7.996	1.515×10^{-5}
	423	7.766	7.765	4.449×10^{-5}
	473	7.487	7.486	1.053×10^{-4}
	523	7.227	7.226	2.136×10^{-4}
CuCr _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	298	3.369	3.368	4.522×10^{-9}
	323	3.465	3.464	1.659×10^{-8}
	373	3.533	3.532	1.346×10^{-7}
	423	3.616	3.615	6.763×10^{-7}
	473	3.716	3.715	2.445×10^{-6}
	523	3.576	3.575	6.987×10^{-6}
CuCr _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	298	2.934	2.933	1.877×10^{-8}
	323	2.97	2.969	6.436×10^{-8}
	373	2.98	2.979	4.677×10^{-7}
	423	2.994	2.993	2.161×10^{-6}
	473	3.103	3.102	7.316×10^{-6}
	523	3.012	3.011	1.981×10^{-5}
CuCr _{0.7} Mn _{0.3} O ₂	298	2.234	2.233	3.997×10^{-8}
	323	2.151	2.150	1.300×10^{-7}
	373	2.188	2.187	8.697×10^{-7}
	423	2.256	2.255	3.771×10^{-6}
	473	2.252	2.251	1.214×10^{-5}
	523	2.229	2.228	3.158×10^{-5}
CuCr _{0.6} Mn _{0.4} O ₂	298	1.979	1.978	1.602×10^{-7}
	323	1.995	1.994	4.946×10^{-7}
	373	2.052	2.051	3.039×10^{-6}
	423	2.097	2.096	1.235×10^{-5}
	473	2.124	2.123	3.779×10^{-5}
	523	2.132	2.131	9.433×10^{-5}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	ค่าสภาพนำความร้อน ร้อนจากการวัด κ_{total} (W/mK)	ค่าสภาพนำความร้อน ร้อนจากโครงผลึก κ_l (W/mK)	ค่าสภาพนำความร้อน ร้อนจากอิเล็กตรอน κ_e (W/mK)
$CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	298	2.233	2.232	4.093×10^{-7}
	323	2.198	2.197	1.218×10^{-6}
	373	2.178	2.177	7.066×10^{-6}
	423	2.175	2.174	2.747×10^{-5}
	473	2.095	2.094	8.120×10^{-5}
	523	2.055	2.054	1.970×10^{-4}
$CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O_2$	298	2.461	2.460	7.220×10^{-7}
	323	2.496	2.495	2.027×10^{-6}
	373	2.306	2.305	1.071×10^{-5}
	423	2.289	2.288	3.882×10^{-5}
	473	2.191	2.190	1.084×10^{-4}
	523	2.087	2.086	2.516×10^{-4}
$CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O_2$	298	3.621	3.620	1.355×10^{-6}
	323	3.624	3.623	3.775×10^{-6}
	373	3.376	3.375	1.970×10^{-5}
	423	3.324	3.323	7.0681×10^{-5}
	473	3.344	3.343	1.960×10^{-4}
	523	2.916	2.915	4.517×10^{-4}
$CuMnO_2$	298	8.854	8.853	2.453×10^{-6}
	323	8.832	8.831	6.591×10^{-6}
	373	7.525	7.524	3.246×10^{-5}
	423	7.016	7.015	1.114×10^{-4}
	473	6.638	6.637	2.984×10^{-4}
	523	5.873	5.872	6.687×10^{-4}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ค่าสภาพนำความร้อนกับความหนาแน่น

เมื่อพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างกับปริมาณของ Mn ณ อุณหภูมิห้อง ร่วมกันกับเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่น เนื่องด้วยสารตัวอย่างแต่ละตัวมีค่าเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นไม่เท่ากัน จึงทำการปรับค่าสภาพนำความร้อนให้เป็นค่าที่สารตัวอย่างมีความหนาแน่นเท่ากับค่าทางทฤษฎี ซึ่งอาศัยการปรับค่าตามสมการ

$$\kappa = \kappa_0 \frac{\rho}{\rho_{theory}} \quad (0.21)$$

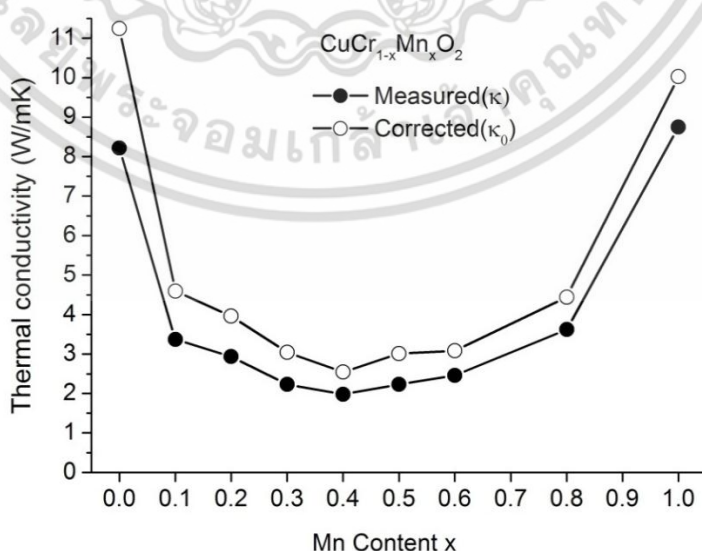
โดยที่ κ คือค่าสภาพนำความร้อนที่วัดได้

κ_0 คือค่าสภาพนำความร้อนที่ความหนาแน่นของสารตัวอย่างเท่ากับค่าทางทฤษฎี

ρ, ρ_{theory} คือความหนาแน่นของสารตัวอย่างที่วัดได้ และ ความหนาแน่นทางทฤษฎี ตามลำดับ

ซึ่งผลการปรับค่าได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.31 ประกอบกันกับการนำค่า κ และ κ_0 มาเขียนกราฟดังในรูปที่ 4.49 พบว่าลักษณะความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าสภาพนำความร้อนกับปริมาณแมงกานีส x (Mn content x) ก่อนและหลังปรับค่าสภาพนำความร้อนด้วยสมการที่ 4.21 จะมีลักษณะความสัมพันธ์แบบเดิมนั่นคือ สารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ จะมีค่าสภาพนำความร้อนลดลงเมื่อค่า x เพิ่มขึ้น ค่าสภาพนำความร้อนจะลดลงไปถึงจุดต่ำที่สุดที่ $x = 0.4$ และที่ค่า x มากกว่า 0.4 ค่าสภาพนำความร้อนจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามค่า x

ทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้ว่า ความหนาแน่นไม่ใช่ปัจจัยหลักที่ทำให้สภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างแต่ละตัวไม่เท่ากัน แต่ปัจจัยหลักที่ทำให้สารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ แต่ละตัวมีสภาพนำความร้อนไม่เท่าคือปริมาณแมงกานีส x ในสารตัวอย่าง ซึ่งไปส่งผลต่อโครงสร้างผลึกทำให้การนำความร้อนเปลี่ยนไปซึ่งจะอภิปรายในหัวข้อ 4.2.3 ต่อไป



รูปที่ 4.49 ผลค่าสภาพนำความร้อนจากการวัดและผลจากการปรับค่าของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่

อุณหภูมิห้อง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.31 ผลค่าสภาพนำความร้อนจากการวัดและผลค่าสภาพนำความร้อนจากการปรับค่าของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิห้อง

สารตัวอย่าง	เปอร์เซ็นต์ความหนาแน่น $\rho / \rho_{\text{theory}} (\%)$	κ (W/mK)	κ_0 (W/mK)
CuCrO_2	73.12	8.223	11.24
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	73.37	3.369	4.591
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	74.10	2.934	3.959
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	73.47	2.234	3.040
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	77.59	1.979	2.550
$\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	74.30	2.233	3.005
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	79.70	2.461	3.087
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	81.55	3.621	4.440
CuMnO_2	87.29	8.754	10.02

4.2.3 ค่าสภาพนำความร้อนกับกลไกการกระเจิงโฟนอน

ขนาดของค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิห้อง

ผลค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างสามารถอธิบายได้โดยอาศัยแบบจำลองของ Klemens ที่อาศัยวิธีการประมาณค่าสภาพนำความร้อนด้วยการใช้ระยะทางอิสระของโฟนอน ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.2.4.2

$$\kappa_l(T) = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_p} C(\omega, T) \cdot v(\omega) \cdot l(\omega, T) d\omega \quad (0.22)$$

โดยตัวแปรสำคัญที่ควบคุมค่าสภาพนำความร้อนคือ ระยะทางอิสระของโฟนอน $l(\omega, T)$ ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปผลรวมของระยะทางอิสระของโฟนอนจากอันตรกิริยาจากการกระเจิงระหว่างโฟนอน-โฟนอน l_n และการกระเจิงเนื่องจากจุดบกพร่อง l_d เท่านั้น โดยสิ่งที่กลไกการกระเจิงจากขนาดของเกรน เนื่องจากสารตัวอย่างทั้งหมดมีขนาดมากกว่า 1-10 μm [47] สอดคล้องกับที่ได้เคยกล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.2.4.2 ดังนี้

$$l = (A_n \omega^2 T + A_d \omega^4)^{-1} \quad (0.23)$$

เมื่อพิจารณาสมการที่ 4.22 และ 4.23 จะสามารถอธิบายผลค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิห้อง ดังรูปที่ 4.50x การที่ค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างไม่เท่ากันนั้นเนื่องจากการที่ระยะอิสระเฉลี่ยของโฟนอนในสารตัวอย่างแต่ละตัวไม่เท่ากันจากอิทธิพลการกระเจิงโฟนอนกับจุดบกพร่องในโครงผลึกในสารตัวอย่างเท่านั้น โดยถือว่าที่อุณหภูมิเท่ากันสารตัวอย่างแต่ละตัวจะมีการกระเจิงระหว่างโฟนอน-โฟนอนไม่แตกต่างกัน เป็นผลให้การกระเจิงระหว่างโฟนอน-โฟนอน ไม่ใช่ปัจจัยที่ทำให้ระยะทางอิสระของโฟนอนแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประกอบกันกับการพิจารณาค่าคงที่ A_p ซึ่งเป็นตัวชี้วัดถึงการกระเจิงเนื่องจากความบกพร่องในโครงผลึก ดังสมการที่ 4.24

$$A_p = \frac{\pi^2 V \theta_D}{3 h v} \cdot \Gamma \quad (0.24)$$

โดยที่ค่าผลรวมของการกระเจิงโฟนอน Γ อยู่ในรูป

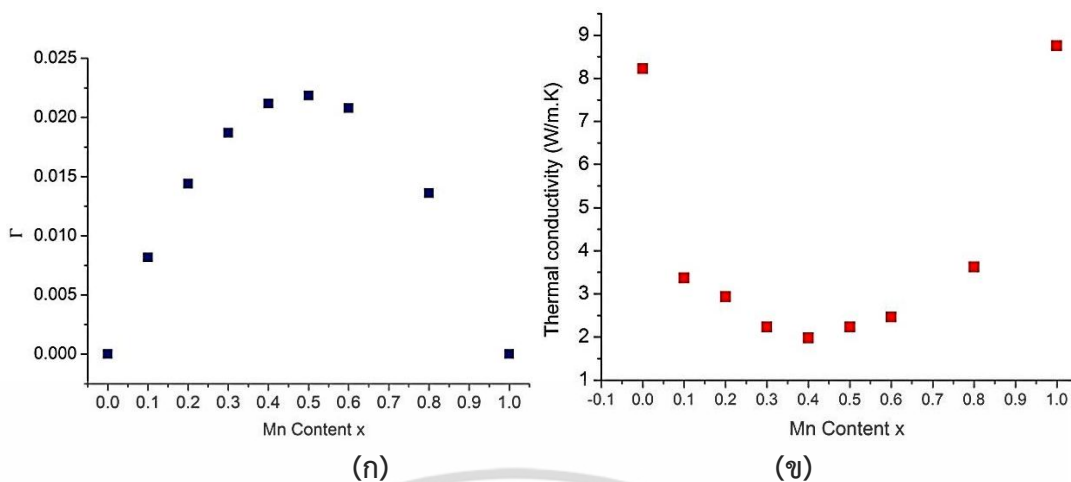
$$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_S \quad (0.25)$$

$$\Gamma_M = x(1-x) \left(\frac{M_{Mn} - M_{Cr}}{xM_{Mn} + (1-x)M_{Cr}} \right)^2 \quad (0.26)$$

$$\Gamma_S = x(1-x) \varepsilon \left(\frac{r_{Mn} - r_{Cr}}{xr_{Mn} + (1-x)r_{Cr}} \right)^2 \quad (0.27)$$

เมื่อ Γ_M เป็นผลรวมการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากผลต่างของมวล และ Γ_S เป็นผลรวมการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากอิทธิพลของความเครียดเชิงจุลภาค ตามลำดับ จากสมการที่ 4.24 – 4.27 สามารถคำนวณค่าการกระเจิงโฟนอน Γ ได้ผลดังรูปที่ 4.50k และแสดงในตารางที่ 4.32 โดยที่ค่า ε เป็นค่าคงที่ ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสั่นแบบแอนฮาร์โมนิก (Anharmonicity) ในโครงสร้างผลึกเตลาฟอสเฟต จะมามีค่าประมาณ 39 [48] ซึ่งเมื่อพิจารณาค่า Γ ที่คำนวณได้นั้น กว่า 95% ของ Γ มาจาก Γ_S ซึ่งเป็นอิทธิพลจากการนำอะตอมของ Mn เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Cr ในโครงผลึก โดยอะตอมของ Mn นั้นมีรัศมีอะตอมแตกต่างจากรัศมีอะตอมของ Cr ที่ซึ่งเป็นอะตอมเจ้าบ้าน ทำให้การแทนที่ของ Mn ไปทำให้บริเวณโดยรอบอะตอมของ Mn มีแรงยึดเหนี่ยวกับอะตอมข้างเคียงแตกต่างออกไป จึงถือเป็นจุดบกพร่องของการสั่นของโครงผลึก จึงเป็นไปได้ว่าบริเวณดังกล่าวจะเกิดการกระเจิงโฟนอนจากจุดบกพร่อง

ในส่วนของ Γ_M มีผลต่อ Γ น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ Γ_S เนื่องมาจากมวลของอะตอม Mn^{3+} (54.938u) และ Cr^{3+} (51.9961) มีขนาดใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.50 (ก)ค่าผลรวมของการกระเจิงโฟนอน Γ และ (ข)ค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิห้อง

ซึ่งค่า Γ นี้ เป็นค่าที่ยืนยันอีกทางหนึ่งว่าสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่แต่ละค่า x มีกระเจิงโฟนอนแตกต่างกันส่งผลต่อระยะทางอิสระของโฟนอนในสารตัวอย่าง หากว่าการกระเจิงโฟนอนมาก จะส่งผลให้สารตัวอย่างนั้นมีค่าสภาพนำความร้อนน้อย ในทางกลับกันถ้าการกระเจิงโฟนอนน้อย สารตัวอย่างนั้นมีค่าสภาพนำความร้อนมาก สอดคล้องกับผลค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิห้องของสารตัวอย่างดังรูปที่ 4.50ข ที่ค่า $x = 0,1$ ที่ซึ่งมีค่าสภาพนำความร้อนสูงที่สุดสัมพันธ์กับค่า Γ ที่มีค่าต่ำสุดซึ่งเท่ากับศูนย์ จึงกล่าวได้ว่า $A_T \sim 0$ สำหรับตัวอย่างดังกล่าว สอดคล้องกันกับกรณีสารตัวอย่างที่ค่า $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ที่มีค่า Γ มากที่สุด ทำให้ค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างกลุ่มนี้มีแนวโน้มต่ำที่สุดเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างตัวอื่นๆ

จึงสรุปได้ว่าการแทน Mn ลงไปตำแหน่ง Cr ในสารประกอบ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เป็นตัวทำให้เกิดจุดบกพร่องในโครงผลึก จึงมีแนวโน้มที่โฟนอนจะเกิดการกระเจิงกับจุดบกพร่อง จึงนำไปสู่ค่าสภาพนำความร้อนที่ลดลง

ตารางที่ 4.32 ค่าผลรวมของการกระเจิงโฟนอน Γ และ ค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิห้อง

สารตัวอย่าง	Γ_M	Γ_S	$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_S$	κ_{298K} (W/mK)
CuCrO_2	0.000000	0.000000	0.000000	8.223
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	0.000285	0.007884	0.008169	3.369
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.000501	0.013884	0.014385	2.934
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0.000650	0.018052	0.018702	2.234
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	0.000735	0.020438	0.021173	1.979
$\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	0.000757	0.021092	0.021849	2.233
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	0.000719	0.020062	0.02078	2.461
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	0.000469	0.01313	0.013599	3.621
CuMnO_2	0.000000	0.000000	0.000000	8.754

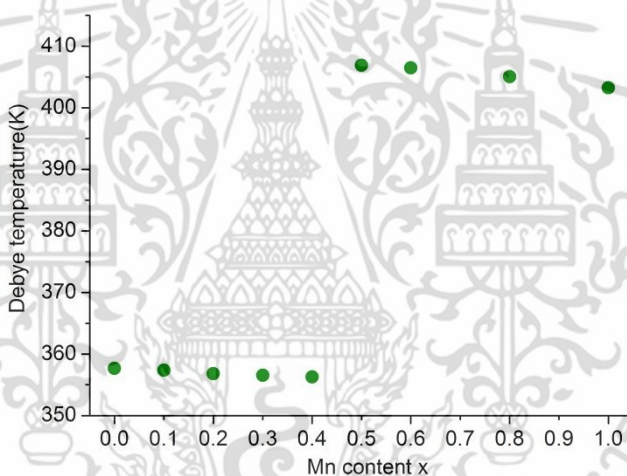
เอกสารนี้เป็นเอกสารต้นฉบับที่ไม่ผ่านการตีพิมพ์ในนิตยสารใดๆ และสงวนลิขสิทธิ์ไว้
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดของค่าสภาพนำความร้อนที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ

ในการอธิบายผลค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ จะสามารถใช้แบบจำลองของ Klemens ที่อาศัยวิธีการประมาณค่าสภาพนำความร้อนด้วยการใช้ระยะทางอิสระของโฟนอน ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 2.2.4.2 ได้ ซึ่งก่อนจะใช้แบบจำลองดังกล่าวได้นั้น จะต้องพิจารณาก่อนว่า อุณหภูมิในช่วง 300 K - 523 K ที่ทำการวัดสภาพการนำความร้อนมานั้น มีค่าเป็นอย่างไรเมื่อเทียบกับอุณหภูมิเดอบาย ซึ่งสามารถคำนวณหาอุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่างแต่ละตัวได้โดยอาศัยสมการ

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left(\frac{V}{6\pi^2} \right)^{1/3} \nu \quad (0.28)$$

ซึ่งในงานวิจัยของ T. Okuda[49] ได้ประมาณค่าของอัตราเร็วเสียงในสารประกอบ CuCrO_2 ได้ว่า $\nu \approx 6100 \text{ m/s}$ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้อัตราเร็วเสียงดังกล่าวร่วมกับปริมาตรในหน่วยเซลล์ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 4.1.1.2.2 นำมาคำนวณอุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่างได้ผลดังนี้



รูปที่ 4.51 อุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่าง

ตารางที่ 4.33 อุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่าง

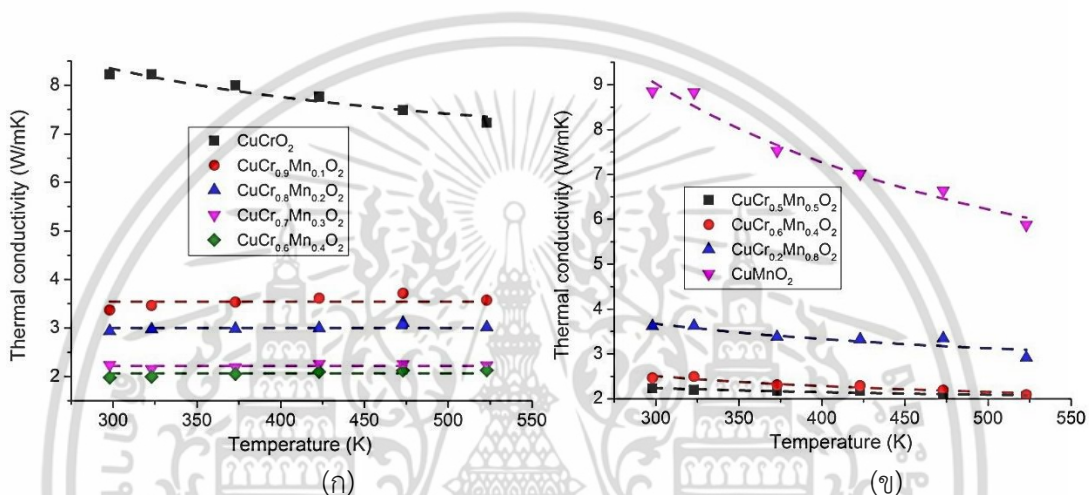
สารตัวอย่าง	อุณหภูมิเดอบาย θ_D (K)
CuCrO_2	357.6
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	357.3
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	356.7
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	356.5
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	356.2
$\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$	406.8
$\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$	406.4
$\text{CuCr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$	405.0
CuMnO_2	403.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลการประมาณอุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่างพบว่า อุณหภูมิเดอบายอยู่ในช่วง 357 – 406 K ดังนั้นจึงถือว่าอุณหภูมิที่ทำกรวัดค่าสภาพนำความร้อนในงานวิจัยนี้อยู่ในช่วง $T \approx \theta_D$ ถึง $T > \theta_D$ ซึ่งถือว่าเป็นช่วงอุณหภูมิสูง ดังนั้นค่าสภาพนำความร้อนที่ขึ้นกับอุณหภูมิจึงสามารถอธิบายได้ดังนี้

$$\kappa(T) \approx \frac{A}{T} + \kappa_{\min} \tag{0.29}$$

ซึ่งสมการที่ 4.29 นี้ เป็นสมการที่ลดทอนมาจากสมการที่ 2.87 ในหัวข้อที่ 2.2.4.2 ซึ่ง A เป็นค่าคงที่ และ κ_{\min} เป็นค่าสภาพนำความร้อนเมื่อระยะทางอิสระของโฟนอนเข้าสู่ค่าคงที่โครงผลึก



รูปที่ 4.52 ภาพรวมค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ (ก) $x = 0.0-0.4$ (ข) $x = 0.5-1.0$

จากลักษณะของค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆของสารตัวอย่างที่ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 4.52ก และ 4.52ข สามารถสรุปได้ดังนี้ โดยกรณีสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0$ และ 1 ลักษณะของค่าสภาพนำความร้อนมีลักษณะที่แปรผันกับ $1/T$ เนื่องจากมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าภายใต้อุณหภูมิช่วง 298-523 K นั้นค่าระยะอิสระของโฟนอนในสารตัวอย่างดังกล่าวยังไม่ลดลงไปจนถึงค่าคงที่โครงผลึก เนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าวไม่ได้รับอิทธิพลจากการกระเจิงโฟนอนเนื่องจากจุดบกพร่อง แต่ได้รับอิทธิพลจากการกระเจิงระหว่าง โฟนอน-โฟนอนเท่านั้น

ในกรณีสารตัวอย่างที่ $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$ พบว่าลักษณะของค่าสภาพนำความร้อนที่ค่อนข้างไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิในช่วง 298-523 K แสดงให้เห็นว่าค่าระยะอิสระของโฟนอนในสารตัวอย่างดังกล่าว ลดลงไปเข้าสู่ค่าคงที่โครงผลึก เนื่องจากสารตัวอย่างดังกล่าวได้รับอิทธิพลจากการกระเจิงโฟนอนเนื่องจากจุดบกพร่องและการกระเจิงระหว่าง โฟนอน-โฟนอน เป็นปัจจัยหนุน โดยขนาดของค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง จะขึ้นตรงค่าการกระเจิง A_d ซึ่งเป็นตัวชี้วัดถึง การกระเจิงโฟนอนเนื่องความบกพร่องในโครงผลึก ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่แล้ว

4.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า

4.3.1 ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า

ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ในช่วงอุณหภูมิ 323 – 800 K ด้วยวิธีโพรบสองขั้วตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.4.1 การวัดที่ได้ผลดังตารางที่ 4.34

ตารางที่ 4.34 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิที่วัด $T(K)$	ค่าสภาพนำไฟฟ้า $\sigma(S \cdot \text{cm}^{-1})$	$T^{-1}(K)$	$\ln \sigma(S \cdot \text{cm}^{-1})$
CuCrO ₂	332.49	0.00593	0.0030	-5.12
	375.70	0.01759	0.0026	-4.040
	468.24	0.09071	0.0021	-2.400
	561.59	0.26740	0.0017	-1.3190
	657.21	0.54654	0.0015	-0.60415
	753.40	0.87631	0.0013	-0.13204
CuCr _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	470.52	0.00225	0.0021	-6.09
	518.19	0.00499	0.0019	-5.30
	565.68	0.00999	0.0017	-4.60
	613.10	0.01868	0.0016	-3.980
	660.54	0.03306	0.0015	-3.409
	708.13	0.05497	0.0014	-2.900
	756.18	0.09145	0.0013	-2.391
	803.96	0.14192	0.0012	-1.9524
CuCr _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	468.24	0.00595	0.0021	-5.12
	515.32	0.01366	0.0019	-4.293
	562.46	0.02774	0.0017	-3.584
	609.53	0.04962	0.0016	-3.003
	656.72	0.08452	0.0015	-2.470
	704.20	0.13622	0.0014	-1.9934
	752.03	0.20712	0.0013	-1.5744
	799.44	0.30295	0.0011	-1.1941

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

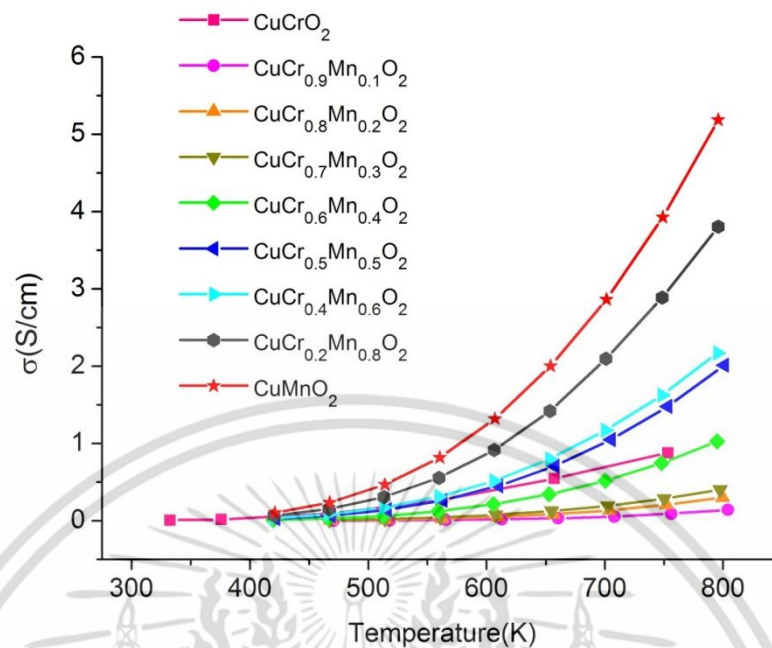
สารตัวอย่าง	อุณหภูมิที่วัด $T(K)$	ค่าสภาพนำไฟฟ้า $\sigma(S \cdot cm^{-1})$	$T^{-1}(K)$	$\ln \sigma(S \cdot cm^{-1})$
CuCr _{0.7} Mn _{0.3} O ₂	467.22	0.00933	0.0021	-4.67
	514.11	0.02156	0.0019	-3.836
	560.92	0.0432	0.0017	-3.14
	607.82	0.07664	0.0016	-2.568
	654.97	0.12516	0.0015	-2.0781
	702.49	0.19331	0.0014	-1.6434
	750.24	0.28609	0.0013	-1.2514
	797.45	0.40280	0.0012	-0.9093
CuCr _{0.6} Mn _{0.4} O ₂	419.90	0.01107	0.0023	-4.503
	466.08	0.02918	0.0021	-3.534
	512.64	0.06193	0.0019	-2.781
	559.34	0.12227	0.0017	-2.1015
	605.87	0.21441	0.0016	-1.5398
	652.88	0.34226	0.0015	-1.0721
	700.27	0.51704	0.0014	-0.65964
	748.04	0.74462	0.0013	-0.29488
	795.05	1.02656	0.0012	0.026213
CuCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	421.74	0.02532	0.0023	-3.676
	468.79	0.06532	0.0021	-2.728
	516.05	0.14199	0.0019	-1.952
	563.21	0.26456	0.0017	-1.3296
	610.24	0.45041	0.0016	-0.7976
	657.66	0.70991	0.0015	-0.3426
	705.19	1.04956	0.0014	0.048371
	753.18	1.48002	0.0013	0.392056
	800.94	2.01101	0.0012	0.698637

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิที่วัด $T(K)$	ค่าสภาพนำไฟฟ้า $\sigma(S \cdot cm^{-1})$	$T^{-1}(K)$	$\ln \sigma(S \cdot cm^{-1})$
CuCr _{0.4} Mn _{0.6} O ₂	420.02	0.03597	0.0023	-3.325
	466.34	0.08286	0.0021	-2.490
	513.11	0.16862	0.0019	-1.7801
	559.69	0.31022	0.0017	-1.1704
	606.32	0.51590	0.0016	-0.66184
	653.36	0.79784	0.0015	-0.22585
	700.66	1.16978	0.0014	0.156816
	748.44	1.62475	0.0013	0.485354
	795.49	2.17169	0.0012	0.775506
CuCr _{0.2} Mn _{0.8} O ₂	420.42	0.06625	0.0023	-2.714
	466.81	0.15064	0.0021	-1.8928
	513.36	0.30703	0.0019	-1.1808
	559.94	0.55376	0.0017	-0.5910
	606.54	0.91413	0.0016	-0.0897
	653.62	1.41896	0.0015	0.349924
	701.00	2.09642	0.0014	0.740231
	748.70	2.88802	0.0013	1.060571
	795.79	3.80575	0.0012	1.336513
CuMnO ₂	421.11	0.10425	0.0023	-2.2609
	467.54	0.23579	0.0021	-1.4448
	514.19	0.46718	0.0019	-0.76104
	560.53	0.81861	0.0017	-0.20015
	607.12	1.31899	0.0016	0.276866
	654.12	2.00084	0.0015	0.693567
	701.45	2.86212	0.0014	1.051563
	749.12	3.92835	0.0013	1.368219
	795.92	5.18643	0.0012	1.646046

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลในตารางที่ 4.34 ทั้งหมดสามารถนำมาวาดกราฟได้ดังนี้



รูปที่ 4.53 ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

4.3.2 ผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้น

จากผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างแต่ละตัวที่ขึ้นกับอุณหภูมินั้น สามารถนำมาใช้คำนวณพลังงานการกระตุ้น (Activation energy, E_a) ของสารตัวอย่างแต่ละตัวได้โดยใช้แบบจำลองที่ได้เสนอไว้ในหัวข้อที่ 2.3.4 ดังนี้

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (0.30)$$

และเมื่อพิจารณาค่าลอการิทึมของค่าสภาพนำไฟฟ้าจะได้

$$\ln \sigma(T) = \ln \sigma_0 - \frac{1}{kT} E_a \quad (0.31)$$

เมื่อวาดกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ และ $1/T$ จะสามารถคำนวณค่า พลังงานการกระตุ้น E_a ได้จากความชันของเส้นแนวโน้ม และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 จากจุดตัดแกนของกราฟ

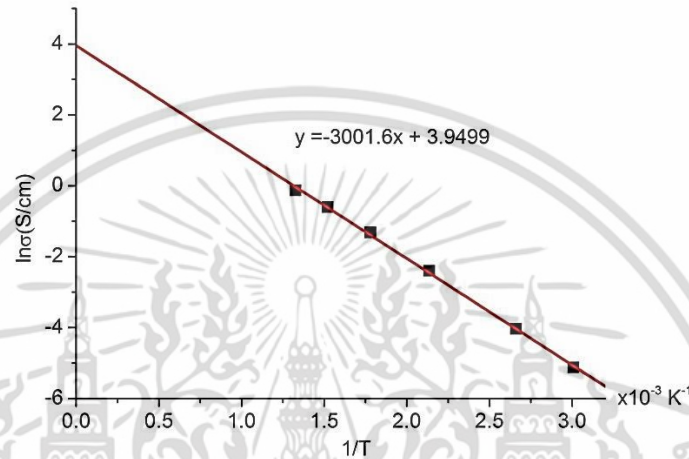
ผลการคำนวณค่า E_a และ σ_0 ของสารตัวอย่างแต่ละตัวออกมาดังนี้

CuCrO₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.54 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCrO₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.25 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 51.93 \text{ S/cm}$$



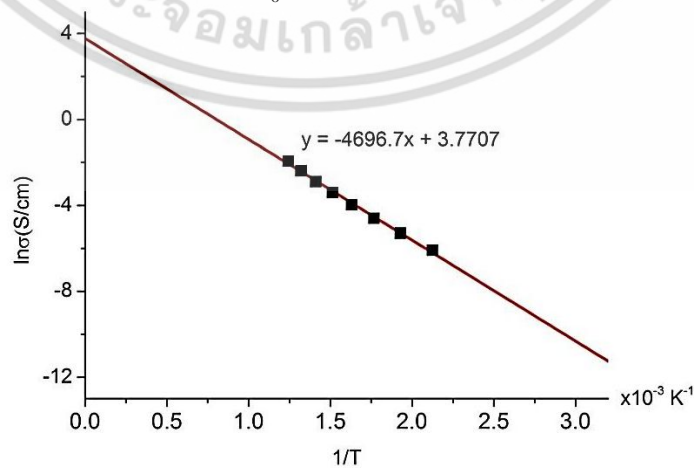
รูปที่ 4.54 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

CuCr_{0.9}Mn_{0.1}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.55 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.9}Mn_{0.1}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.40 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 43.41 \text{ S/cm}$$



รูปที่ 4.55 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

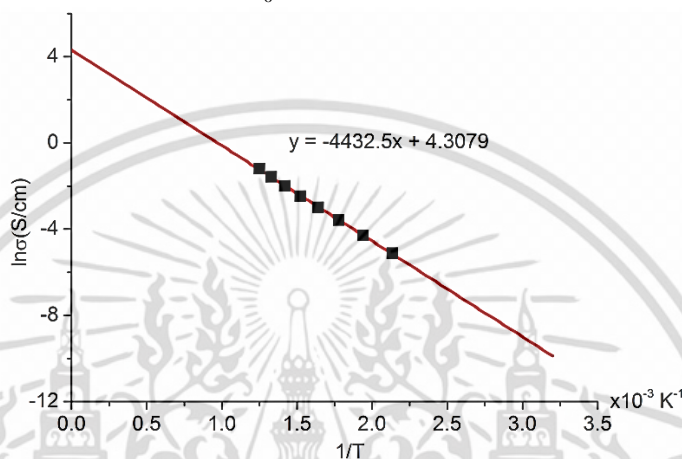
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.56 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.8}Mn_{0.2}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.38 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 74.28 \text{ S/cm}$$



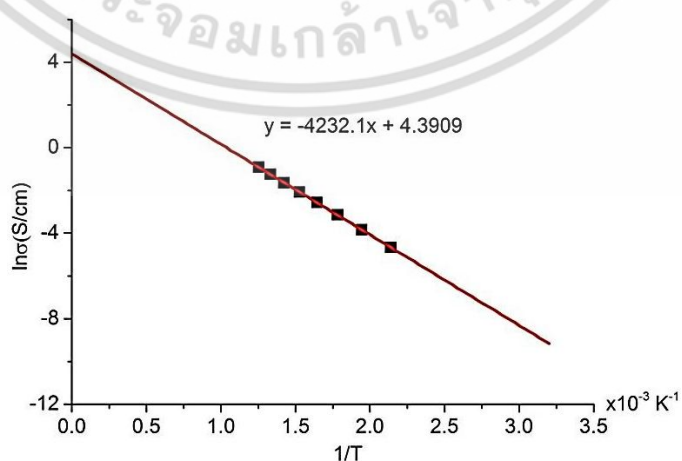
รูปที่ 4.56 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

CuCr_{0.7}Mn_{0.3}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.57 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.7}Mn_{0.3}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.36 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 80.71 \text{ S/cm}$$



รูปที่ 4.57 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

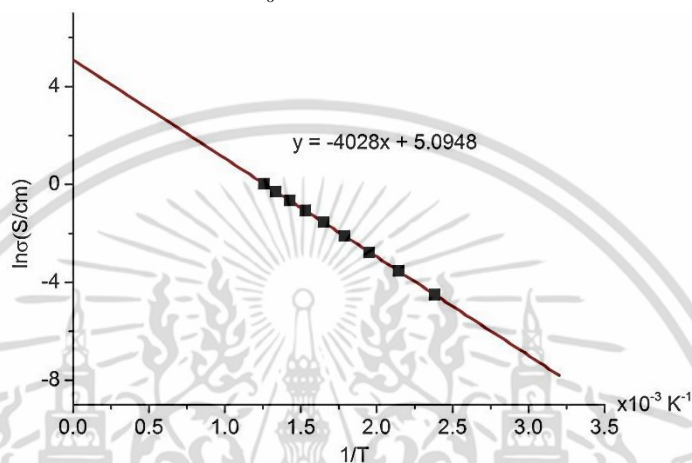
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.58 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.6}Mn_{0.4}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.34 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 163.17 \text{ S/cm}$$



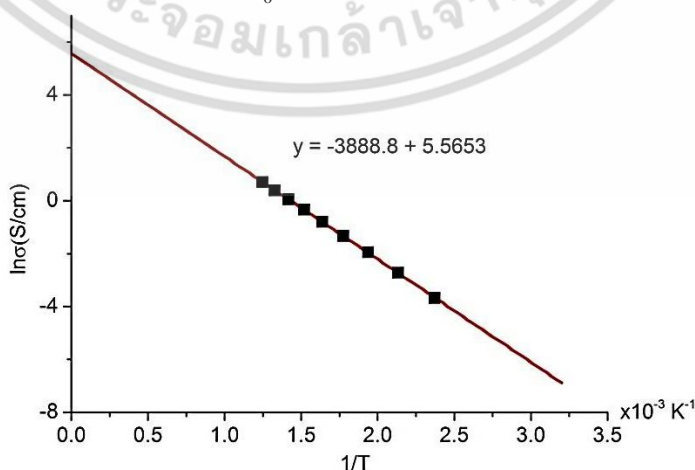
รูปที่ 4.58 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.59 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.5}Mn_{0.5}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.33 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 261.20 \text{ S/cm}$$



รูปที่ 4.59 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

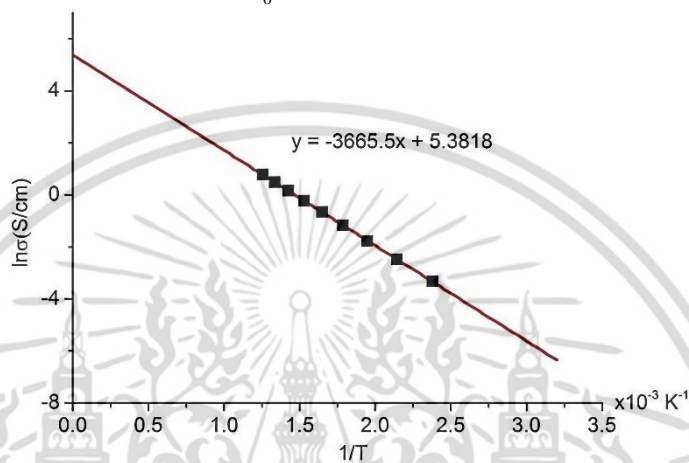
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.60 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.4}Mn_{0.6}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.31 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 217.41 \text{ S/cm}$$



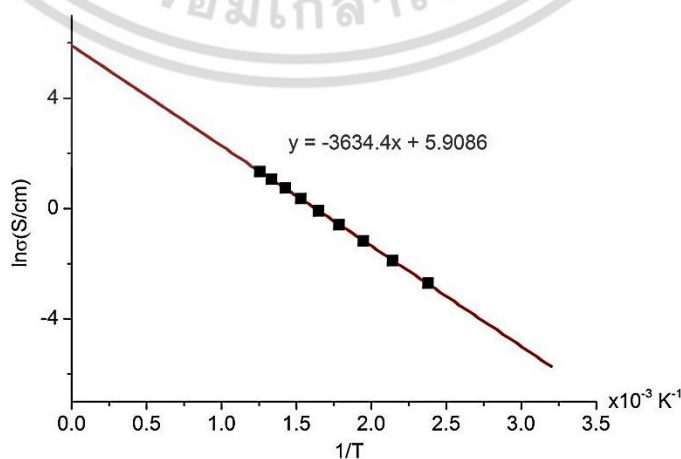
รูปที่ 4.60 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.61 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuCr_{0.2}Mn_{0.8}O₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.31 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 368.19 \text{ S/cm}$$



รูปที่ 4.61 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

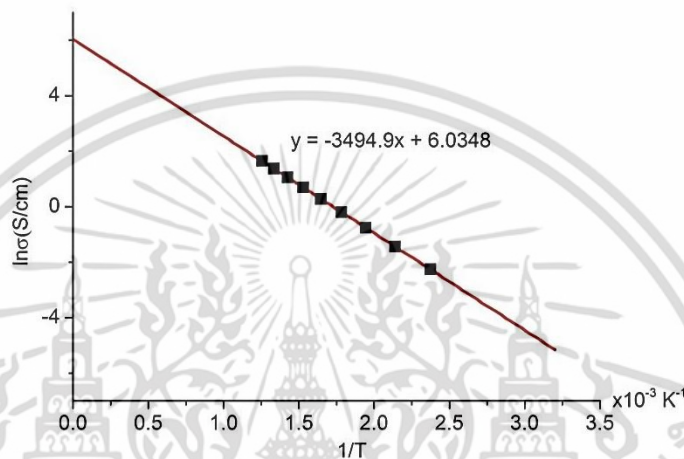
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

CuMnO₂

นำข้อมูล $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ในตารางที่ 4.34 มาวาดกราฟและสร้างเส้นแนวโน้ม จะได้ความชันและจุดตัดแกน y ดังรูปที่ 4.62 ทำให้สามารถคำนวณพลังงานการกระตุ้น E_a และค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 ของ CuMnO₂ โดยใช้สมการที่ 4.31 ได้

$$E_a = 0.30 \text{ eV}$$

$$\sigma_0 = 417.71 \text{ S/cm}$$



รูปที่ 4.62 กราฟระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่าง

จากการคำนวณค่าพลังงานการกระตุ้นและค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลในแถบวาเลนซ์ของตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂ ทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.35

ตารางที่ 4.35 ผลการคำนวณค่าพลังงานการกระตุ้นและค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลในแถบวาเลนซ์ของตัวอย่าง CuCr_{1-x}Mn_xO₂

สารตัวอย่าง	ค่าพลังงานการกระตุ้น E_a (eV)	ค่าสภาพนำไฟฟ้ายังผลของแถบวาเลนซ์ σ_0 (S/cm)	สมการการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง
CuCrO ₂	0.25	51.93	$\sigma(T) = 51.93e^{-3001/T}$
CuCr _{0.9} Mn _{0.1} O ₂	0.40	43.41	$\sigma(T) = 43.41e^{-4696/T}$
CuCr _{0.8} Mn _{0.2} O ₂	0.38	74.28	$\sigma(T) = 74.28e^{-4432.5/T}$
CuCr _{0.7} Mn _{0.3} O ₂	0.36	80.71	$\sigma(T) = 80.71e^{-4232/T}$
CuCr _{0.6} Mn _{0.4} O ₂	0.34	163.17	$\sigma(T) = 163.17e^{-4028/T}$
CuCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	0.33	261.20	$\sigma(T) = 261.20e^{-3888/T}$
CuCr _{0.4} Mn _{0.6} O ₂	0.31	217.41	$\sigma(T) = 217.41e^{-3665/T}$
CuCr _{0.2} Mn _{0.8} O ₂	0.31	368.19	$\sigma(T) = 368.19e^{-3634/T}$
CuMnO ₂	0.30	417.71	$\sigma(T) = 417.71e^{-3494/T}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้า

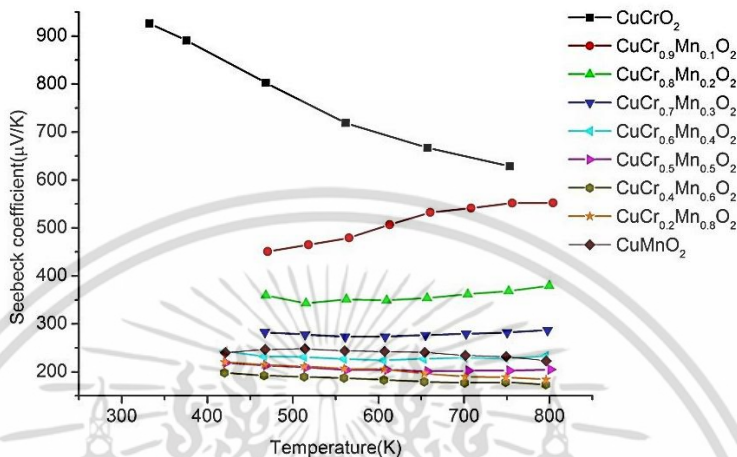
จากผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ เมื่อ $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ผลการทดลองทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีพฤติกรรมการนำไฟฟ้าแบบสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1/T$ ของสารตัวอย่างทุกตัวนั้นมีลักษณะเป็นเส้นตรงดังที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.54 ถึงรูปที่ 4.62

ในส่วนของคุณค่าสภาพนำไฟฟ้า สารตัวอย่าง CuMnO_2 มีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงที่สุดในทุกช่วงอุณหภูมิ โดยที่ค่าสภาพนำไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณของ Mn น้อยลง ซึ่งสารตัวอย่างที่มีสภาพนำไฟฟ้าต่ำที่สุดได้แก่สารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ และสุดท้ายสารตัวอย่าง CuCrO_2 นั้นจะมีค่าสภาพนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ กับ $\text{CuCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ดังที่ได้แสดงไว้ดังรูปที่ 4.53

โดยพฤติกรรมการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างทั้งหมดนั้นสามารถอธิบายได้จาก แบบจำลองการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดพี โดยพลังงานการกระตุ้น E_a นั้นคือผลต่างของระดับเฟอร์มิ (Fermi level, E_F) กับพลังงานสูงสุดของแถบวาเลนซ์ E_V เขียนได้ดังสมการ $E_a = E_F - E_V$ ซึ่งปัจจัยที่ทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงมาจากสองปัจจัยหลัก ปัจจัยแรกคือ ยิ่งระดับเฟอร์มิใกล้กับแถบวาเลนซ์ยิ่งทำให้เกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ได้ง่ายขึ้น ทำให้พลังงานความร้อนสามารถทำให้เกิดโฮลได้มาก สารจึงนำไฟฟ้าได้ดี ปัจจัยที่สองได้แก่ค่าความหนาแน่นสถานะยังผลของโฮลในแถบวาเลนซ์ N_V ซึ่งยิ่งมากยิ่งทำให้มีศักยภาพที่จะเกิดโฮลในแถบวาเลนซ์ได้มาก เป็นผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงที่สุดมีค่ามากขึ้น เมื่อนำหลักการดังกล่าวมาพิจารณาพร้อมกับผลสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างทั้งหมด พบว่าพลังงานการกระตุ้น E_a ของ $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.1-1.0$ มีค่าพลังงานการกระตุ้นลดลงตามค่า x ที่เพิ่มขึ้น และในขณะเดียวกัน N_V ก็มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ x ที่เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน โดยที่โดยที่ค่า N_V สามารถดูได้จากค่า σ_0 เป็นหลัก เนื่องมาจาก $N_V \propto \sigma_0$ ปัจจัยทั้งสองนี้คือ E_a และ σ_0 จึงเป็นผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น กรณีสุดท้ายถึงแม้ว่า สารตัวอย่าง CuCrO_2 จะมีค่า E_a ต่ำที่สุดแต่ไม่ได้มีค่าสภาพนำไฟฟ้าดีที่สุดเนื่องจากมีค่า N_V ที่น้อย

4.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค S ของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ในช่วงอุณหภูมิ 323 – 800 K ด้วยวิธีตามที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 3.4.2 แสดงดังรูปที่ 4.63 และตารางที่ 4.36



รูปที่ 4.63 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้นั้นพบว่า สารตัวอย่าง CuCrO_2 มีค่ามากที่สุดในทุกช่วงอุณหภูมิที่วัด แต่เมื่อมีการนำอะตอมของ Mn ไปแทนที่ที่ตำแหน่ง Cr พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงตามปริมาณของ Mn และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงไปต่ำที่สุดเมื่อ ปริมาณ Mn เท่ากับ 0.6 ดังสารประกอบ $\text{CuCr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ และที่ $x = 0.8, 1.0$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะค่อยๆเพิ่มขึ้นตามลำดับ ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามอุณหภูมินั้นสามารถอธิบายได้โดยอาศัยสมการ

$$S = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{\pi}{\sqrt{6}} \frac{D(E_F)}{n} + \frac{1}{\mu(E_F)} \frac{\partial \mu}{\partial E} \Big|_{E=E_F} \right] \tag{0.32}$$

โดยสมการที่ 4.32 ประกอบไปด้วยสองเทอม คือเทอมของความหนาแน่นพาหะ และเทอมของสภาพคล่องพาหะ พบว่าสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงตามอุณหภูมิ แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สารตัวอย่างดังกล่าวอาจมีความหนาแน่นของพาหะมากขึ้น ทำให้สัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง เทอมความหนาแน่นพาหะในสมการที่ 4.32 จึงมีบทบาทต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สอดคล้องค่าพลังงานกระตุ้น $E_g = 0.2586 \text{ eV}$ ของ CuCrO_2 ที่มีค่าน้อยที่สุดเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ พาหะจึงถูกกระตุ้นด้วยอุณหภูมิได้ง่าย ในส่วนของ สารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0.1, 0.2, 0.3$ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ซึ่งอธิบายได้ว่าเนื่องจากพลังงานกระตุ้น E_g ของสารตัวอย่างกลุ่มดังกล่าวมีค่าสูงเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ จึงทำให้พาหะถูกกระตุ้นได้ยากขึ้น ความหนาแน่นพาหะจึงไม่เปลี่ยนแปลง เทอมความหนาแน่นพาหะ จึงมีบทบาทต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อย แต่ทว่า การเติม Mn ลงไปเป็นผลให้เกิด จุดบกพร่องในโครงผลึก ซึ่งไปมีผลกระทบต่อสภาพคล่องพาหะ ดังนั้นเทอมสภาพคล่องพาหะ จึงมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

ตารางที่ 4.36 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ $T(K)$	สัมประสิทธิ์ซีเบค $S(\mu V / K)$
CuCrO_2	332.49	926.092
	375.70	890.918
	468.24	802.430
	561.59	718.440
	657.21	667.015
	753.40	628.586
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	470.52	450.681
	518.19	465.004
	565.68	479.327
	613.10	506.874
	660.54	532.239
	708.13	541.232
	756.18	551.940
	803.96	552.291
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	468.24	359.531
	515.32	342.765
	562.46	351.187
	609.53	349.293
	656.72	353.851
	704.20	361.959
	752.03	368.534
	799.44	379.597

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ $T(K)$	สัมประสิทธิ์ซีเบค $S(\mu V / K)$
CuCr _{0.7} Mn _{0.3} O ₂	467.22	282.515
	514.11	277.687
	560.92	273.022
	607.82	273.385
	654.97	276.563
	702.49	279.529
	750.24	282.121
	797.45	286.858
CuCr _{0.6} Mn _{0.4} O ₂	419.90	242.764
	466.08	232.533
	512.64	231.292
	559.34	226.745
	605.87	224.275
	652.88	227.415
	700.27	229.579
	748.04	228.105
	795.05	232.217
CuCr _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	421.7	219.052
	468.79	213.364
	516.05	209.405
	563.21	204.240
	610.24	204.025
	657.66	200.834
	705.19	202.622
	753.18	202.673
	800.94	205.078

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ $T(K)$	สัมประสิทธิ์ซีเบค $S(\mu V / K)$
CuCr _{0.4} Mn _{0.6} O ₂	420.02	198.109
	466.34	192.417
	513.11	189.766
	559.69	187.097
	606.32	183.269
	653.36	179.247
	700.66	177.205
	748.44	178.515
	795.49	173.659
CuCr _{0.2} Mn _{0.8} O ₂	420.42	220.108
	466.81	214.682
	513.36	211.613
	559.94	207.038
	606.54	205.258
	653.62	196.590
	701.00	190.044
	748.70	188.890
	795.79	184.087
CuMnO ₂	421.11	239.867
	467.54	246.987
	514.19	247.966
	560.53	243.895
	607.12	242.516
	654.12	240.657
	701.45	234.382
	749.12	231.993
	795.92	223.056

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท(Figure of merit)

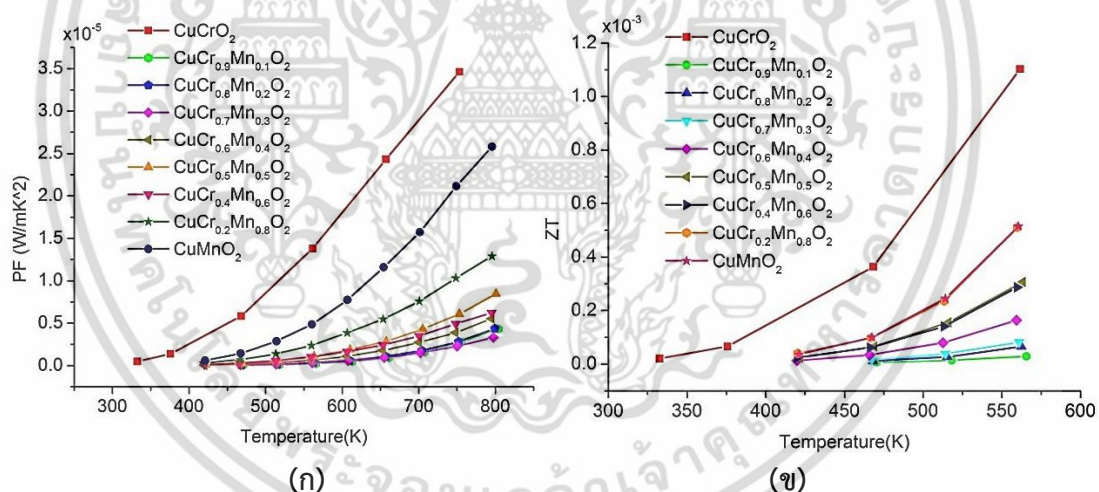
ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท เป็นค่าที่บอกถึงประสิทธิภาพในการผันเปลี่ยนรูปพลังงานระหว่างพลังงานความร้อนกับพลังงานไฟฟ้า ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 2.1.4 ว่าค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท ZT เขียนได้ดังสมการ

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (0.33)$$

โดยนิยามเทอมของ $S^2 \sigma$ ว่าเป็นตัวประกอบกำลัง (Power factor)

เมื่อนำผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างทั้งหมด มาคำนวณค่าตัวประกอบกำลัง สามารถแสดงผลออกมาได้ดังรูปที่ 4.64ก พบว่าการนำ Mn ไปแทนที่ Cr ที่ปริมาณ x ต่างๆ จะทำให้ค่าตัวประกอบกำลัง (Power factor, PF) ที่คำนวณจาก $S^2 \sigma$ มีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ CuCrO_2

ต่อมาเมื่อนำค่าตัวประกอบกำลังมาพิจารณาร่วมกับค่าสภาพนำความร้อน จะได้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท ZT ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.64ข



รูปที่ 4.64 (ก)ค่าตัวประกอบกำลัง (ข)ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ที่ $x = 0-1$ ในช่วงอุณหภูมิต่างๆ

ซึ่งแนวโน้มของค่า ZT ดังที่แสดงในรูปที่ 4.64ข นั้นบ่งชี้ว่า การนำ Mn ไปแทนที่ Cr ที่ปริมาณ x ต่างๆ จะทำให้ค่า ZT น้อยกว่า CuCrO_2 ในทุกๆปริมาณที่นำ Mn ไปแทนที่ Cr

ดังนั้นการนำ Mn ไปแทนที่ Cr ในสารประกอบ CuCrO_2 ช่วยให้สารตัวอย่างสามารถลดสภาพการนำความร้อนได้ แต่ทว่าก็ไปมีกระทบต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้า จึงสรุปได้ว่าการนำ Mn ไปแทนที่ Cr จึงไม่ได้ช่วยพัฒนาประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์โดยรวม

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาผลกระทบของการนำ Mn ไปแทนที่ในตำแหน่งของ Cr ในสารประกอบ CuCrO_2 ต่อค่าสภาพนำความร้อน ซึ่งได้สังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่ง x คือปริมาณของ Mn ที่ไปแทนที่ Cr ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทดลองปรับค่า x ออกเป็นค่าต่างๆ ดังนี้คือ $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0$ ซึ่งพบว่าสามารถสังเคราะห์สารตัวอย่างได้สำเร็จ ซึ่งได้รับการยืนยันในส่วนโครงสร้างผลึกจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และในส่วนของการวัดส่วนประกอบทางเคมีของธาตุต่างๆ จากเทคนิคการวิเคราะห์เชิงสเปกตรัม (EDX) จากเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

ในส่วนของการวัดผลกระทบทางด้านสภาพนำความร้อน พบว่าเมื่อมีการนำ Mn ไปแทนที่ในตำแหน่งของ Cr ส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง ซึ่งจะลดลงตามปริมาณ Mn โดยที่ค่าสภาพนำความร้อนลดลงไปถึงจุดต่ำสุดเมื่อ $x = 0.4$ คือสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Mn เป็น $x = 0.5 - 1.0$ ค่าสภาพนำความร้อนเริ่มมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณ Mn ผลที่เกิดขึ้นนั้นสามารถอธิบายได้ว่าการนำ Mn ไปแทนที่ในตำแหน่งของ Cr นั้นจะทำให้เกิดจุดบกพร่องในโครงผลึกเนื่องจากผลต่างของมวลอะตอม และแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมที่แตกต่างออกไป ทำให้เกิดการกระเจิงของพาหะนำความร้อนที่เรียกว่าโฟนอน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อปริมาณของ Mn และ Cr มีสัดส่วนใกล้เคียงกันจึงมีสัดส่วนของจุดบกพร่องในโครงผลึกมากที่สุด ทำให้สภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ มีแนวโน้มต่ำเมื่อ x อยู่ในช่วง 0.4 ถึง 0.5 และค่าสภาพนำความร้อนจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อ x มีค่าใกล้ 0 หรือ 1

ทว่าในส่วนของคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างด้านอื่นๆ พบว่าการนำ Mn ไปแทนที่ Cr ที่ปริมาณ x ต่างๆ จะทำให้ค่าตัวประกอบกำลังมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับ CuCrO_2 เช่นเดียวกับกับส่วนของค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริท การนำ Mn ไปแทนที่ Cr ที่ปริมาณ x ต่างๆ จะทำให้ค่า ZT ลดลงเมื่อเทียบกับ CuCrO_2

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สภาพนำความร้อนคล้ายแก้ว หรือ สภาพนำความร้อนแบบคริสตัล?

จากผลการทดลองในส่วนค่าสภาพนำความร้อนในงานวิจัยนี้ ได้วัดค่าสภาพนำความร้อนในช่วงที่ค่อนข้างแคบเมื่อเทียบกับอุณหภูมิเดอบายของสารตัวอย่าง ซึ่งมีค่าอยู่ที่ประมาณ 350 – 400 K ดังนั้นจึงไม่เห็นพฤติกรรมของค่าสภาพนำความร้อน ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเดอบายมากๆ ทำให้ไม่สามารถระบุได้อย่างชัดเจนว่า สภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างทั้งหมดนั้น มีสภาพนำความร้อนคล้ายแก้ว หรือ สภาพนำความร้อนแบบคริสตัล หากสามารถวัดค่าสภาพนำความร้อนเพิ่มเติมในช่วงอุณหภูมิต่ำๆ ลงไปในระดับประมาณ 77 K เป็นไปได้ว่าจะสามารถระบุได้ว่าการนำ Mn ไปแทนที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cr ทำให้สารตัวอย่างมีสภาพนำความร้อนคล้ายแก้วหรือมีสภาพการนำความร้อนแบบคริสตัล ซึ่งดูจากการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพนำความร้อนตามอุณหภูมิ หากว่าค่าสภาพนำความร้อนลดลงค่อยๆ ลดลง ตามการลดลงของอุณหภูมิจะสรุปได้ว่าสารตัวอย่างมีสภาพนำความร้อนคล้ายแก้ว ในทางกลับกันถ้าหากค่าสภาพนำความร้อนเพิ่มขึ้น ตามการลดลงของอุณหภูมิจนถึงค่าสูงสุดค่าหนึ่ง แล้วค่าสภาพนำความร้อนเริ่มลดลงเมื่อลดอุณหภูมิ แสดงว่าสารตัวอย่างมีสภาพนำความร้อนแบบคริสตัล

5.2.2 การศึกษาคุณสมบัติเชิงกลเพิ่มเติม

ในส่วนของ อุณหภูมิเดอบาย θ_D , อัตราเร็วเสียงในสารตัวอย่าง v และ Gruneisen parameter γ เป็นค่าที่อ้างอิงมาจากการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบเตลาฟอสเฟต โดยไม่ได้เป็นค่าที่วัดโดยตรงจากสารตัวอย่าง ซึ่งตัวแปรเหล่านี้มีส่วนสำคัญที่สามารถจะทำให้สามารถคำนวณค่าสภาพนำความร้อนโดยใช้สมการที่ 2.81 ออกมาได้โดยตรง

อุณหภูมิเดอบาย สามารถคำนวณได้จากการวัดค่าอัตราเร็วเสียงและค่าปริมาตรในหน่วยเซลล์ของสารตัวอย่างดังสมการที่ 2.48

อัตราเร็วเสียงในสารตัวอย่าง อาจสามารถทดลองวัดค่าได้จากเทคนิค พัลส-เอคโค(Pulse echo method)

Gruneisen parameter สามารถคำนวณได้จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์เชิงกลของสารตัวอย่างต่างๆ ได้แก่ สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อน(Thermal Expansion coefficient), โมดูลัสของแรงบีบอัด(Bulk modulus), ค่าความจุความร้อนจำเพาะ และ ค่าปริมาตรเชิงโมลลาร์ของสาร ดังสมการที่ 2.67 ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนสามารถวัดได้ที่ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านแก้ว วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต โดยใช้วิธีตามมาตรฐาน ISO 7884-8 ส่วนการวัดค่าโมดูลัสของแรงบีบอัดอาจใช้เทคนิคทรานสดิวเซอร์ไลน์โฟกัส(Line-Focus Transducer method)ตามงานวิจัยของ Preechaburana และคณะ[50]

ซึ่งตัวแปรทั้งสามตัวดังที่กล่าวไปแล้วนั้น จะช่วยให้สามารถคำนวณค่า เวลาอิสระของโฟนอนจากการชนกันระหว่างระหว่างโฟนอน-โฟนอน และเวลาอิสระของโฟนอนจากการกระเจิงเนื่องจากจุดบกพร่อง ดังที่เคยกล่าวไว้ในหัวข้อ 2.2.4.1 อีกทั้งยังสามารถขยายผลไปยัง ค่าต่ำสุดของระยะทางอิสระเฉลี่ย และความถี่การสั่นของโฟนอนที่ทำให้ระยะทางอิสระเฉลี่ยของโฟนอนเข้าสู่จุดต่ำสุด ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อ 2.2.4.2 ปัจจัยเหล่านี้เองจะสามารถทำให้สามารถทำนายค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ได้อย่างสมบูรณ์

5.2.3 ความเหมาะสมสำหรับการลดสภาพนำความร้อนจากการทำให้เกิดจุดบกพร่องในโครงผลึก

การลดสภาพนำความร้อนด้วยการอาศัยกลไกการทำให้โฟนอนเกิดการกระเจิงกับจุดบกพร่องในโครงผลึก เป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการลดค่าสภาพนำความร้อน ซึ่งเป็นวิธีการที่ถูกใช้อย่างกว้างขวางสำหรับวัสดุผิวเคลือบกันความร้อน(Thermal barrier coating material) ที่ต้องการคุณสมบัติที่มีสภาพนำความร้อนต่ำและมีเสถียรภาพในช่วงอุณหภูมิสูง เช่นสารประกอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อใช้ในการศึกษาวิจัยเท่านั้น เมื่อผู้ใดต้องการนำเอกสารนี้ไปใช้ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จำพวก Ytria-Zirconia ที่มีการนำอะตอมของ Y ไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมในโครงผลึกของ Zr ดังสมการ $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ซึ่งสารประกอบดังกล่าวถูกนำไปใช้สำหรับเคลือบผิวป้องกันโลหะภายในเครื่องยนต์ จากการแผ่รังสีความร้อนจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ที่มีอุณหภูมิสูงถึงประมาณ 2000 องศาเซลเซียส[51]

แต่ทว่าสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์นั้น การเพิ่มประสิทธิภาพนอกจากการลดค่าสภาพนำความร้อนแล้ว ต้องพิจารณาส่วนประกอบอื่นเช่น สัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าด้วย ซึ่งการลดค่าสภาพนำความร้อนจะสามารถพัฒนาค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างได้ก็ต่อเมื่อ การลดค่าสภาพนำความร้อนต้องไม่ไปส่งผลกระทบต่อสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้า ดังเช่นระบบของ $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ที่การนำ Sn ไปแทนที่ในตำแหน่ง Si ในโครงสร้างผลึก ทำให้เกิดจุดบกพร่องในโครงผลึกเนื่องจากผลต่างของมวลอะตอมระหว่าง Si กับ Sn ทำให้สามารถลดสภาพนำความร้อน นอกจากนั้นแล้ว สภาพการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคยังไม่ได้รับผลกระทบ [30] เนื่องจากโครงสร้างแถบพลังงานของระบบ Mg_2Si-Mg_2Sn มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน[51]

ดังนั้นการประยุกต์ใช้วิธีการลดสภาพนำความร้อนด้วยการอาศัยกลไกการทำให้โฟนอนเกิดการกระเจิงกับจุดบกพร่องในโครงผลึก ด้วยการแทนที่อะตอมบางส่วน ดังเช่นที่ทดลองในงานวิจัยชิ้นนี้ จะต้องเพิ่มการพิจารณาในเรื่องของ โครงสร้างแถบพลังงาน(Band structure diagram) ความหนาแน่นของสถานะของพาหะ(Density of state)เพิ่มเติมด้วย

5.2.4 แนวทางการพัฒนาด้านโครงสร้างทางจุลภาค

ในงานวิจัยนี้อาศัยการสังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แล้วขึ้นรูปด้วยการเผาผนึก(sintering) ผลคือทำให้ ขนาดของอนุภาคและการกระจายตัวของขนาดเกรนอยู่ในระดับไมครอน ทำให้กลไกการกระเจิงของโฟนอนจากขอบเกรนนั้นไม่มีบทบาทที่ช่วยลดสภาพนำความร้อน ดังนั้นเพื่อให้กลไกการกระเจิงของโฟนอนจากขอบเกรน มีบทบาทจะต้องสังเคราะห์สารตัวอย่างให้ขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโน โดยอาจใช้วิธี การตกตะกอนร่วม ไฮโดรเทอร์มอล หรือ การฉายรังสีไมโครเวฟ แล้วนำตัวอย่างที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์ มาขึ้นรูปอาจจะด้วยเทคนิคการอัดร้อน(Hot pressing) ที่อาศัยการให้ความดันระหว่างการให้ความร้อนในระยะเวลาสั้นๆเพื่อคงขนาดการกระจายตัวของขนาดเกรนให้อยู่ในระดับนาโนเมตร หรือเทคนิคสพาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง(Spark plasma sintering) ที่อาศัยการให้ความดันไปพร้อมกับการให้พัลส์ของกระแสไฟฟ้าอย่างรวดเร็วเพื่อคงขนาดอนุภาคให้อยู่ในระดับนาโน วิธีการดังกล่าวจะมีส่วนช่วยให้การกระเจิงโฟนอนจากขอบเกรน เข้ามามีบทบาทต่อการลดสภาพนำความร้อนมากขึ้น

5.2.5 การศึกษาคุณสมบัติการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มเติม

การเปลี่ยนแปลงค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค เมื่อมีการนำ Mn ไปแทนที่ในตำแหน่ง Cr ในสารประกอบ $CuCrO_2$ เป็นประเด็นที่ยังไม่ได้มีการอภิปรายถึงกลไกทางฟิสิกส์ที่อยู่เบื้องหลัง รวมไปถึงความเชื่อมโยงระหว่างเลขออกซิเดชันของอะตอมต่างๆที่วัดได้จากสเปกตรัม XPS กับค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ซึ่งเป็นหัวข้อที่ยังไม่ได้ศึกษาในงานวิจัยชิ้นนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Kawamoto, H. 2009. "R&D trends in high efficiency thermoelectric conversion materials for waste heat recovery." *Science & Technology Trends*, 54-69.
- [2] Amrute, A. P., Lodziana, Z., Mondelli, C., Krumeich, F., & Perez-Ramirez, J. 2013. "Solid-State Chemistry of Cuprous Delafossites: Synthesis and Stability Aspects". *Chemistry of Materials*, 25(21), 4423-4435.
- [3] Hayashi, K., Sato, K. I., Nozaki, T., & Kajitani, T. 2008. "Effect of doping on thermoelectric properties of delafossite-type oxide CuCrO_2 ." *Japanese Journal of Applied Physics*, 47(1R), 59.
- [4] Nozaki, T., Hayashi, K., & Kajitani, T. 2010. "Mn-substitution effect on thermal conductivity of delafossite-type oxide CuFeO_2 ." *Journal of electronic materials*, 39(9), 1798-1802.
- [5] Sakulalavek, A. 2010. "Thermoelectric properties of iron silicide synthesized by thermal method." Ph.D dissertation, Chulalongkornuniversity.
- [6] Goupil, C., Seifert, W., Zabrocki, K., Müller, E., & Snyder, G. J. 2011. "Thermodynamics of thermoelectric phenomena and applications." *Entropy*, 13(8), 1481-1517.
- [7] Kittel, C. 2005. **Introduction to solid state physics**. Wiley.
- [8] Tritt, T. M. (2004). **Thermal conductivity: theory, properties, and applications**. Springer Science & Business Media.
- [9] Clarke, D. R. (2003). "Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings". *Surface and Coatings Technology*, 163, 67-74.
- [10] Sparks, T. D. (2010). *Thermal Conductivity and Anisotropy of Layered Oxides* (Doctoral dissertation, UNIVERSITY OF CALIFORNIA Santa Barbara).
- [11] Callaway, J. 1959. "Model for lattice thermal conductivity at low temperatures." *Physical Review*, 113(4), 1046.
- [12] Toberer, E. S., Zevalkink, A., & Snyder, G. J. (2011). Phonon engineering through crystal chemistry. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15843-15852.
- [13] Zhang, X., & Zhao, L. D. (2015). "Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity". *Journal of Materiomics*, 1(2), 92-105.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [14] Abeles, B. (1963). "Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures". *Physical Review*, 131(5), 1906.
- [15] Macià, E. (Ed.). (2015). **Thermoelectric Materials: Advances and Applications**. CRC Press.
- [16] Mévrel, R., Laizet, J. C., Azzopardi, A., Leclercq, B., Poulain, M., Lavigne, O., & Demange, D. (2004). "Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x= 0, 0.084$ and 0.179) single crystals". *Journal of the European Ceramic Society*, 24(10), 3081-3089.
- [17] สิทธิชัย โภโคยอุดม. 2551. **อุปกรณ์สารกึ่งตัวนำสำหรับวงจรรวมยุคใหม่**. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีมหานคร
- [18] Pierret, R. F. 1996. **Semiconductor device fundamentals**. Reading, MA: Addison-Wesley.
- [19] Ziman, J. M. 1972. **Principles of the Theory of Solids**. Cambridge university press.
- [20] สุธรรม ศรีหล่มสัก. 2554. **เอกซเรย์ดิฟแฟรกชันเบื้องต้น**. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [21] สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว ไฮต์ค. 2556. **เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เบื้องต้น**. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [22] บัญชา ธนบุญสมบัติ. 2544. **การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน: พื้นฐานสำหรับฟิสิกส์เคมี วัสดุศาสตร์และวิศวกรรม**. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี
- [23] Shannon, R. D., Rogers, D. B., & Prewitt, C. T. 1971. "Chemistry of noble metal oxides.I. Syntheses and properties of ABO_2 delafossite compounds." *Inorganic Chemistry*, 10(4), 713-718.
- [24] เชนษฐา รัตนพันธ์. 2557. "การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดงด้วยการเจือแทนที่บางส่วน." *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*. 23(2) : 102-119
- [25] Marquardt, M. A., Ashmore, N.A., and Cann, D.P., 2006, "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure", *Thin Solid Films*, 496, 146–156.
- [26] Topfer, J., Trari, M., Gravereau, P., Chaminade, J. P., & Doumerc, J. P. 1995. "Crystal growth and reinvestigation of the crystal structure of crednerite, $CuMnO_2$." *Zeitschrift fur Kristallographie*, 210(3), 184-187.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[27] Shukla, K. K., Shahi, P., Gopal, S., Kumar, A., Ghosh, A. K., Singh, R., ...& Nigam, A. K. (2015). "Magnetic and optical properties of Fe doped crednerite CuMnO_2 ". *RSC Advances*, 5(101), 83504-83511.

[28] Amrute, A. P., Larrazábal, G. O., Mondelli, C., & Pérez-Ramírez, J. 2013. "CuCrO₂ delafossite: a stable copper catalyst for chlorine production." *Angewandte Chemie*, 125(37), 9954-9957.

[29] Gaultois, M. W., & Sparks, T. D. 2014. "How much improvement in thermoelectric performance can come from reducing thermal conductivity?." *Applied Physics Letters*, 104(11), 113906.

[30] Wan, C., Wang, Y., Wang, N., Norimatsu, W., Kusunoki, M., & Koumoto, K. 2010. "Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity." *Science and Technology of Advanced Materials*, 11(4), 044306.

[31] Koza, M. M., Johnson, M. R., Viennois, R., Mutka, H., Girard, L., & Ravot, D. 2008. "Breakdown of phonon glass paradigm in La- and Ce-filled $\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ skutterudites." *Nature Materials*, 7(10), 805-810.

[32] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. *เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก*. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

[33] Halliday, D., Resnick, R., & Walker, J. 2010. *Fundamentals of physics*. John Wiley & Sons.

[34] สิริญา ชวพันธ์. 2012. "กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการประยุกต์ใช้ในงานวัสดุศาสตร์". *วารสารวิทยาศาสตร์ประยุกต์* 11(2) :51-58

[35] นางสาวพรณี หล่ออุดมพันธ์. 2551. "ผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ ชนิด CeO_2 ที่โดปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง" วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

[36] Sun, X., Wang, H., Lei, Z., Liu, Z., & Wei, L. 2014. "MnO₂ nanoflakes grown on 3D graphite network for enhanced electrocapacitive performance." *RSC Advances*, 4(57), 30233-30240.

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

- [38] Ghodselahi, T., Vesaghi, M. A., Shafiekhani, A., Baghizadeh, A., &Lameii, M. (2008). “XPS study of the Cu@ Cu₂O core-shell nanoparticles”. *Applied Surface Science*, 255(5), 2730-2734.
- [39] Chen, H. Y., & Hsu, D. J. (2014). “X-ray photoelectron spectroscopy studies the cationvalencies and distributions in crednerite-Cu_{1.1}Mn_{0.9}O₂ thin films”. *Journal of Alloys and Compounds*, 598, 23-26.
- [40] Daulton, T. L., & Little, B. J. (2006).”Determination of chromium valence over the range Cr (0)–Cr (VI) by electron energy loss spectroscopy”.*Ultramicroscopy*, 106(7), 561-573.
- [41] NETZSCH-Gerätebau GmbH. 2000. **LFA 447**.Selb :Germany
- [42] Parker, W. J., Jenkins, R. J., Butler, C. P., & Abbott, G. L. 1961. “Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity.”*Journal of applied physics*, 32(9), 1679-1684.
- [43] Ruttanapun, C. 2011 “Thermoelectric properties at high temperature of CuFeO₂ Delafossite compound doped with Pt, Al, Sn and Pb.”Ph.D dissertation, King mongkut’s institute of technology ladkrabang
- [44] Li, D., Fang, X., Dong, W., Deng, Z., Tao, R., Zhou, S., ...& Zhu, X. (2009). “Magnetic and electrical properties of p-type Mn-doped CuCrO₂ Semiconductors”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(5), 055009.
- [45] Ruttanapun, C., &Maensiri, S. (2015). “Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent Fe³⁺/Cr³⁺ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ (x= 0.25, 0.5, 0.75)”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(49), 495103.
- [46] Cox, C. A., Toberer, E. S., Levchenko, A. A., Brown, S. R., Snyder, G. J., Navrotsky, A., & Kauzlarich, S. M. (2009). Structure, Heat Capacity, and High-Temperature Thermal Properties of Yb₁₄Mn_{1-x}Al_xSb₁₁. *Chemistry of Materials*, 21(7), 1354-1360.
- [47] Muta, H., Kanemitsu, T., Kurosaki, K., & Yamanaka, S. (2006). “Substitution effect on thermoelectric properties of ZrNiSn based half-Heusler compounds”. *Materials transactions*, 47(6), 1453-1457.
- [48] Hongaromkij, Y., Rudradawong, C., & Ruttanapun, C. Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite CuFe_{1-x}Ga_xO₂ (x= 0.0, 0.1, 0.3, 0.5) on thermal conductivity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 1-7.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [49] Okuda, T., Oozono, S., Kihara, T., & Tokunaga, M. (2012). Thermal Transport and Magnetotransport Properties of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ with a Spin-3/2 Antiferromagnetic Triangular Lattice. *Journal of the Physical Society of Japan*, 82(1), 014706.
- [50] Preechaburana, P. et.al. (2007). Measurement of elastic constants of solids and liquid by using line-focus transducer. n.p.: The Thailand Research Fund, Bangkok (Thailand).
- [51] Klemens, P. G., & Gell, M. (1998). Thermal conductivity of thermal barrier coatings. *Materials Science and Engineering: A*, 245(2), 143-149.
- [52] I Terasaki. 2011. “**Thermal conductivity and thermoelectric power of semiconductors**” 326-358. In Bhattacharya. P., Fornari. R., Kamimura. H. *Comprehensive Semiconductor Science and Technology*. Newnes.
- [53] Klemens, P. G. 1960. “Thermal resistance due to point defects at high temperatures.” *Physical review*, 119(2), 507.
- [54] Yang, J., Morelli, D. T., Meisner, G. P., Chen, W., Dyck, J. S., & Uher, C. 2003. “Effect of Sn substituting for Sb on the low-temperature transport properties of ytterbium-filled skutterudites.” *Physical Review B*, 67(16), 165207.
- [55] Cahill, D. G., Watson, S. K., & Pohl, R. O. 1992. “Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals.” *Physical Review B*, 46(10), 6131.
- [56] Kittel, C. 1949. “Interpretation of the thermal conductivity of glasses.” *Physical Review*, 75(6), 972.
- [57] Watanabe, N., Fukao, K., Nakayama, H., & Munakata, F. (2011). **Electric and thermoelectric properties in $\text{Cu}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$** . In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 18, No. 14, p. 142015). IOP Publishing.
- [58] Williamson, G. K., & Hall, W. H. (1953). “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram”. *Actametallurgica*, 1(1), 22-31.
- [59] Zaitsev, V. K., Fedorov, M. I., Gurieva, E. A., Eremin, I. S., Konstantinov, P. P., Samunin, A. Y., & Vedernikov, M. V. (2006). Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics. *Physical Review B*, 74(4), 045207.
- [60] Bushroa, A. R., Rahbari, R. G., Masjuki, H. H., & Muhamad, M. R. 2012. “Approximation of crystallite size and microstrain via XRD line broadening analysis in TiSiN thin films.” *Vacuum*, 86(8), 1107-1112.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานทางวิชาการ

ก. การประชุมวิชาการ

Wattana Kosalwat, Chesta Ruttanapun “*The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity.*” The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014 (SACT 2014). Champasak Grand Hotel, Pakse, Champasak, Lao PDR 22-23 December 2014 (Oral)

ข. วารสารทางวิชาการ

Wattana Kosalwat, Chesta Ruttanapun “*The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity.*” Journal of Material Science and Applied Energy 3(3) 2014 pp.16-19



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ก. การประชุมวิชาการ

Wattana Kosalwat, Chesta Ruttanapun “*The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity.*” The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014 (SACT 2014). Champasak Grand Hotel, Pakse, Champasak, Lao PDR 22-23 December 2014 (Oral)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT2014)

E-mail: sact2014@outlook.co.th; Tel.&Fax: +66-42-744319

Website: www.sact2014.thtes.org

October 29, 2014

LETTER OF ACCEPTANCE

Thai Thermoelectric Society
680 Nittayo Rd., Muang District
Sakon Nakhon 47000 Thailand

Dear Mr. Wattana Kosalwata

On behalf of the organizing committee, I am pleased to inform you that your abstract has been accepted as a **Oral presentation** at the SACT2014 conference to be held from December 22-24, 2014 at Champasak Grand Hotel, Pakse, Lao PDR. The organizing committee would like to express our sincere thanks for your participation.

Abstract ID : A4_O04

Abstract Title : The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity

I am therefore pleased to invite you to attend this conference and look forward to seeing you at the SACT2014 conference in Champasak Grand Hotel, Pakse, Lao PDR. Please check our website for present specification and the latest timetable.

Sincerely yours,



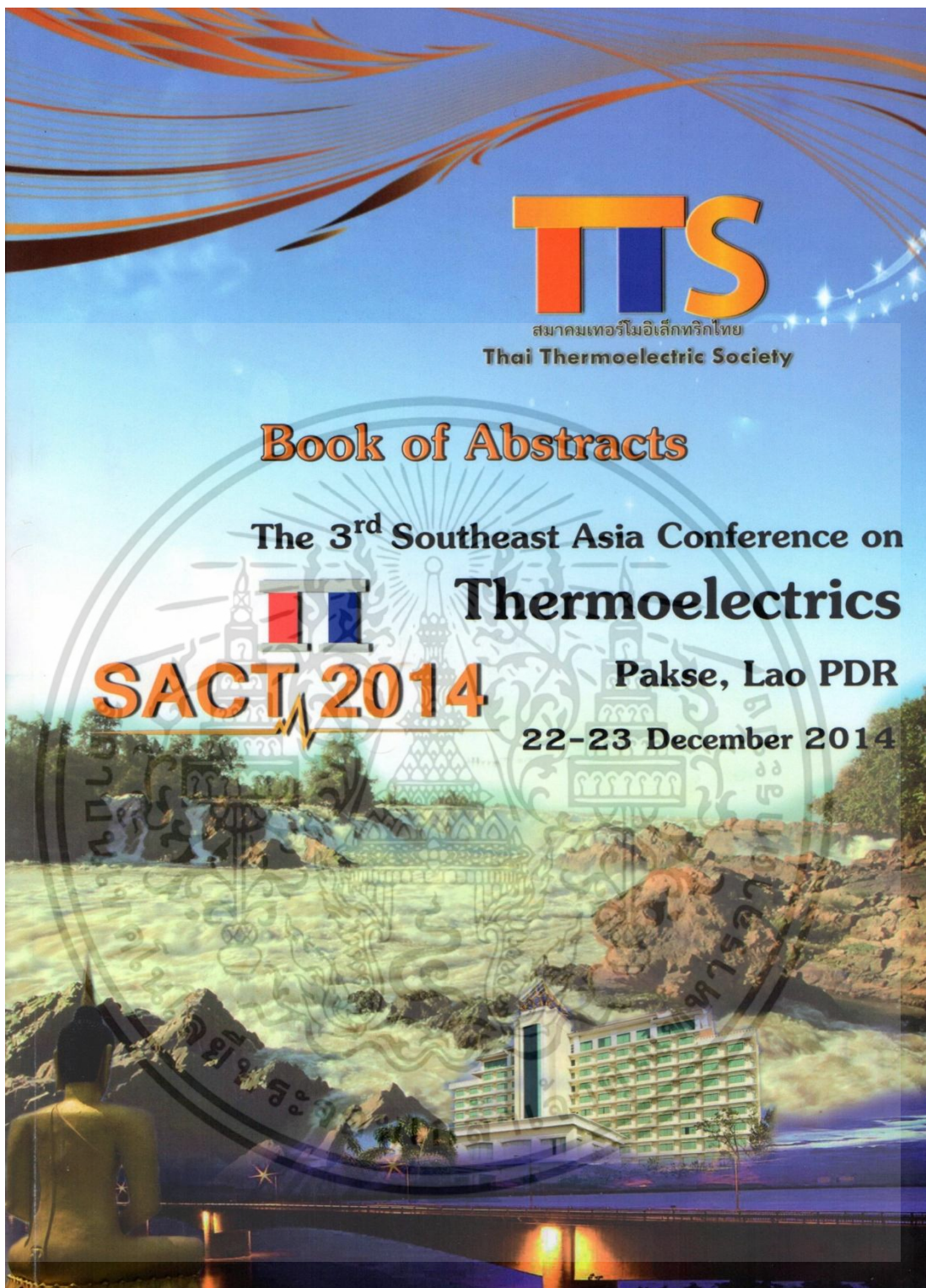
Assoc. Prof. Dr. Tosawat Seetawan

Conference Chair

President of Thai Thermoelectric Society

680 Nittayo Rd., Muang District, Sakon Nakhon, 47000, Thailand

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

*5th Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014
22-24 December 2014, Champasak Grand Hotel, Pakse, Champasak, Lao PDR.*

SACT 2014

www.sact2014.thtes.org

Book of Abstracts

**The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014
Champasak Grand Hotel,
Pakse, Champasak, Lao PDR.
22-23 December 2014**

Copyright and Reprint Permission: Abstracting is permitted with credit to the source. Libraries are permitted to photocopy beyond the limit of Thai Thermoelectric Society copyright law for private use of patrons those articles in this volume that carry a code at the bottom of the first page, provided that the per-copy fee indicated in the code is paid through the Copyright Clearance Center, Thai Thermoelectric Society.

All right reserved

Copyright © 2014 by the Thai Thermoelectric Society

© 2014 (SACT 2014)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014
22-24 December 2014, Champasak Grand Hotel, Pakse, Champasak, Lao PDR.

SACT 2014

www.sact2014.thtes.org

Effect of Mn Substitution for Cr Site of Delafossite CuCrO_2 on Thermal Conductivity

W. Kosalwata^{e1} and C. Ruttanapun

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

^{e1}kosalwat.w@gmail.com

Abstract

The aim of this work is investigation of effect of Mn substitution for Cr site of CuCrO_2 delafossite compound on thermal conductivity. The powder of CuO , Cr_2O_3 and Mn_2O_3 was used for starting materials. Samples of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) were synthesized by conventional solid state reaction at temperature 1100 C in air. The structure phase was characterized by X-ray diffraction (XRD). Thermal conductivity was validated by laser flash method by measurement in varying with temperature range of 300 – 600 K. The XRD peak confirmed all compounds formed the delafossite crystal structure phase (R3m). The results of thermal conductivity (κ) of CuCrO_2 -based at room temperature was $8.223 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. The κ values of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ were reduced with increasing of partial Mn substitution in x content. The lowest of κ in this work was $1.979 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ for $x = 0.4$ at room temperature. The mechanism to reduce the thermal conductivity of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ can be described by the effect of strain in lattice as resulting from the lattice distorted due to partial MnO_6 octahedral substitution for CrO_6 octahedral. The mechanism of lattice phonon transport of this work will be discussed.

Keywords: delafossite, CuCrO_2 , thermal conductivity, lattice strain, phonon transport

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข. วารสารทางวิชาการ

Wattana Kosalwat, Chesta Ruttanapun “*The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity.*” Journal of Material Science and Applied Energy 3(3) 2014 pp.16-19

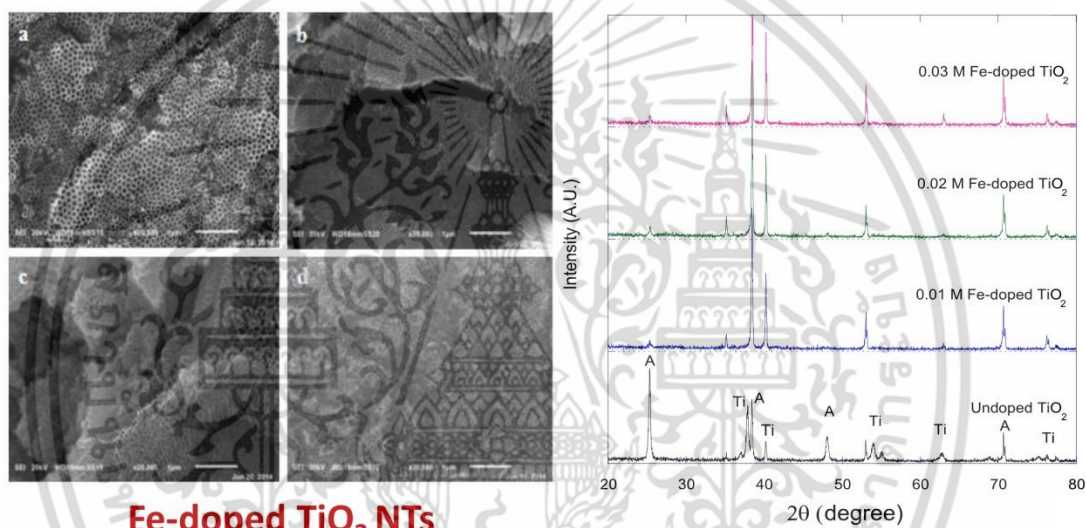


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ISSN 2286-7201

JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE AND APPLIED ENERGY

VOL. 3 NO. 3
SEPTEMBER – DECEMBER 2014



Fe-doped TiO₂ NTs

PUBLICATION
BY
THERMOELECTRICS RESEARCH
CENTER

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE EFFECT OF Mn SUBSTITUTED ON Cr SITE OF DELAFOSSITE CuCrO_2 ON THERMAL CONDUCTIVITY

W. Kosalwat^{*}, C. Ruttanapun

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

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

ABSTRACT

The purpose of this research is to investigate thermal conductivity of delafossite (CuCrO_2) which Manganese (Mn) is substituted for Cr. Many types of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) are characterized about thermal conductivity. These materials were synthesized by using the conventional solid state reaction method which was operated under a temperature of 1373 K at atmospheric pressure, and were verified that all materials were delafossite structures by using x-ray diffraction method. The thermal conductivity was evaluated by using laser flash method, and recorded between 300 to 523 K. All thermal conductivity values of samples compared with the thermal conductivity value of CuCrO_2 which is equal to 8.223 Wm/K at room temperature. From the result, the thermal conductivity of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ delafossite with manganese (Mn) substitute is reduced, if x is increased, and the lowest thermal conductivity is 1.979 Wm/K when x is equaled to 0.4 at room temperature. The reduction of thermal conductivity can be explained by using Mn substitution for Cr increasing phonon scattering in the phonon transport model

KEYWORDS: Delafossite, CuCrO_2 , Thermal conductivity, Lattice strain, Phonon transport

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

INTRODUCTION

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

The CuCrO_2 based materials are one of various candidates for application to high temperature thermoelectric material, due to its stable and does not decompose in high temperature [1]. It available for use in thermoelectric generator, which can be operated in the high temperature differences. However, the main disadvantage is its due to respectively low thermoelectric efficiency [2].

The power factor can be improved by using substituted divalence elements such as Zn^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} [5]. E. Guilmeau et al. are reported that CuCrO_2 can be increased power factor from 0.24×10^{-4} W/mK to 2.36×10^{-4} W/mK by substituting Mg^{2+} but the problem is thermal conductivity is still high causing

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

The expectation of this work is the Mn substitute for Cr in CuCrO_2 can be reduced thermal conductivity [7][12].

MATERIALS AND METHODS

Samples of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) were synthesized by using solid state reaction method. The starting powders are CuO (99%, Sigma-Aldrich), Cr_2O_3 (98%, Sigma-Aldrich) and Mn_2O_3 (99%, Sigma-Aldrich) which were weighed in stoichiometric amounts, were mixed together by using the conventional grinding method, were pressed into pellet, and were sintered at a temperature of 1373 K for 12 hours. The powder X-ray diffraction method (Philip X'Pert using Cu K α radiation model) was brought for studying crystallography and microstrain of samples. The diffraction pattern intensities were measured in the range of $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ with 0.02° per step. The thermal conductivity values of sample were measured by using laser flash method (Netzsch LFA 447 Nanoflash model) in the

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

RESULTS AND DISCUSSION

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

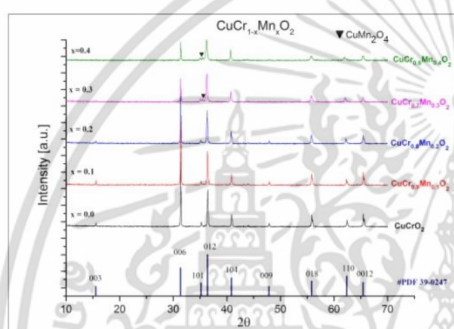


Fig. 1. Power XRD pattern of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ for $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4

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

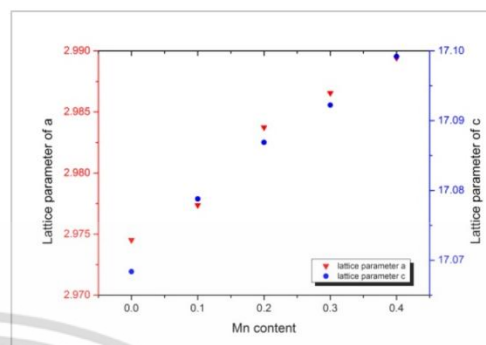


Fig. 2. Lattice parameter a and c of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ for $x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4

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

Table 1. Shows the density of prepared samples

Sample	Density (g/cm^3)	% of Theoretical Density
CuCrO_2	4.110	74.72%
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	4.122	74.94%
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	4.152	75.49%
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	4.116	74.83%
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	4.345	79.00%

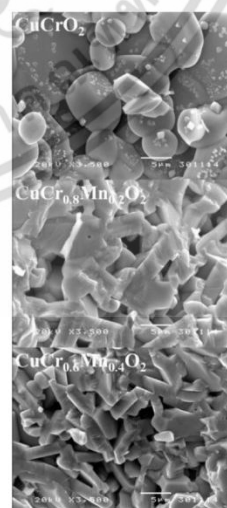


Fig. 3. SEM images of the cross-section surface of (a) CuCrO_2 (b) $\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (c) $\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

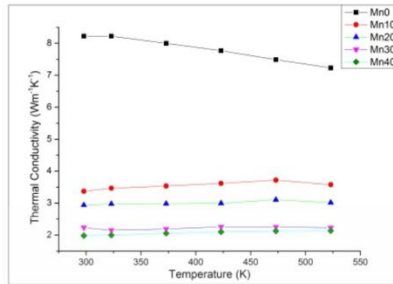


Fig. 4. Temperature dependence of experimental thermal conductivity

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

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

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

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

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

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

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

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

In this research, the experimental result indicates that Mn substitutes for Cr sites of CuCrO_2 are able to reduce grain boundaries shown in Fig. 3. Thus, the reduction of grain boundaries probably causes the rate of phonon scattering to be increased according to Eq. 4.

The point-defect scattering frequency can be written as

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

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

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

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

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

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

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

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

Sample	Γ_M	Γ_s	$\Gamma = \Gamma_M + \Gamma_s$
CuCrO_2	-	-	-
$\text{CuCr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	0.000285	0.080905	0.081189
$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	0.000501	0.14447	0.144971
$\text{CuCr}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	0.00065	0.223664	0.224314
$\text{CuCr}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$	0.000735	0.290302	0.291036

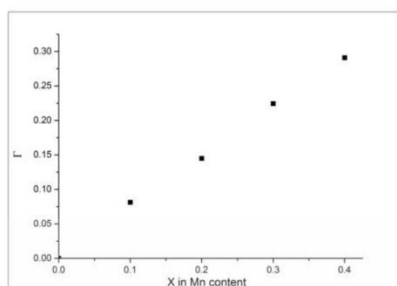


Fig. 5. Cross section scattering of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ with Mn Concentration

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

CONCLUSION

The polycrystalline of $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3$ and 0.4) prepared by using the conventional solid-state reaction can be used to investigate the effect of Mn substitute for Cr of delafossite CuCrO_2 , which directly affect the thermal conductivity value. The XRD result shows that main phase is delafossite structure, and shows a few impurity of CuMn_2O_4 also when Mn is substituted for Cr at $x = 0.3$ and 0.4 .

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

ACKNOWLEDGEMENTS

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

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

REFERENCES

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

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นาย วรรณะ โกศลวัฒน์
Email	kosalwat.w@gmail.com
วัน เดือน ปีเกิด	12 มิถุนายน 2531
ที่อยู่ปัจจุบัน	150/50 หมู่ 4 ถ.สวนผัก เขตตลิ่งชัน แขวงตลิ่งชัน กรุงเทพมหานคร 10170
ประวัติการศึกษา	(2554) วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ เกรดเฉลี่ย 3.12 (มหาวิทยาลัยศิลปากร)
ประวัติการทำงาน	(2556) อาจารย์พิเศษ วิชาฟิสิกส์ :โรงเรียนพรตพิทยพยัต (2556 – 2557) ผู้ช่วยนักวิจัยในโครงการวิจัย การศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์อุณหภูมิสูงจากสารประกอบของ CuFeO_2 เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้า จากความร้อนสูญเสียเปล่า :สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยมี ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ เป็นหัวหน้าโครงการ (2557 – 2559) เจ้าหน้าที่นักวิชาการฟิสิกส์อาวุโส แผนกวิชาฟิสิกส์ บริษัทออนติมานด์เอดดูเคชั่น จำกัด
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	(2555) ทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย โครงการพัฒนากำลังคนด้านวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทย สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา
ความชำนาญเฉพาะ	1. ฟิสิกส์ของการนำความร้อนเชิงจุลภาค 2. วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ 3. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกส์
ผลงานทางวิชาการ	The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity. The 3 rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2014 (SACT 2014)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้