

อิทธิพลของการเติม Ag_2O ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง
และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ สังเคราะห์โดย
วิธีปฏิกิริยาของแข็ง

EFFECT OF Ag_2O ADDITION ON STRUCTURAL AND
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF DELAFOSSITE CuAlO_2
SYNTHESIZED BY SOLID STATE REACTION METHOD



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2558
KMITL-2015-SC-M-030-071

อิทธิพลของการเติม Ag_2O ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง
และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ ดีลาฟอสไซด์ สังเคราะห์โดย
วิธีปฏิกิริยาของแข็ง

EFFECT OF Ag_2O ADDITION ON STRUCTURAL AND
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF DELAFOSSITE $CuAlO_2$
SYNTHESIZED BY SOLID STATE REACTION METHOD



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2558

KMITL-2015-SC-M-030-071

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

EFFECT OF Ag_2O ADDITION ON STRUCTURAL AND
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF DELAFOSSITE $CuAlO_2$
SYNTHESIZED BY SOLID STATE REACTION METHOD



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2015
KMITL-2015-SC-M-030-071

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2015

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ “อิทธิพลของการเติม Ag_2O ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ ดีลาฟอสไซด์ สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง”
“EFFECT OF Ag_2O ADDITION ON STRUCTURAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF DELAFOSHITE $CuAlO_2$ SYNTHESIZED BY SOLID STATE REACTION METHOD”

ชื่อนักศึกษา นางสาวกนกพร ศรีกุล
รหัสประจำตัว 56605086
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา ฟิสิกส์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ ประธานกรรมการ ดร.ประธาน บุรณศิริ อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	   

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ 2 ธันวาคม พ.ศ.2558 เวลา 13.00-16.00 น.
สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬารามณ์วลัยลักษณ์ ชั้น 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุขนิ ธนะบริพัฒน์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 21 เดือน ๑๑ พ.ศ. ๕๘

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์

อิทธิพลของการเติม Ag_2O ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง และ สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

ชื่อนักศึกษา

กนกพร ศรีกุล

รหัสประจำตัว

56605086

ปริญญา

วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต

ภาควิชา

ฟิสิกส์

พ.ศ.

2558

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่าง CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ โดยการเติม Ag_2O ปริมาณ ในช่วง 0.0-6.0% โดยน้ำหนัก และมีอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน 3 อุณหภูมิคือ 1323 K, 1373 K และ 1473 K โดยสารตัวอย่างประกอบด้วยผงของ Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O ผสมและบดให้ เข้ากัน และอัดเป็นเม็ดวงกลม โดยผลจากเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) และ X-ray diffraction (XRD) แสดงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะสังเคราะห์สารตัวอย่าง CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ โดยการเติม Ag_2O คือ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 1473 K และ รูปแบบของ XRD จะแสดง โครงสร้างของ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ เป็นโครงสร้างหลักรวมไปถึงจะมีโครงสร้างที่สองคือ โครงสร้าง ของ CuO นอกจากนี้ยังพบโครงสร้างของ Ag_2Al ปริมาณเล็กน้อยปรากฏอยู่ในสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive spectroscopy (EDS) พบว่า โครงสร้างของ Ag_2Al ละลายอยู่ในโครงสร้างของ CuO และแยกตัวในขอบเกรน ซึ่งปรากฏการณ์ Liquid phase sintering (LPS) ถูกใช้ในการอธิบายกลไกการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน โดยสารตัวอย่าง CuAlO_2 ที่มีการเติม Ag_2O จะมีความหนาแน่น, ขนาดของเกรน และสภาพการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน โดยสารตัวอย่างที่มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ (PF) สูงที่สุด คือสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O ที่ปริมาณ 2.0% และเผาที่อุณหภูมิ 1373 K คือ $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K จากผลการวิจัยแสดงถึงการ ปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ โดยการเติม Ag_2O

คำสำคัญ : CuAlO_2 , การเติม Ag_2O , Liquid Phase Sintering, สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

Thesis Title	EFFECT OF Ag ₂ O ADDITION ON STRUCTURAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF DELAFOSSITE CuAlO ₂ SYNTHESIZED BY SOLID STATE REACTION METHOD
Student Name	KANOKPORN SRIKUL
Student ID	56605086
Degree	Master of Science
Department	physics
Year	2015
Thesis Advisor	Dr. Aparpon Sakulkalavek

Abstract

In this work, delafossite CuAlO₂ samples with 0-6 mass% of Ag₂O were prepared at three different sintering temperatures, 1323 K, 1373 K and 1473 K. The samples obtained from the mixture of high purity grade Cu₂O, Al₂O₃ and Ag₂O powders. The mixture were ground and then pressed with a uniaxial pressure into pellets. Differential Scanning Calorimeter (DSC) and X-ray diffraction (XRD) results showed that the available sintering temperature to synthesize delafossite CuAlO₂ with Ag₂O addition is lower than 1473 K. XRD patterns showed major phase of delafossite CuAlO₂ along with a trace of CuO second phase. Small amount of Ag₂Al phase was presented in the samples with Ag₂O addition. Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis showed that Ag₂Al phase was soluble in the CuO phase and was segregated in grain boundary. Liquid phase sintering (LPS) was used to explain growth mechanism. The CuAlO₂ samples with Ag₂O addition obviously enhanced the density, grain size and electrical conductivity. The highest power factor (PF) obtained by the CuAlO₂ with 2 at.% of Ag₂O sintered at 1373 K, was 8.23×10^{-5} W/(m.K²) at 873 K. Our findings show the improvement of delafossite CuAlO₂ by Ag₂O addition.

Keywords : CuAlO₂, Ag₂O addition, Liquid Phase Sintering, thermoelectric properties

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีได้ด้วยความอนุเคราะห์ของบุคคลหลายท่าน ได้รับความร่วมมือและช่วยเหลือ ซึ่งไม่อาจจะนำมากล่าวได้ทั้งหมด ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้ ท่านแรก คือ ดร.อาภาภรณ์ สกฤตกระเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ และแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ด้วยความเอาใจใส่ และทุ่มเททุกขั้นตอน เพื่อให้การเรียบเรียงวิทยานิพนธ์เล่มนี้สมบูรณ์ที่สุด รวมทั้งให้คำปรึกษาทั้งด้านการเรียน และด้านการใช้ชีวิต ท่านที่สองคือ ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล พระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์ และเครื่องมือในการทำวิจัย ต่อมาอาจารย์ทั้งสองท่าน คือ ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ และ ดร.ประธาน บุรณศิริ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ พระจอมเกล้าลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำ แก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ แนวทางในการปรับปรุง และแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ ข้าพเจ้าใคร่ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

นอกจากนี้ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว อาจารย์ผู้ทรงคุณวุฒิจากสาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้คำแนะนำ และแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด สุดท้ายนี้ สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา อาจารย์ที่เคารพ และพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขอภัยมา ณ ที่นี้

นางสาวกนกพร ศรีกุล

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินงาน.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 หลักการพื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์.....	4
2.1.1 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric Effect).....	4
2.1.2 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect).....	4
2.1.3 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect).....	5
2.1.4 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect).....	6
2.1.5 เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล (Thermoelectric Module).....	7
2.2 การคำนวณประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์.....	8
2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric properties).....	10
2.3.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ).....	10
2.3.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; S).....	15
2.4 ปรากฏการณ์การเผาผลึกแบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering).....	18
2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric materials).....	19
2.6 ทบทวนวรรณกรรม.....	21
2.7 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผล.....	22
2.7.1 Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	22
2.7.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction).....	24
2.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	27
2.7.4 การหาค่าความหนาแน่น (Density).....	29
2.7.5 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง.....	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 3 อุปกรณ์และการดำเนินงานวิจัย	32
3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย.....	32
3.1.1 สารตั้งต้นที่ใช้.....	32
3.1.2 เครื่องชั่งน้ำหนัก (Sartorius - AZ Series).....	32
3.1.3 ครกบดสาร.....	34
3.1.4 แบบพิมพ์รูปวงกลม.....	34
3.1.5 แบบพิมพ์รูปแท่ง.....	34
3.1.6 เครื่องอัดไฮโดรลิก.....	35
3.1.7 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง.....	35
3.2 วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง.....	39
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	44
4.1 สมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties)	44
4.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties).....	46
4.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction).....	46
4.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	53
4.2.3 หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle).....	56
4.2.4 ปรากฏการณ์การเผาผลึกแบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering).	57
4.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties).....	58
4.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง.....	58
4.3.2 สภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง.....	61
4.3.3 แฟคเตอร์กำลังไฟฟ้า (Power factor: PF).....	64
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	67
5.1 สรุปผลงานวิจัย	67
เอกสารอ้างอิง.....	69
ภาคผนวก.....	72
ประวัติผู้เขียน	93

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย.....	3
2.1 พลังงาน X-ray ของธาตุ คอปเปอร์ อะลูมิเนียม และออกซิเจน.....	29
3.1 แสดงสมบัติของสารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัย.....	32
3.2 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่าง.....	40
4.1 แสดงชนิดของสารเจือ และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ของงานวิจัยนี้ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	50
4.2 แสดงค่าคงที่โครงสร้างของสารตัวอย่าง.....	51
4.3 เปรียบเทียบความหนาแน่นของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลง ปริมาณการเติม Ag_2O	56
4.4 แสดงผลการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค.....	59
4.5 แสดงผลการทดสอบค่าสภาพการนำไฟฟ้า.....	61
4.6 แสดงผลการทดสอบค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์.....	64
4.7 เปรียบเทียบค่าสภาพการนำไฟฟ้า และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่อุณหภูมิ 873 K ของงานวิจัยนี้ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	66



สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1	4
2.2	5
2.3	6
2.4	6
2.5	7
2.6	7
2.7	8
2.8	9
2.9	15
2.10	16
2.11	19
2.12	20
2.13	21
2.14	22
2.15	22
2.16	23
2.17	24
2.18	25
2.19	26
2.20	26
2.21	27
2.22	28
2.23	29
2.24	29
2.25	30
2.26	31
2.27	31
3.1	32
3.2	33
3.3	33
3.4	34

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.5	แบบพิมพ์รูปวงกลมทำจากสแตนเลส เส้นผ่านศูนย์กลาง 12.3 มิลลิเมตร 34
3.6	แบบพิมพ์รูปแท่งทำจากสแตนเลส ความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 5 มิลลิเมตร 34
3.7	เครื่องอัดไฮดรอลิก มีแรงอัดสูงสุด 3500 ตัน 35
3.8	เตาเผาที่อุณหภูมิสูง 35
3.9	ปุ่มเปิด/ปิด เตาเผา และไฟแสดงผล..... 36
3.10	โปรแกรมควบคุมแบบ 2 ram & 2 dwell 37
3.11	แสดงตัวอย่างลักษณะแบบจำลองของโปรแกรม..... 37
3.12	จอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง 38
3.13	แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน 38
3.14	แผนผังการเตรียมสารตัวอย่าง..... 39
3.15	เครื่อง Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1)..... 40
3.16	สารตัวอย่างแบบวงกลม และแบบแท่ง..... 41
3.17	สตั๊ปสำหรับใส่สารตัวอย่าง 41
3.18	เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM, EVO-MA10) 42
3.19	เครื่อง X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance)..... 42
3.20	แสดงการติดตั้งสารตัวอย่าง..... 43
3.21	ห้องความร้อน 43
3.22	เครื่อง ZEM-3, Ulvac, Inc..... 43
4.1	กราฟ DSC ของสารประกอบ Ag_2O 45
4.2	กราฟ DSC ของผง Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O 2%..... 45
4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $CuAlO_2+(x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 ที่อุณหภูมิ 1323 K 47
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $CuAlO_2+(x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผาที่อุณหภูมิ 1373 K..... 48
4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $CuAlO_2+(6\% \text{ mass})Ag_2O$ เเผาที่อุณหภูมิ 1473 K..... 49
4.6	แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม $2\theta = 37.90$ ระนาบ (012) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผาที่อุณหภูมิ 1323 K..... 50
4.7	แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม $2\theta = 37.90$ ระนาบ (012) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผาที่อุณหภูมิ 1373 K..... 51

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.8 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของของสารสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1323 K เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35-1401.....	52
4.9 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของของสารสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1373 K เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35-1401.....	52
4.10 ภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$ เเผที่อุณหภูมิ 1323 K	53
4.11 ภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$ เเผที่อุณหภูมิ 1373 K	54
4.12 แสดงเปอร์เซ็นต์ต่อมของธาตุในสารประกอบ CuAlO_2	55
4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์ต่อมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAlO}_2+(2\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	55
4.14 แบบจำลองแสดงการเกิดปฏิกิริยาของสารสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 2.0, 4.0$ และ 6.0 แต่ละช่วงอุณหภูมิ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) ช่วงอุณหภูมิ $623-633 \text{ K}$, (c) ช่วงอุณหภูมิ $1203-1233 \text{ K}$ และ (d) ช่วงอุณหภูมิ $1273-1355 \text{ K}$	57
4.15 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1323 K	60
4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 ที่อุณหภูมิ 1373 K	60
4.17 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1323 K	63
4.18 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1373 K	63
4.19 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1323 K	65
4.20 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1373 K	66

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานที่สำคัญอย่างมากในการดำเนินกิจกรรมต่างๆ ในชีวิตประจำวัน ซึ่งพลังงานไฟฟ้าส่วนใหญ่ได้มาจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil) เช่น น้ำมัน ถ่านหิน และก๊าซธรรมชาติ เป็นต้น [1] ซึ่งเชื้อเพลิงเหล่านี้เมื่อเผาไหม้จะปล่อยก๊าซคาร์บอนไดร็อกไซด์ออกมาเป็นเหตุให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น ภาวะโลกร้อน จึงต้องมีการแก้ปัญหาด้วยการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาด ปลอดภัย และไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และพลังงานความร้อน เป็นต้น อย่างไรก็ตามการผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยพลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม และพลังงานน้ำ มีต้นทุนในการติดตั้ง การผลิต และการซ่อมแซมสูง [2] ดังนั้นการผลิตพลังงานไฟฟ้าด้วยพลังงานความร้อนจึงได้รับความสนใจเนื่องจากต้นทุนที่ใช้ในการผลิต การติดตั้ง และการซ่อมแซมไม่สูงมากนัก อีกทั้งพลังงานความร้อนยังสามารถพบได้ทั่วไป ในชีวิตประจำวัน เช่น ลมร้อนจากเครื่องปรับอากาศ และแผ่กระจายความร้อน หรือกิจกรรมภายในครัวเรือน เช่น การประกอบอาหารจากแก๊สหุงต้มหรือเตาถ่าน และการเผาขยะ เป็นต้น จึงเป็นที่มาของแนวคิดของงานวิจัยที่นำพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปมาเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ จากหลักการดังกล่าว จึงนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาใช้เป็นอุปกรณ์ในการผันกลับความร้อนเหลือทิ้งให้กลับมาเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยไม่มีมลพิษ จึงนับได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งตัวแปรพื้นฐานที่บ่งบอกประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือ ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) นิยามดังสมการที่ (1)

$$PF = S^2 \sigma \quad (1)$$

โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งจะมีค่าสูงในกรณีที่วัสดุเป็นฉนวน และ มีค่าต่ำในกรณีที่เป็นโลหะ

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

จากสมการที่ (1) จะพบว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพดีควรมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น $PbTe$, Bi_2Te_3 , SiC , $Si-Ge$ มีข้อดีคือ มีประสิทธิภาพสูงที่อุณหภูมิต่ำ ข้อเสียคือ เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และมีราคาแพง [3] เพื่อแก้ปัญหาข้างต้นจึงได้มีการนำวัสดุที่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างดีลาฟอสไซด์มีสูตรพื้นฐานคือ $A^{+1}B^{+3}O_2$ เมื่อ A เป็นสารที่มีประจุบวก 1 (Cu , Ag , Pd , Pt) , B เป็นโลหะทรานซิชันประจุบวก 3 (Al , Co , Cr , Ga , In , etc.) มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เช่น $CuFeO_2$ [4] และ $CuAlO_2$ [5] ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเสถียร สามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ สารตั้งต้นมีราคาถูก สามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณกุญแจ ไม่สามารถนำเอกสารนี้ไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และโดยส่วนใหญ่สารประกอบ CuAlO_2 ได้มีการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์โดยการเติมอะตอมของสารเจือเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Al เพื่อทำให้การนำไฟฟ้าของ CuAlO_2 เพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงขึ้นด้วย เช่น การเลือกเติม Fe_2O_3 , MgO , ZnO และ CaCO_3 [6-8] เป็นต้น จากงานวิจัยพบว่า การเติม Fe_2O_3 ในปริมาณการเติมที่ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุดคือ $7.80 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K [6] นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ศึกษาถึงผลของการเติมอะตอมของสารเจือเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Cu เช่น Yanagiya และคณะ [9] ได้ศึกษาถึงผลของการเติม Ag, Ni และ Zn เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Cu และผลที่ได้คือ การเติม Ag ส่งผลให้สมบัติเชิงโครงสร้าง (ขนาดเกรน) ของสารประกอบ CuAlO_2 มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีรายงานว่า การเติม Ag ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เช่น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [10, 11] สามารถทำให้ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกส์เพิ่มขึ้นอีกด้วย อย่างไรก็ตามงานวิจัยเหล่านี้ไม่ได้อธิบายเชิงลึกถึงอิทธิพลของสารเจือต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาอิทธิพลของการเติม Ag_2O ที่มีต่อโครงสร้างผลึก, ขนาดของเกรน, ความหนาแน่น และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติม Ag_2O ต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 โดยเผาที่อุณหภูมิ 1323 K, 1373 K และ 1473 K ในบรรยากาศ
2. วิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) ที่ช่วงอุณหภูมิ 300 K – 1523 K
3. วิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM) และเทคนิค X-ray diffractometer (XRD)
4. วัดค่าความหนาแน่นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยเทคนิคอาร์คิมิดีส
5. วิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, (ZEM-3) ที่ช่วงอุณหภูมิ 300 K - 873 K

1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

ขั้นตอนที่ 1 ศึกษาทฤษฎีและทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ขั้นตอนที่ 2 ศึกษาขั้นตอนการทำงาน และกระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยเทคนิค Solid State Reaction

ขั้นตอนที่ 3 ทดลองสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0

ขั้นตอนที่ 4 ผงของสารประกอบที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในห้องเรียนเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปยังประชาชน
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอนที่ 5 สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 โดยเผาที่อุณหภูมิ 1323 K, 1373 K และ 1473 K

ขั้นตอนที่ 6 สารประกอบที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางไฟฟ้า และความหนาแน่น

ขั้นตอนที่ 7 วิเคราะห์สมบัติเชิงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ขั้นตอนที่ 8 จัดเตรียมเล่มวิทยานิพนธ์ และผลงานเพื่อเสนองานประชุมวิชาการ

ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย

การดำเนินงาน	ปีการศึกษาที่ 1 (2556-2557)											
	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.
ขั้นตอนที่ 1												
ขั้นตอนที่ 2												
ขั้นตอนที่ 3												
ขั้นตอนที่ 4												
ขั้นตอนที่ 5												

การดำเนินงาน	ปีการศึกษาที่ 2 (2557-2558)											
	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.
ขั้นตอนที่ 6												
ขั้นตอนที่ 7												
ขั้นตอนที่ 8												

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทำให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิดใหม่เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในอนาคต
2. ความรู้ที่ได้จากการศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์สามารถนำไปเผยแพร่ให้แก่บุคคลที่มีความสนใจ
3. ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์ และแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

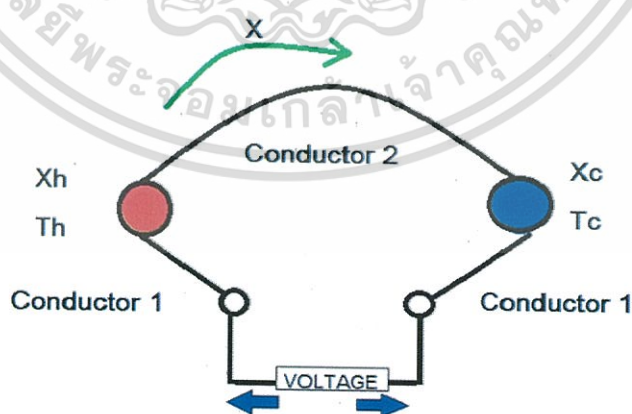
บทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีต่างๆ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องโดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 7 ส่วน ได้แก่ (1) หลักการพื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (2) การคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (3) สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (4) ปรากฏการณ์ Liquid phase sintering (5) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (6) ทบทวนวรรณกรรม และสุดท้าย (7) เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผล ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

2.1 หลักการพื้นฐานทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.1.1 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric Effect) เป็นปรากฏการณ์การเปลี่ยนรูประหว่างพลังงานความร้อน และพลังงานไฟฟ้า ความรู้เกี่ยวกับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์เริ่มต้นขึ้นในปี ค.ศ. 1821 โดย Thomas Johann Seebeck นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันค้นพบว่า เมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิบริเวณรอยต่อของตัวนำ (Conductor) สองชนิดจะเกิดแรงดัน และกระแสไฟฟ้าไหลภายในตัวนำเมื่อเป็นวงจรมัดซึ่งเรียกว่า ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) แสดงดังรูปที่ 2.1 ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 Jean Chales Athanase Peltier นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสค้นพบว่า เมื่อนำตัวนำสองชนิดมาต่อกัน แล้วทำการจ่ายกระแสให้ไหลผ่านตัวนำ ที่รอยต่อระหว่างตัวนำทั้งสองจะมีความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิเกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier Effect) แสดงดังรูปที่ 2.3

2.1.2 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)

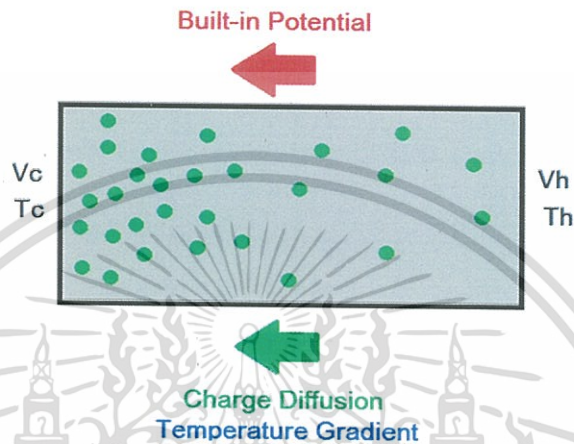


รูปที่ 2.1 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค [12]

จากรูปที่ 2.1 เส้นลวดโลหะสองชนิด (Conductor 1 และ Conductor 2) ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อ X_h ซึ่งมีอุณหภูมิสูง (T_h) และจุด X_c ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำ (T_c) พาหะไฟฟ้า (Carrier) ในตัวนำจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) ซึ่งไปในทิศทางเดียวกันกับการถ่ายเทอุณหภูมิ (Temperature) ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Gradient) ตามทิศทาง x ที่บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูงจึงพยายามแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่าเพื่อลดพลังงานลง ทำให้พาหะไฟฟ้าอยู่ในภาวะสมดุล เนื่องจากลวดตัวนำทั้งสองเป็นโลหะต่างชนิดกันทำให้เกิดแรงดันคร่อมจุดเชื่อมต่อทั้งสอง (V_h และ V_c)

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ในยุคปัจจุบันจะใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มาผ่านกระบวนการเจือ (Doping) เพื่อให้ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน (ประจุลบ) เป็นพาหะข้างมาก และชนิดพี (P-type) คือ สารกึ่งตัวนำที่มีโฮล (ประจุลบ) เป็นพาหะข้างมาก



รูปที่ 2.2 แสดงภาพการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากัน [12]

พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) เป็นไปตามรูป 2.2 คือพาหะมีการไหลตามทิศทางการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำ การแพร่ของพาหะข้างมากจะเกิดการไหลของกระแส กรณีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอนกระแสจะไหลในทิศทางสวนทางกับการแพร่ และถ้าพาหะข้างมากเป็นโฮลกระแสจะไหลในทิศทางเดียวกันกับการแพร่ และแรงดันที่เกิดขึ้นระหว่างด้านทั้งสองที่มีอุณหภูมิแตกต่างกันสามารถอธิบายเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_h - V_c}{T_h - T_c} \quad (2.1)$$

โดยที่ V_h คือ แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านร้อน (V)

V_c คือ แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านเย็น (V)

T_h คือ อุณหภูมิด้านร้อน (K)

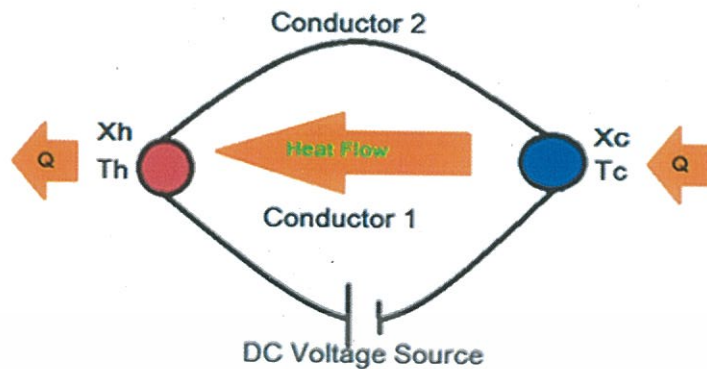
T_c คือ อุณหภูมิด้านเย็น (K)

S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (V/K)

2.1.3 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์การแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อนซึ่งตรงข้ามกับปรากฏการณ์ซีเบค ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เกิดขึ้นเมื่อมีการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับตัวนำสองชนิดที่เชื่อมต่อทางไฟฟ้าโดยพาหะในตัวนำจะเคลื่อนที่ และขณะเดียวกันจะทำการแพร่ความร้อนไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.3 แหล่งกำเนิดแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (DC Voltage Source) ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้เกิดการแพร่ของพาหะจากจุด X_c ไปยังจุด X_h ทำให้อุณหภูมิที่จุด X_c มีค่าลดลงเท่ากับจุด T_c และทำให้อุณหภูมิที่จุด X_h มีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับจุด T_h



รูปที่ 2.3 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ [12]

การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขึ้นอยู่กับทิศทางกระแสของกระแสแสดงในสมการที่ (2.2)

$$Q = \pi I$$

(2.2)

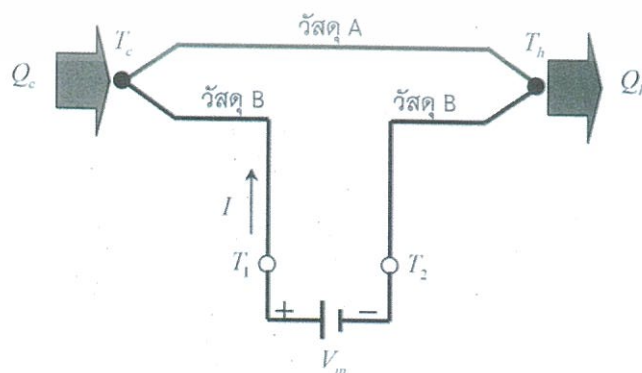
โดยที่ Q คือ อัตราความร้อน (W)

π คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพลทีเยอร์

I คือ ค่ากระแสไฟฟ้า

2.1.4 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect)

ใน ค.ศ. 1954 วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson, British Mathematical Physicist, 1824-1907) หรือลอร์ด เคลวิน (Lord Kelvin) กล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำไฟฟ้า 2 จุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางความร้อนขึ้นอยู่กับทิศทางกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปจุดร้อน หรือจากจุดร้อนไปจุดเย็น” ปรากฏการณ์ทอมสันเกี่ยวข้องกับอัตราการแพร่ของความร้อนแบบกลับได้ $\Delta Q = Q_h - Q_c$ ซึ่งเกิดขึ้นมาเนื่องจากการผ่านของกระแสไฟฟ้าตามตัวนำเดี่ยวอันหนึ่งเมื่อมีอุณหภูมิเกรเดียนต์ $\Delta T = T_h - T_c$ ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แหล่งกำเนิดแรงดันไฟฟ้า ทำให้เกิดการแพร่ของความร้อนจากจุด Q_c ไปยังจุด Q_h ทำให้อุณหภูมิที่จุด Q_c ลดลงมีค่าลดลงเท่ากับจุด T_c และทำให้อุณหภูมิที่จุด Q_h มีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับจุด T_h

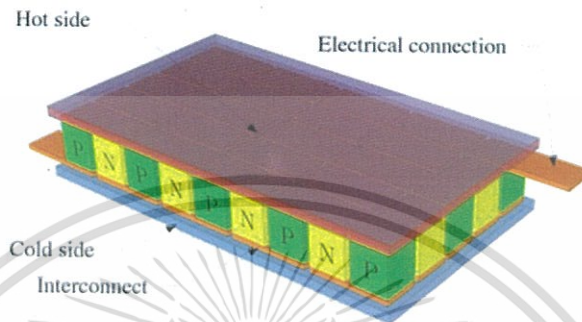


รูปที่ 2.4 วงจรการแพร่ของความร้อน [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5 เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล (Thermoelectric Module)

เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลจัดเป็นอุปกรณ์ที่อาศัยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ซึ่งถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ทำความเย็น (thermoelectric cooler) หรือถูกนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า (thermoelectric generator) โดยเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลเกิดจากสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และชนิดพี จะอยู่แบบเรียงกันเป็นคู่ มีโลหะนำไฟฟ้าเป็นจุดเชื่อมต่อ (interconnect) ระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด ดังแสดงในรูปที่ 2.5

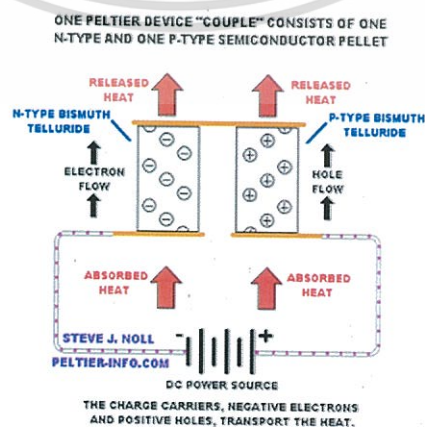


รูปที่ 2.5 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล [12]

จากหลักการของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ ทำให้เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ ดังต่อไปนี้

- Thermoelectric cooler (TEC)

การทำงานของโหมดนี้พัฒนามาจากปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ จากรูปที่ 2.6 เมื่อจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับโมดูลซึ่งยกมาอธิบายเพียงหนึ่งคู่พี-เอ็น ในลักษณะนี้จะเป็นการลดพลังงานของพาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด กล่าวคือพาหะข้างมากของทั้งชนิดพี และเอ็นจะแพร่จากด้านล่าง (Cool Junction) พร้อมกับดูดความร้อนขึ้นมาด้านบน (Hot Junction) ทำให้ด้านล่างจะมีอุณหภูมิต่ำ และด้านบนจะมีอุณหภูมิสูง โดยที่กระแสจะไหลออกจากขั้วบวกของแหล่งจ่าย ไหลทิศทางเดียวกันกับพาหะข้างมากในชนิดพีหรือโฮล ผ่านโลหะตัวนำเข้าไปไหลสวนทางกับทิศทางของพาหะข้างมากในชนิดเอ็นหรืออิเล็กตรอน แล้วเข้าขั้วลบของแหล่งจ่ายในลักษณะทิศทวนเข็มนาฬิกา หากกลับข้างของแหล่งจ่ายทิศของกระแสจะกลับข้างกัน ด้านร้อนจะอยู่ด้านล่าง และด้านเย็นจะอยู่ด้านบน

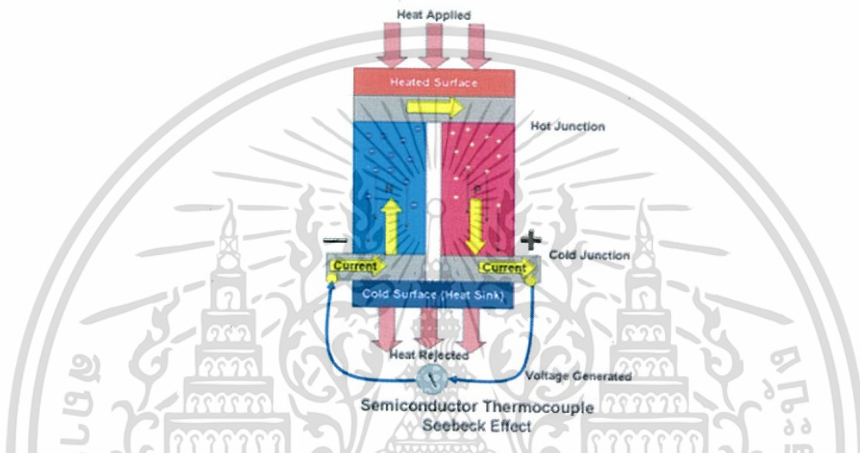


รูปที่ 2.6 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลในรูปแบบ TEC [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิใช่เพื่อเผยแพร่ในเชิงพาณิชย์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Thermoelectric generator (TEG)

เป็นโหมตที่ใช้ความร้อนไปผลิตกระแสไฟฟ้าจากหลักของปรากฏการณ์ซีเบค โหมตนี้จะทำงานเมื่ออุณหภูมิของทั้งสองข้างของโมดูลเกิดความแตกต่างกัน ยกตัวอย่างการทำงานจากรูปที่ 2.7 จะให้ความร้อนที่ด้านบน และระบายความร้อนออกที่ด้านล่างทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิ โดยที่ด้านบนมีอุณหภูมิสูงกว่า จะทำให้พาหะข้างมากบริเวณนั้นมีพลังงานสูงตามไปด้วย พาหะข้างมากจะแพร่ลงมาด้านล่างที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า โดยพาหะข้างมาก (อิเล็กตรอน) ของชนิดเอ็นจะทำให้เกิดกระแสในทิศสวนทางขึ้นด้านบน และพาหะ (โฮล) ของชนิดพีจะทำให้เกิดกระแสชนิดเดียวกันลงด้านล่าง เมื่อสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และพี มีโลหะที่นำไฟฟ้ามาเชื่อมเป็นจุดต่อ และทำให้เป็นวงจรปิด กระแสจะไหลได้ครบวงจรในทิศตามเข็มนาฬิกา หากทำการสลับข้าง ด้านที่ให้ความร้อนเป็นด้านล่าง และด้านระบายความร้อนเป็นด้านบนจะทำให้กระแสไหลกลับทิศสวนเข็มนาฬิกา



รูปที่ 2.7 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลในรูปแบบ TEG [12]

จากปรากฏการณ์ข้างต้นสามารถนำเทอร์โมอิเล็กทริกส์ไปประยุกต์ใช้งานได้หลายรูปแบบ เช่น เทอร์โมคัปเปิล ตู้เย็น และระบบระบายความร้อน เป็นต้น และการประยุกต์ที่น่าสนใจอีกรูปแบบหนึ่งคือ การนำเทอร์โมอิเล็กทริกส์ไปผลิตพลังงานไฟฟ้า ซึ่งปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ใช้ผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้ายังคงมีต้นทุนสูงและประสิทธิภาพต่ำ ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์จึงได้รับความสนใจในการพัฒนาประสิทธิภาพให้สูงขึ้นและมีต้นทุนที่ต่ำลง ซึ่งประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ถูกกำหนดโดยตัวแปรที่เรียกว่า ฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Figure of Merit; Z) จะถูกกล่าวในหัวข้อถัดไป

2.2 การคำนวณประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

จากผลการวิจัยและพัฒนาด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ประเภทสารกึ่งตัวนำพบว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีจะต้องมีสมบัติคือ สามารถให้สภาพนำไฟฟ้าสูงแต่เกิดความร้อนเพียงเล็กน้อย (ความร้อนเกิดจากความต้านทานการไหลของกระแสไฟฟ้า) สามารถแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นได้มาก และมีสภาพนำความร้อนต่ำเพื่อป้องกันการนำความร้อนผ่านวัสดุ สมบัติที่กล่าวข้างต้นมีความสัมพันธ์กันด้วยหลักการทางฟิสิกส์ตามสมการที่ (2.3) สำหรับใช้บ่งชี้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เรียกว่า ค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Figure of Merit; Z)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (2.3)$$

โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; V/K)

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; $\Omega \text{ m}^{-1}$)

K คือ ผลรวมทั้งหมดของค่าการนำความร้อน (total thermal conductivity; $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$)

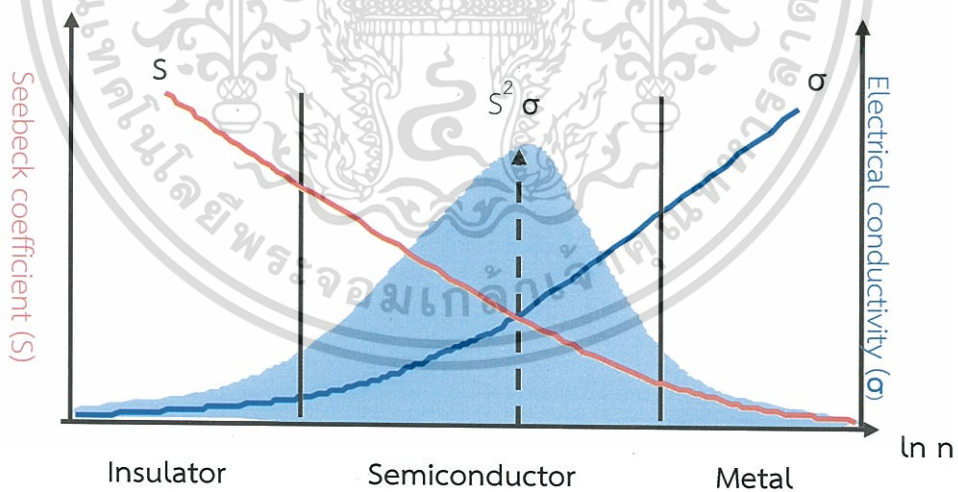
เนื่องจากค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทมีหน่วยต่ออุณหภูมิ แต่ในทางปฏิบัติค่าบ่งชี้ที่เปรียบเทียบกันได้ง่ายควรจะไม่มีหน่วย ดังนั้นจึงมีการคูณสมการที่ (2.3) ด้วย T ได้สมการใหม่เป็น ZT โดยที่ T คือ อุณหภูมิเฉลี่ยขณะทำงาน ตามสมการที่ (2.4) เรียกว่า ค่าไดเมนชันเลสฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริท (Dimensionless Figure of Merit; ZT) ซึ่งเป็นตัวแปรที่บ่งบอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งมีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2.4)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} \quad (2.4)$$

และนอกจากนี้ในกรณีที่ไม่มีการวัดค่าสภาพการนำความร้อน ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (Power factor; PF) จะถูกนำมาใช้เป็นตัวบ่งบอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้เช่นเดียวกัน ซึ่งค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มีความสัมพันธ์ตามสมการที่ (2.5)

$$PF = S^2 \sigma \quad (2.5)$$

จากสมการที่ (2.5) สามารถสรุปได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีควรมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง ซึ่งวัสดุจำพวกที่เหมาะสมที่จะนำมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์สามารถอธิบายดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ค่าความสัมพันธ์ และค่าสูงสุดที่จะเป็นไปได้ของประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

จากรูปที่ 2.8 พบว่า สภาพการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำที่สุดในวัสดุจำพวกที่เป็นฉนวน และมีค่าสูงสุดในวัสดุจำพวกที่เป็นโลหะ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูงสุดในวัสดุจำพวกที่เป็นฉนวน และมีค่าต่ำสุดในวัสดุจำพวกที่เป็นโลหะ เมื่อนำสมบัติทั้ง 2 ประการมาพิจารณาตามสมการประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์พบว่า วัสดุจำพวกสารกึ่งตัวนำ เป็นวัสดุที่เหมาะสมที่จะใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric properties)

จากหัวข้อที่ 2.2 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ถูกกำหนดโดยตัวแปรพื้นฐานคือ ค่า Dimensionless Figure of Merit (ZT) และค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์ (PF) จากสมการ (2.4) และ (2.5) ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ขึ้นอยู่กับค่า σ , ค่า S และ K ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.3.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ)

สารกึ่งตัวนำถูกแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ (Intrinsic semiconductor) จะมีการนำไฟฟ้าน้อย เนื่องจากมีจำนวนพาหะอิสระอยู่น้อยจึงทำให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้ไม่มากนัก เพื่อให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านได้มากจึงได้มีการเติมหรือเจือปนอะตอมของธาตุบางชนิดลงไปเพื่อให้ได้สารกึ่งตัวนำที่มีสมบัติตามที่ต้องการเรียกว่า สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์ (Extrinsic semiconductor) โดยที่สารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์แบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-Type Semiconductor) คือสารกึ่งตัวนำที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนนำไฟฟ้ามากกว่าความหนาแน่นของโฮลมาก ($n \gg p$) และสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-Type Semiconductor) คือ สารกึ่งตัวนำที่มีความหนาแน่นของโฮลมากกว่าความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมาก ($p \gg n$) ซึ่งโดยปกติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration) และสภาพคล่องตัวของพาหะอิสระ (Mobility) ดังแสดงในสมการที่ (2.6)

$$\sigma = nq\mu \quad (2.6)$$

โดยที่ n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

q คือ ประจุไฟฟ้า (C)

μ คือ สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)

จากสมการที่ (2.6) ค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับค่า ความหนาแน่นของพาหะ ประจุไฟฟ้า และสภาพคล่องของพาหะ ดังจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

- ความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำไม่บริสุทธิ์

การวิเคราะห์หาค่าของระดับพลังงานเฟอร์มิในสารกึ่งตัวนำ เริ่มจากสมการความเป็นกลางของประจุไฟฟ้า ซึ่งอาศัยหลักการที่ว่าวัสดุจะรักษาสภาพความเป็นกลางทางไฟฟ้า นั่นคือ ประจุลบทั้งหมดจะเท่ากับประจุบวกทั้งหมดที่เกิดขึ้นภายในสารกึ่งตัวนำ ในสารกึ่งตัวนำ ไม่เฉพาะแต่โฮลหรืออิเล็กตรอนเท่านั้นที่มีประจุไฟฟ้า อะตอมของสารเจือผู้ให้ และอะตอมของสารเจือผู้รับที่ไอออนไนซ์กลายเป็นไอออนก็มีประจุไฟฟ้าด้วยเช่นกัน โดยไอออนอะตอมของผู้ให้เป็นไอออนบวก (N_D^+) จึงมีประจุไฟฟ้าบวก (+q) และไอออนของอะตอมผู้รับเป็นไอออนลบ (N_A^-) จึงมีประจุไฟฟ้าลบ (-q) สมการความเป็นกลางของประจุสามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.7)

$$p_0 + N_D^+ = n_0 + N_A^- \quad (2.7)$$

โดยที่ N_D^+ คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้ที่ไอออนไนซ์เป็นไอออนบวก

N_A^- คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับที่ไอออนไนซ์เป็นไอออนลบ

n_0 และ p_0 คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าซึ่งมีประจุเป็นลบ และโฮล

ในแถบวาเลนซ์ที่มีประจุเป็นบวก ในสภาวะสมดุลความร้อนตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่ไปใช้ประโยชน์ทางการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเขียนได้ดังสมการที่ (2.8)

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

และค่าความหนาแน่นของโฮลแสดงดังสมการที่ (2.9)

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

โดยที่ E_F คือ ระดับพลังงานเฟอร์มิ

E_C คือ สถานะพลังงานขอบล่างสุดของแถบนำ

N_c คือ ความหนาแน่นของสถานะพลังงานของแถบนำ

K คือ ค่าคงที่ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ $= 2\left(\frac{2k\pi}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4}$

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์

N_i คือ ความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำสารอินทรีนซิก

N_v คือ ความหนาแน่นของอะตอมที่แถบวาเลนซ์

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

$$N_A^- = N_A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{KT}\right)} \quad (2.10)$$

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

$$N_D^+ = N_D \cdot \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{KT}\right)} \right] = \frac{N_D}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right)} \quad (2.11)$$

โดยการแทนค่า n_0 , p_0 , N_A^- และ N_D^+ ลงในสมการที่ (2.7) จะได้ว่า

$$N_v \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{KT}\right) + \frac{N_D}{1 + \exp\left(\frac{E_F - E_D}{KT}\right)} = N_c \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{KT}\right) + N_A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{KT}\right)} \quad (2.12)$$

จากสมการที่ (2.12) ถ้าพิจารณาระดับพลังงานวาเลนซ์ E_V มีค่าเท่ากับ 0 eV ดังนั้นระดับนำไฟฟ้า E_C คือ ขนาดของช่องว่างพลังงาน E_g นั่นเอง สมการที่ (2.12) เขียนใหม่เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เมื่อแทนค่าต่างๆ ลงในสมการที่ (2.13) จะทำให้คำนวณค่าของระดับเฟอร์มิ E_F ได้ จากนั้นเมื่อนำค่าเฟอร์มิไปแทนลงในสมการที่ (2.8-2.11) จะทำให้สามารถหาค่า n_0 p_0 N_A และ N_D^+ ได้ตามลำดับ

ในกรณีที่พิจารณาที่อุณหภูมิซึ่งมีค่าสูงพอที่จะทำให้อะตอมสารเจือทั้งหมดไอออไนซ์เป็นไอออนอย่างสมบูรณ์จะได้ว่า

$$N_A = N_A \quad \text{และ} \quad N_D^+ = N_D \quad (2.14)$$

ดังนั้นสมการ ความเป็นกลางของประจุไฟฟ้าสามารถเขียนได้เป็น

$$p_0 - n_0 + N_D - N_A = 0 \quad (2.15)$$

เพื่อการวิเคราะห์ที่ง่ายขึ้น เราจะแบ่งการพิจารณาเงื่อนไขเป็นการเฉพาะในแต่ละกรณี ซึ่งจะทำได้คำตอบที่ง่าย และชัดเจน

กรณีที่ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำเอ็กทรินซิคถูกเติมด้วยอะตอมสารเจือผู้ให้ และอะตอมสารเจือผู้รับ โดยที่ $N_D > N_A$

$$n_0 = \frac{N_D - N_A}{2} + \left[\left(\frac{N_D - N_A}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

กรณีที่ความหนาแน่นของโฮลในสารกึ่งตัวนำเอ็กทรินซิคถูกเติมด้วยอะตอมสารเจือผู้ให้ และอะตอมสารเจือผู้รับ โดยที่ $N_A > N_D$

$$p_0 = \frac{N_A - N_D}{2} + \left[\left(\frac{N_A - N_D}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

กรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น $N_A = 0$ จากสมการที่ (2.16) ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นพาหะส่วนมาก หาได้จากสมการที่ (2.18)

$$n_0 = \frac{N_D}{2} + \left[\left(\frac{N_D}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

กรณีสารกึ่งตัวนำชนิดพี $N_D = 0$ จากสมการที่ (2.17) ความหนาแน่นของโฮลซึ่งเป็นพาหะส่วนมาก หาได้จากสมการที่ (2.19)

$$p_0 = \frac{N_A}{2} + \left[\left(\frac{N_A}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.19)$$

- สภาพคล่องหรือโมบิลิตี (Mobility)

ค่าสภาพคล่องของพาหะจะขึ้นอยู่กับการชน และการกระเจิงของพาหะซึ่งนิยามคือ การเคลื่อนที่ของพาหะเนื่องจากได้รับแรงจากสนามไฟฟ้า (\mathcal{E}) เช่น อิเล็กตรอนซึ่งมีประจุไฟฟ้าลบ เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าจะเกิดมีแรงกระทำต่ออิเล็กตรอน คือ $F = -q\mathcal{E}$ แรงนี้จะทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร่ง (a) ไปในทิศทางตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า และสำหรับโฮลมีประจุไฟฟ้าเป็นบวก แรงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้เผยแพร่หรือใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดจากสนามไฟฟ้าคือ $F = +q\mathcal{E}$ จะทำให้โฮลเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ความเร็วที่เกิดขึ้นจะเรียกว่าเป็นความเร็วลอยเลื่อน (Drift velocity: v_D)

การเคลื่อนที่ของพาหะในสารของแข็งโดยที่สารของแข็งจะประกอบไปด้วยอะตอม และแลทธิสจำนวนมาก ดังนั้นจึงเกิดปรากฏการณ์การชนกันระหว่างพาหะ เช่น อิเล็กตรอน หรือโฮล กับอะตอม และเมื่อพิจารณาสารกึ่งตัวนำชนิดหนึ่งซึ่งถูกให้สนามไฟฟ้าคงที่ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 0 K อิเล็กตรอนในสารกึ่งตัวนำ จะอยู่ในอิทธิพลของทั้งพลังงานความร้อน และจากสนามไฟฟ้า ในกรณีนี้ความเร็วสุทธิจะเกิดขึ้นในทิศทางของแรงจากสนามไฟฟ้า ซึ่งแรงจากสนามไฟฟ้าจะทำให้โฮลเคลื่อนที่ด้วยความเร่ง หรือ ความเร็วจะเพิ่มขึ้นกับเวลา แต่เนื่องจากการชนกันกับแลทธิส จึงทำให้ความเร็วของอิเล็กตรอนลดลงมีค่าเป็นศูนย์ หลังจากนั้นอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าอีกครั้งหนึ่ง ความเร็วก็จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งมีการชนกันอีกครั้งหนึ่งความเร็วจะลดลงเป็นศูนย์อีกครั้ง ซ้ำไปเช่นนี้เรื่อยๆ ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าการกระเจิง ซึ่งผลของการชนจะทำให้ความเร็วของอิเล็กตรอนถูกจำกัด และมีค่าเฉลี่ยค่าหนึ่งเรียกว่า ความเร็วลอยเลื่อน ถ้าสมมติว่าเวลาอิสระเฉลี่ยของการชน (Relaxation time: τ_r) ไม่ขึ้นกับขนาดความเข้มของสนามไฟฟ้าจะทำให้ได้ว่า ความเร็วลอยเลื่อนของอิเล็กตรอนแปรเป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มสนามไฟฟ้า (\mathcal{E}_x) หรือ

$$v \propto -\mathcal{E}_x \quad (2.20)$$

ดังนั้น ความเร็วของอิเล็กตรอนสัมพันธ์กับสนามไฟฟ้าโดย

$$v = -\mu_n \times \mathcal{E}_x \quad (2.21)$$

ซึ่งเครื่องหมายลบ แสดงความเร็วที่มีทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า

และ μ_n คือค่าคงที่ค่าหนึ่งถูกเรียกว่า “สภาพคล่อง” หรือ โมบิลิตี (Mobility) จากสมการที่ (2.21) อาจเขียนใหม่ได้เป็น

$$\mu_n = \frac{v}{\mathcal{E}} \quad (2.22)$$

ดังนั้นอาจนิยามสภาพคล่องของพาหะได้ว่า ความเร็วของพาหะต่อหนึ่งหน่วยสนามไฟฟ้านั้นเอง ซึ่งถูกพิจารณาว่าเป็นค่าคงที่ ในกรณีที่สนามไฟฟ้ามีค่าสูงๆ การเพิ่มขึ้นของความเร็วของพาหะจะชะลอตัวลง ซึ่งแสดงว่าในช่วงที่มีความเข้มสนามไฟฟ้าสูงๆ สภาพคล่องจะมีค่าไม่คงที่ และจะลดลงขณะที่สนามไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้น อาจเนื่องมาจากที่สนามไฟฟ้าสูงๆ จะทำให้เกิดการชนกันมากขึ้น สภาพคล่องของพาหะจึงลดลง อิเล็กตรอนที่อยู่ในสนามไฟฟ้าในสภาวะคงตัวจะมีความเร็วลอยเลื่อนดังแสดงได้ในสมการที่ (2.23)

$$v_D \approx -\frac{qT_c \mathcal{E}_x}{m_n^*} \quad (2.23)$$

โดยที่ m_n^* คือ มวลยังผลเชิงสภาพนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน

T_c คือ เวลาเฉลี่ยระหว่างการชนกันในแต่ละครั้ง (Mean time between collision)

และเมื่อนำสมการที่ (2.23) เทียบกับสมการที่ (2.21) จะได้ว่า

$$\text{สภาพคล่องของอิเล็กตรอน} \quad \mu_n = \frac{qT_r}{m_n^*} \quad (2.24)$$

$$\text{และในกรณีของโฮล} \quad v = \mu_p \mathcal{E}_x \quad (2.25)$$

$$\text{ดังนั้น สภาพคล่องของโฮล} \quad \mu_p = \frac{qT_r}{m_p} \quad (2.26)$$

จากสมการที่ (2.24) และ (2.26) จะเห็นว่าสภาพคล่องของพาหะแปรผกผันกับค่ามวลยังผลของพาหะ ซึ่งในสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดมวลยังผลจะมีค่าแตกต่างกัน ดังนั้นสภาพคล่องของพาหะในสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจะมีค่าไม่เท่ากัน นอกจากนี้แล้วค่าสภาพคล่องของพาหะจะแปรโดยตรงกับค่าเวลาอิสระเฉลี่ยของการชน (T_r) และเนื่องจากเวลาอิสระเฉลี่ยของการชน ขึ้นอยู่กับทั้งอุณหภูมิและความเข้มข้นของอะตอมสารเจือ ดังนั้นสภาพคล่องจึงเกี่ยวข้องและขึ้นอยู่กับปัจจัยทั้งสองนี้ด้วยเช่นกัน

จากสมการที่ (2.24) จะเห็นว่าสภาพคล่องแปรผันตรงกับเวลาอิสระเฉลี่ยของการชน หรือ $\mu \propto T_r$ ซึ่ง T_r เป็นเวลาอิสระเฉลี่ยระหว่างการชนกันของพาหะกับอะตอมในผลึกสารของแข็งในแต่ละครั้ง ซึ่งอะตอมใดๆ ในผลึกสารของแข็งในที่นี้อาจหมายถึงอะตอมของสารนั้นเอง ซึ่งนิยมเรียกว่า “แลตทิซ (Lattice)” หรืออาจเป็นอะตอมสารเจือ (Impurity atom) ที่ถูกเติมเข้าไปก็ได้ ดังนั้น จะได้ว่า

ใน 1 วินาที จะมีการชนกันรวมทั้งหมด $1/T_r$ ครั้ง และถ้าให้ T_L คือ เวลาเฉลี่ยเนื่องจากการชนของพาหะกับแลตทิซ T_i คือ เวลาเฉลี่ยเนื่องจากการชนของพาหะกับอะตอมสารเจือ จะได้ว่าใน 1 วินาทีจะมีการชนกันของพาหะกับแลตทิซ $1/T_L$ ครั้ง และมีการชนกันของพาหะกับอะตอมสารเจือ $1/T_i$ ดังนั้น

การชนกันทั้งหมด = การชนกับแลตทิซ + การชนกับอะตอมสารเจือ

$$\text{หรือ} \quad \frac{1}{T_r} = \frac{1}{T_L} + \frac{1}{T_i} \quad (2.27)$$

เนื่องจากสภาพคล่องแปรผันตรงกับเวลาอิสระเฉลี่ยของการชน ดังนั้นสมการที่ (2.27) สามารถเขียนในรูปของสภาพคล่องได้ดังสมการที่ (2.28)

$$\frac{1}{\mu_r} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_i} \quad (2.28)$$

โดยที่ μ_T คือ สภาพคล่องโดยรวมของพาหะ
 μ_L คือ สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับแลตทิซ
 μ_i คือ สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับอะตอมสารเจือ

สภาพคล่องตัวของพาหะอิสระจะขึ้นอยู่กับปรากฏการณ์การกระเจิง (Scattering effects) ภายในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากความไม่สมบูรณ์ของผลึก ซึ่งมี 2 ประเภทหลักๆ คือ 1. การกระเจิงกับแลตทิซของอะตอมที่กำลังล้อมรอบจุดสมดุลเนื่องจากพลังงานความร้อน (Lattice scattering) 2. การกระเจิงกับสารเจือที่เติมเข้าไป (Impurity scattering)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้ภายในมหาวิทยาลัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

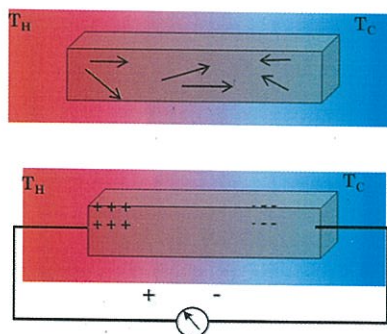
- สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับแลตทิส (μ_L) พลังงานความร้อนที่มีค่ามากทำให้อะตอมเกิดการสั่น (Thermal vibration) มาก โครงสร้างของแลตทิสจึงอยู่ในสภาวะไม่นิ่งหรือมีลักษณะเป็น Non Stationary Lattice กรณีนี้โอกาสที่จะเกิดการชน จึงมีสูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำๆ ซึ่งการสั่นของอะตอมเกิดขึ้นเล็กน้อย การชนกันเนื่องจากสาเหตุดังกล่าวนี้ถูก เรียกว่า “การกระเจิงเนื่องจากแลตทิส (Lattice scattering)” หรือ “การกระเจิงเนื่องจากความร้อน (Thermal scattering)” ในทางอุดมคติที่ 0 K อะตอมจะไม่มีสั่น โครงสร้างของแลตทิสจะอยู่ในสภาวะนิ่ง หรือมีลักษณะเป็น Stationary Lattice ดังนั้นการชนกันจะไม่เกิดขึ้นเลย

- สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับอะตอมสารเจือ (μ_i) อะตอมสารเจือที่ถูกเติมลงไปในการกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดการรบกวนสนามศักย์เดิมของแลตทิส ดังนั้นในบริเวณอะตอมสารเจือสนามศักย์ของแลตทิสจึงมีค่าไม่สม่ำเสมอ เมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านจะทำให้มีการหักเหเกิดขึ้น ซึ่งเป็นผลให้มีโอกาสชนกันได้ง่ายขึ้น และอะตอมสารเจือมีจำนวนมากโอกาสการชนจึงสูง โดยเฉพาะกรณีอุณหภูมิต่ำซึ่งการชนกันเนื่องจากความร้อน มีโอกาสเกิดขึ้นน้อยมากการชนกันที่เกิดขึ้นกรณีนี้ มักเกิดเนื่องจากการชนกันกับกับอะตอมสารเจือ ซึ่งการชนกรณีนี้ถูกเรียกว่า “การชนเนื่องจากสารเจือ (impurity scattering)”

2.3.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; S) [14]

เมื่อวัสดุมีส่วนที่มีความร้อนต่างกันจะเกิดสนามไฟฟ้าในทิศทางตรงกันข้ามในเวลาเดียวกัน ซึ่งถูกค้นพบโดย โทมัส ซีเบค ในปี ค.ศ.1826 วิธีการสาธิตปรากฏการณ์นี้ที่ง่ายที่สุดคือการใช้แบบจำลอง 1 มิติ ดังแสดงในรูปที่ 2.9 โดยพิจารณาก้อนวัสดุที่มีประจุพาหะรวมอยู่ภายในสม่ำเสมอ ปลายด้านหนึ่งร้อนและอีกด้านหนึ่งเย็น ส่วนของวัสดุที่ความร้อนต่างกันจะมีแรงเคลื่อนไฟฟ้าระหว่างปลายด้านที่ร้อนและเย็น เป็นเพราะว่าประจุพาหะที่ปลายด้านที่ร้อนมีพลังงานเฉลี่ยเพิ่มขึ้นมากกว่าประจุพาหะที่ปลายด้านที่เย็น ดังนั้น กระแสจะเคลื่อนที่จากด้านที่ร้อนไปด้านที่เย็นได้เร็วกว่า อีกนัยหนึ่งคือ เมื่อมีการเพิ่ม และสะสมของพาหะด้านที่เย็น พาหะจะไหลไปด้านที่ร้อน เนื่องจากความต่างของความหนาแน่นพาหะในสถานการณ์สมดุลทางความร้อนจะไม่มีกระแสสุทธิของประจุพาหะ ดังนั้น จะเกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้าระหว่างด้านที่ร้อน และเย็น สุดท้ายความต่างศักย์ (ΔV) ตกคร่อมส่วนของวัสดุที่ได้รับการทำให้เกิดความต่างของอุณหภูมิ (ΔT) สัมประสิทธิ์ซีเบคสัมบูรณ์จะเขียนได้เป็น

$$S = \frac{dV}{dT} \quad (2.29)$$



รูปที่ 2.9 การเคลื่อนที่ของพาหะในปรากฏการณ์ซีเบค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.10 แสดงแผนผังการแพร่ของอิเล็กตรอน และโฮล ที่เกี่ยวกับพลังงานภายใต้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ J_{ed} และ J_{hd} แสดงถึงความหนาแน่นลอยเลื่อนของกระแสสำหรับอิเล็กตรอน และโฮล ตามลำดับ J_{et} และ J_{ht} แสดงถึงการแพร่ของกระแสความร้อนสำหรับอิเล็กตรอน และโฮล ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเป็นไปตามสมการ

$$S = (1/e) \frac{dE_F}{dT} = (1/e) \frac{d(E_C - E_F)}{dT} + (1/e) \frac{dE_C}{dT} \tag{2.30}$$

โดยที่ E_F คือ ระดับพลังงานเฟอร์มิ

E_C คือพลังงานแถบการนำ

เทอมแรกทางด้านขวาของสมการที่ (2.30) อธิบายถึงความหนาแน่นของสถานะ และเทอมที่สอง อธิบายถึง ความสมดุลระหว่างกระแสลอยเลื่อน และการแพร่ของกระแสความร้อน

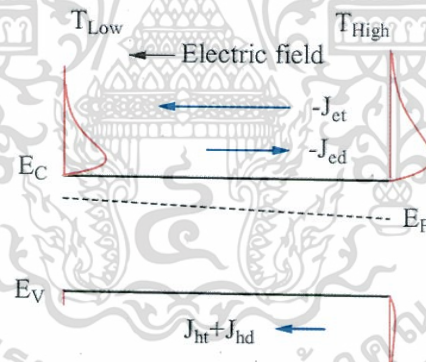
$$J = J_{ed} + J_{dt} + J_{hd} + J_{ht} = 0 \tag{2.31}$$

โดยที่ J_{ed} คือ ความหนาแน่นของกระแสลอยเลื่อนสำหรับอิเล็กตรอน

J_{hd} คือ ความหนาแน่นของกระแสลอยเลื่อนสำหรับโฮล

J_{et} คือ การแพร่ของกระแสความร้อนสำหรับอิเล็กตรอน

J_{ht} คือ การแพร่ของกระแสความร้อนสำหรับโฮล



รูปที่ 2.10 แสดงแผนผังการแพร่ของอิเล็กตรอน และโฮล ที่เกี่ยวกับพลังงานภายใต้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

โดยปกติแล้วความหนาแน่นของกระแสรวมจะสามารถอธิบายโดย สมการที่ (2.32) ภายใต้เงื่อนไขของฟิสิกส์ของของแข็ง และสมการของโบลทซ์มันน์

$$J = \left(\frac{e^2}{4\pi^3 kT} \right) \frac{dT}{dx} \left[\sum_V \int v_x^2 f_0 (1 - f_0) \left(\frac{E - E_F}{eT} + \frac{1}{e} \frac{dE_F}{dT} \right) d^3k \right] \tag{2.32}$$

ผลรวมที่ได้คือ แถบพลังงานทั้งหมดที่สัมพันธ์กับการนำ พิจารณาที่สภาวะ $J=0$ จะได้สมการซีเบคคือ

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\sum_V \int tv_X^2 f_0 (1-f_0) (E(k) - E_F) d^3k}{\sum_V \int tv_X^2 f_0 (1-f_0) d^3k} \quad (2.33)$$

โดยที่ τ คือ เวลาการกระเจิงของพาหะ

v_X คือ ความเร็วของอิเล็กตรอนตามการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ

f_0 คือ การกระจายของเฟอร์มี-ดิเรกซ์

ในการคำนวณ ปรากฏการณ์แรงดึงของโฟนอน การไหลของโฟนอนจะก่อให้เกิดการเพิ่มขึ้นของสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิต่ำซึ่งจะไม่นำมาพิจารณาด้วย จะทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามสมการที่ (2.34)

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\sum_V \int t(E) \bar{v}_X^2(E) f_0 (1-f_0) (E - E_F) D(E) dE}{\sum_V \int t(E) \bar{v}_X^2(E) f_0 (1-f_0) D(E) dE} \quad (2.34)$$

โดยที่ $D(E)$ คือ ความหนาแน่นของสถานะ

$$\bar{v}_X^2(E) = \frac{1}{S_k} \int_{S_k} v_X^2(k) d^2k; S_k \text{ คือ พื้นที่ของพลังงานพื้นผิวกับพลังงาน}$$

จากสมการที่ (2.34) จะทำให้ได้สมการของมอทท์ (Mott formula) คือ

$$S \approx \frac{1}{eT} \frac{\int_0^\infty f_0 (1-f_0) (D(E))_{E=E_F} (E - E_F)^2 dE}{\int_0^\infty f_0 (1-f_0) N(E) dE} \quad (2.35)$$

$$S \approx \frac{k^2 T}{e} \frac{D(E_F) \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(1+e^x)^2} dx}{N(E_F) \int_{-\infty}^\infty \frac{e^x}{(1+e^x)^2} dx} \quad (2.36)$$

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

$$S \approx \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.38)$$

เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะขึ้นอยู่กับค่าสภาพการนำไฟฟ้า และค่าความหนาแน่นของพาหะ จึงสามารถแทนค่าสภาพการนำไฟฟ้า $\sigma = en\mu(E)$ ลงในสมการที่ (2.38) จะได้

$$S \approx \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.39)$$

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

n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

c_e คือ ความจุความร้อนจำเพาะ

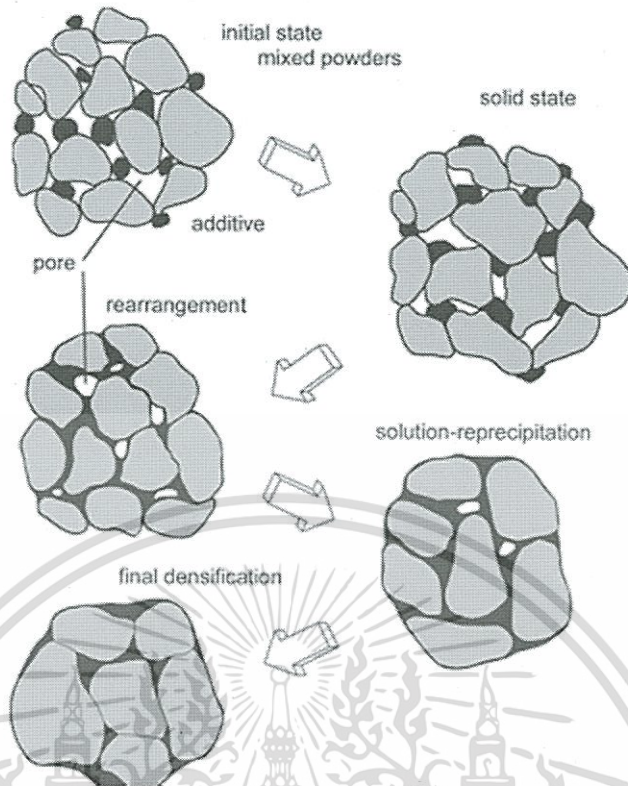
k_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

$N(E)$ คือ ความหนาแน่นของสถานะ

จากสมการที่ (2.39) ในเทอมที่ 1 สามารถอธิบายได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะคือ เมื่อความหนาแน่นของพาหะมากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าน้อย และจากเทอมที่ 2 สามารถอธิบายได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิคือ เมื่ออุณหภูมิมากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมากด้วย

2.4 ปรากฏการณ์การเผาผลิกแบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering) [16]

กระบวนการเผาผลิกแบบมีเฟสของเหลวเป็นกระบวนการที่ผงของสารตัวอย่างอย่างน้อย 2 ชนิด ถูกให้ความร้อนถึงอุณหภูมิหลอมเหลวของสารนั้น ซึ่งกลไกสำคัญสำหรับการเผาผลิกคือ ทำให้พลังงานพื้นผิวลดลง และสามารถเกิดพันธะภายในอนุภาค ซึ่งการเผาผลิกแบบมีเฟสของเหลวนี้ เฟสของเหลวจะอยู่ร่วมกับของแข็งที่อุณหภูมิการเผาผลิก โดยเฟสของเหลวจะแทรกอยู่ในโครงสร้างเกรนของแข็ง ซึ่งในของแข็งนี้จะมีรูพรุนเปิดขนาดเล็กอยู่จำนวนมาก และรูพรุนเปิดขนาดเล็กนี้จะมีสมบัติที่ทำให้เกิดแรงแคปิลลารี ที่สามารถดูดของเหลวไว้ได้ จากนั้นจึงเกิดการรวมกันของอนุภาคของแข็งและเฟสของเหลว เกิดเป็นพันธะใหม่ นอกจากนี้การเผาผลิกแบบมีเฟสของเหลวไม่ใช่เป็นเพียงการลดขนาดของรูพรุนเพียงอย่างเดียว แต่ยังสามารถลดศักย์ทางเคมีของของแข็ง ซึ่งจะช่วยให้อนุภาคระหว่างของแข็งและของเหลวรวมกันได้ดียิ่งขึ้น ข้อดีหลักของปรากฏการณ์การเผาผลิกแบบมีเฟสของเหลวคือ การแพร่ของของเหลวในอะตอมเพิ่มมากขึ้น ของเหลวที่เกิดขึ้นจะเข้าไปแทรกกระหว่างเกรนของของแข็ง และเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของเกรน ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น รูพรุนน้อยลง และเพิ่มความแข็งแรงของสารตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 2.11

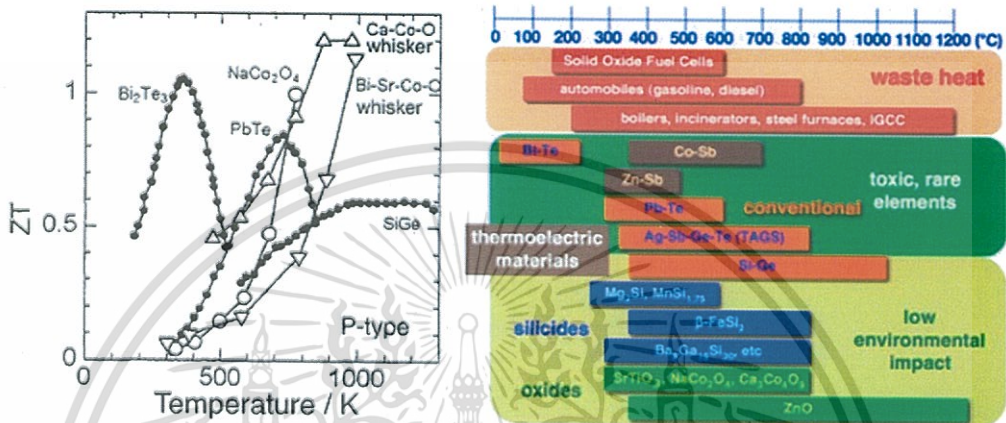


รูปที่ 2.11 แบบจำลองแสดงการเกิดปรากฏการณ์การเผาผลิกลักษณะแบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering)

2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric materials)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มีหลายชนิด เช่น $PbTe$, SiC , $Si_{1-x}Ge_x$, $CeFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ และ $AgPb_mSbTe_{2+m}$ เป็นต้น ในช่วงปี ค.ศ. 1950 ถึง 1960 งานวิจัยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มุ่งไปที่โลหะผสมกลุ่ม bismuth telluride (Bi_2Te_3), lead telluride ($PbTe$) และ silicon germanium ($SiGe$) ซึ่งเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทิตีที่สูงสุดขณะนั้น โดยโลหะผสม Bi_2Te_3 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคประมาณ $200 \mu V/K$ ค่าสภาพนำไฟฟ้าประมาณ $50 \times 10^{-3} S/m$ ถึง $100 \times 10^{-3} S/m$ และค่าสภาพนำความร้อนประมาณ $1.5 W/mK$ [17] ที่อุณหภูมิห้อง คิดเป็นค่า ZT ได้ประมาณ 1 ดังแสดงในรูปที่ 2.12 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่า ZT ของ Bi_2Te_3 กลับมีค่าลดลงเรื่อยๆ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าวัสดุดังกล่าวไม่เหมาะสมกับการใช้ผันกลับพลังงานความร้อนเป็นเป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง แต่เหมาะกับการนำมาใช้ในระบบทำความเย็น และระบบผลิตไฟฟ้าขนาดเล็กที่มีช่วงอุณหภูมิใช้งานระหว่าง 180 K ถึง 450 K ส่วนวัสดุ $PbTe$ และ $SiGe$ เหมาะกับการนำมาใช้ในการผลิตไฟฟ้าด้วยความร้อนอุณหภูมิสูง โดยเฉพาะระบบผลิตไฟฟ้าด้วยแหล่งความร้อนเหลือทิ้งเกรดสูงและในยานอวกาศซึ่งมีช่วงอุณหภูมิใช้งานตั้งแต่ 500 K ถึง 900 K และตั้งแต่ 800 K ถึง 1300 K ตามลำดับ ต่อมาจากงานวิจัยของ Ohtaki [18] พบว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ประเภทสารประกอบออกไซด์มีค่า ZT สูงเกือบเท่ากับ 1 ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 K เช่น สารประกอบ $NaCo_2O_4$, $CaCoO$ [18] ดังแสดงในรูปที่ 2.12 รายงานดังกล่าวนี้เองทำให้กลุ่มวิจัยต่างมีความสนใจในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์จากสารประกอบออกไซด์ เพราะสารประกอบออกไซด์นั้นสามารถทนความร้อนได้ที่อุณหภูมิสูงมาก มีราคาถูก และไม่เปื้อนพิษกับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ที่กล่าวมาในข้างต้นแล้ว Kajitani

และคณะ [19] ได้รายงานอีกว่าในสารประกอบออกไซด์ตระกูลดีลาฟอสไซด์ (Delafossite) สามารถนำมาประยุกต์เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้ สารประกอบตระกูลนี้ได้แก่ CuFeO_2 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค อยู่ในช่วง 300 ถึง 550 $\mu\text{V/K}$ [19] และค่า ZT เป็น 0.04 ที่ 960 K และยังมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส อีกด้วย สารประกอบในตระกูลดังกล่าวยังมีอีกหลายชนิด เช่น CuCrO_2 , CuPdO_2 และ CuAlO_2 งานวิจัยนี้เลือกศึกษาสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ สารประกอบ CuAlO_2 ซึ่งถูกจัดอยู่ในกลุ่มของโครงสร้างแบบดีลาฟอสไซด์ เนื่องจากสารตั้งต้นมีราคาถูก เตรียมได้ในบรรยากาศ



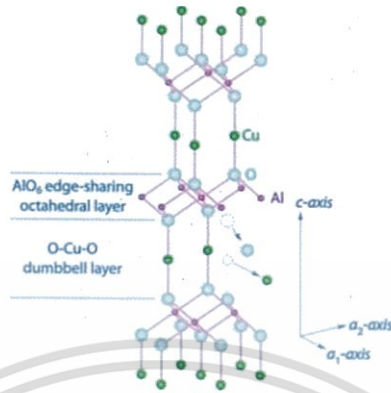
รูปที่ 2.12 ค่า ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ประเภทต่างๆ [18]

Prewitt และคณะ [20] และ Marquardt และคณะ [21] ได้อธิบายโครงสร้างของประกอบดีลาฟอสไซด์ไว้ว่าเป็นสารประกอบประเภทออกไซด์ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_2 และสูตรทางเคมีคือ $\text{A}^+\text{B}^{3+}(\text{O}^{2-})_2$ เมื่อไอออน A ประกอบด้วยธาตุ Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ และ Pd^+ ส่วนไอออน B^{3+} จำแนกได้เป็น 4 กลุ่มดังนี้ กลุ่ม 1 เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ธาตุ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh เป็นต้น กลุ่ม 2 เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ธาตุ Sc, Y, La กลุ่ม 3 เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ธาตุ B, Ga, Al, In, Tl และ กลุ่ม 4 เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ธาตุ Pr, Nd, Sm, Eu เป็นต้น นอกจากนี้ในสารประกอบดีลาฟอสไซด์สามารถแบ่งสมบัติการนำไฟฟ้าออกเป็น 2 กลุ่ม คือกลุ่มโลหะ และกลุ่มสารกึ่งตัวนำ โดยสารประกอบจะเป็นโลหะเมื่อตำแหน่งของไอออน A^+ เป็นธาตุ Pt^+ หรือ Pd^+ และจะเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อตำแหน่งของไอออน A^+ เป็นธาตุ Cu^+ หรือ Ag^+

Maignan และคณะ [22] และ Takatsu และคณะ [23] ได้อธิบายโครงสร้างผลึกของสารประกอบดีลาฟอสไซด์ว่ามี Unit Cell เป็นแบบ Hexagonal ใน Space Group $R\bar{3}m$ มี Primitive Cell เป็นแบบ Rhombohedral โดยโครงสร้างผลึกจะเรียงสลับกันแบบซ้ำๆ ในแนวแกน Z โดยมีชั้นของ O-A-O คล้ายดัมเบลสลับกับชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ BO_6 โดยชั้นของดัมเบลมีไอออน A ยึดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 2 ไอออนในลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear Coordination) เรียงในแนวแกน Z ส่วนชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า BO_6 เกิดจากการแชร์กันหกหน้าของ $[\text{BO}_2]^{-1}$ ที่มี ไอออน B^{3+} อยู่ตรงกลางของบล็อกโดยที่ ไอออน B จะยึดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 6 ไอออนมุมทั้งแปดของโครงสร้างทรงเหลี่ยมถูกยึดเกาะติดกับไอออน A ในแนวขนานกับแกน Z สำหรับระนาบของไอออน A นั้นทำหน้าที่เชื่อมชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าเข้าด้วยกันกับระนาบของชั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไอออน O^{2-} ขณะที่ไอออน O นั้นทำพันธะกับไอออน A จำนวน 1 ไอออน และทำพันธะกับไอออน B จำนวน 3 ไอออน ไอออน O จึงมีลักษณะเชื่อม 4 แขน (Tetrahedral Coordination) ในรูปที่ 2.13 แสดงตัวอย่างโครงสร้างสารประกอบดีลาฟอสไซด์ของ $CuAlO_2$



รูปที่ 2.13 โครงสร้างดีลาฟอสไซด์ของ $CuAlO_2$ [22]

2.6 ทบทวนวรรณกรรม

ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่เป็นสารประกอบออกไซด์ $CuAlO_2$ ซึ่งมีจุดหลอมเหลวสูงกว่า 1200 องศาเซลเซียส [24] สามารถใช้ในการผันกลับพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูงได้ อีกทั้งสารประกอบดังกล่าวสามารถเตรียมได้ง่าย จากวัสดุที่มีราคาถูก K.Park และคณะ [5] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ โดยเตรียมจากผง CuO และ Al_2O_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง โดยทำการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 1433 K และ 1473 K พบว่าสารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1433 K K.Park และคณะ [6] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Fe_2O_3 แทนที่ Al เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ได้สารประกอบ $CuAl_{1-x}Fe_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่าสารตัวอย่าง $CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O_2$ มีค่าการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 1140 K คือ $4.8 \Omega^{-1}cm^{-1}$ และ $1.1 \times 10^{-4} Wm^{-1}K^{-2}$ ตามลำดับ K.Park และคณะ [7] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Mg แทนที่ Al เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ได้สารประกอบ $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่าสารตัวอย่าง $CuAl_{0.88}Mg_{0.12}O_2$ จะมีการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 1073 K คือ $1.3 \Omega^{-1}cm^{-1}$ และ $3.47 \times 10^{-5} Wm^{-1}K^{-2}$ ตามลำดับ T.Kurotori และคณะ [8] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAl_{1-x}M_xO_2$ โดยที่ M คือ Zn และ Ca พบว่า สารตัวอย่าง $CuAl_{0.999}Ca_{0.001}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดคือ $1.72 \Omega^{-1}cm^{-1}$ และมีค่า PF สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 850 K คือ $7.4 \times 10^{-5} Wm^{-1}K^{-2}$

จากงานวิจัยข้างต้นจึงสามารถสรุปได้ว่า สารประกอบออกไซด์ ดีลาฟอสไซด์เหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการผันกลับพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยส่วนใหญ่เลือกที่จะปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์โดยการเติมอะตอมของสารเจือเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Al และมีงานวิจัยไม่มากนักที่ศึกษาการเติมอะตอมของสารเจือเข้าไปแทนที่อะตอมในตำแหน่งของ Cu และงานวิจัยเหล่านี้ไม่ได้อธิบายเชิงลึกถึงอิทธิพลของสารเจือต่อสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาอิทธิพลของการเติม Ag_2O ที่มีต่อโครงสร้างผลึก, ขนาดของเกรน, ความหนาแน่น และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

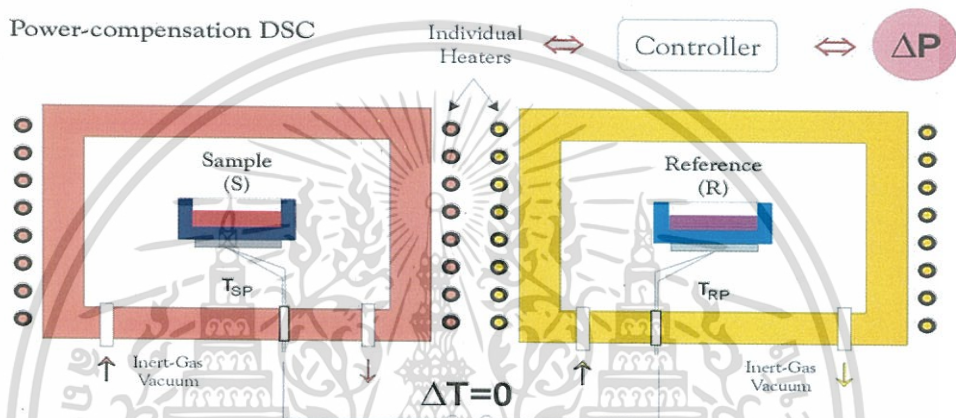
ของสารประกอบ $CuAlO_2$ ดีลาฟอสไซด์เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผล

2.7.1 Differential Scanning Calorimeters (DSC)

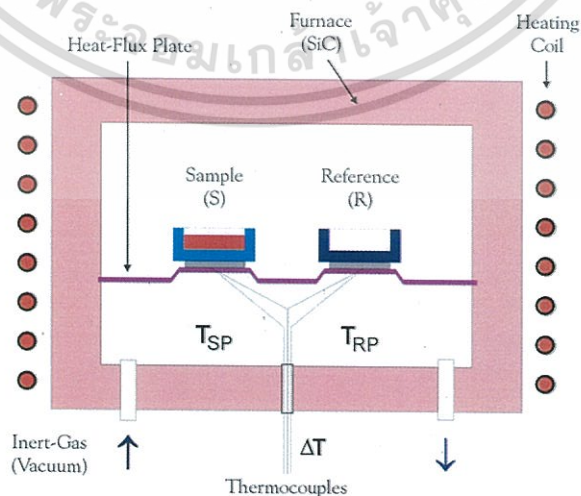
Differential Scanning Calorimetry (DSC) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุโดยการวัดค่าพลังงาน โดยกำหนดให้ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ ระหว่างสารตัวอย่าง (S) และวัสดุอ้างอิงเฉื่อย (R) เกือบจะเป็นศูนย์ (เท่ากัน) โดยที่สารตัวอย่าง และสารอ้างอิงอยู่ภายใต้โปรแกรมควบคุมอุณหภูมิเดียวกัน (ความร้อน, ความเย็น, ค่าคงที่) โดยทั่วไป DSC มี 2 ชนิด ได้แก่

- Power-compensation DSC โดยอุณหภูมิตัวอย่าง (T_S) และอุณหภูมิอ้างอิง (T_R) ถูกควบคุมอย่างอิสระ และใช้อุปกรณ์ให้ความร้อนแยกกัน ความแตกต่างของอุณหภูมিরหว่างสารตัวอย่าง และสารอ้างอิงจะยังคงเป็นศูนย์ โดยเปลี่ยนแปลงกำลังไฟฟ้าที่ให้กับอุปกรณ์ทั้งสอง



รูปที่ 2.14 เครื่อง DSC ชนิด Power-compensation [25]

- Heat-flux DSC เป็นการทดสอบสารตัวอย่าง (S) และสารอ้างอิง (R) (ซึ่งปกติจะเป็นธาตุเปล่า) จะอยู่ในเตาให้ความร้อนชนิดเดียวกัน และเตาให้ความร้อนทั้งสองนี้จะอยู่ในบล็อกโลหะที่มีการนำความร้อนสูงซึ่งจะช่วยให้การไหลของความร้อนระหว่างธาตุของสารตัวอย่าง (S) และธาตุของสารอ้างอิง (R) มีค่าที่สม่ำเสมอ

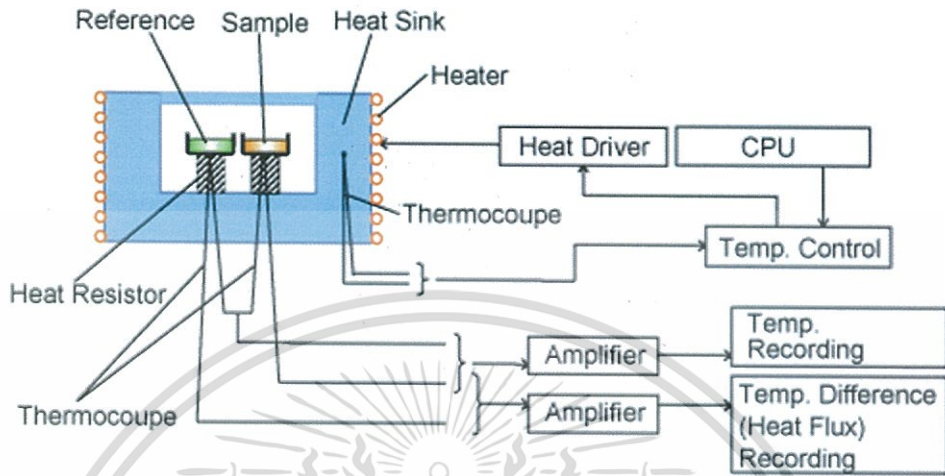


รูปที่ 2.15 เครื่อง DSC ชนิด Heat-flux [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากเครื่อง DSC ที่ใช้ในการวิเคราะห์คือชนิด Heat-flux DSC ดังนั้นจึงเสนอเฉพาะเครื่อง DSC ที่เป็นชนิด Heat-flux เท่านั้น ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- องค์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง Heat-flux DSC



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบต่างๆ ของเครื่อง Heat-flux DSC [26]

ส่วนประกอบของเครื่อง DSC จะแบ่งเป็น 3 ส่วนหลักๆ ได้แก่

1. DSC Sensor กับ amplifier
2. Furnace และ sensor ที่ใช้วัดอุณหภูมิ
3. Programmer, Recorder, plotter หรือ data system

- sensor

เซนเซอร์เป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับวัดอุณหภูมิของสารตัวอย่าง และสารอ้างอิง ซึ่งเป็นเทอร์โมคัปเปิล ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำจะใช้เทอร์โมคัปเปิลที่เป็น copper-constantan หรือ chromel-alumel ถ้าอุณหภูมิสูงจะใช้ เทอร์โมคัปเปิลที่เป็น Pt-Pt13% Rh สารตัวอย่าง และสารอ้างอิงจะอยู่ในถาด (Pan) แยกจากกันดังรูปที่ 2.17 แต่จะต้องรักษาให้อุณหภูมิทั้งสองเท่ากัน พลังงานที่ถูกถ่ายเทจะมีปริมาณเท่ากับพลังงานที่ถูกดูดกลืน หรือพลังงานที่ออกมาเนื่องจากการเปลี่ยนไปของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการวัดความร้อนโดยตรง

- Furnace และ Controller

เตาเผา (furnace) ถูกให้ความร้อนด้วยไฟฟ้าซึ่งควบคุมโดย electronic control heating rete จะอยู่ระหว่าง 0 และ 100 องศาเซลเซียส/นาที แต่ตามปกติจะใช้เวลาประมาณ 10 องศาเซลเซียส/นาที ในกรณีที่ใช้ DSC ที่ต่ำกว่าอุณหภูมิห้องจะต้องมีส่วนเครื่องทำความเย็นเสริมขึ้นมาให้เหมาะสม อาจใช้ไนโตรเจนเหลว หรือสารทำความเย็นอื่นๆ โดยอุณหภูมิของบล็อกร้อน T_b จะถูกวัด และควบคุมด้วยโปรแกรมที่ตั้งไว้ให้อุณหภูมิเพิ่ม หรือลดก็ได้ ซึ่งอุณหภูมิของถาดทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากัน เนื่องจากถาดของสารตัวอย่างมีตัวอย่างอยู่ข้างใน แต่ถาดอ้างอิงไม่มี การที่มีสารตัวอย่างอยู่ข้างในทำให้เตาเผาต้องให้ความร้อนที่ถาดของสารตัวอย่างมากกว่าที่ให้ถาดอ้างอิง เพื่อที่จะคงอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เท่ากัน ดังนั้นเตาเผาที่อยู่ใต้ถาดของสารตัวอย่างจะทำงานหนัก

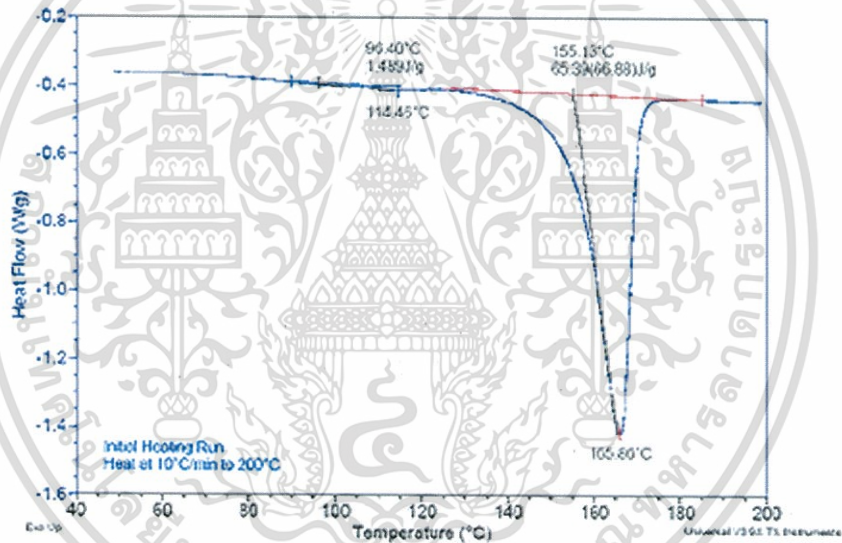
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กว่า (ให้ความร้อนมากกว่า) เตาเผาที่อยู่ใต้ถาดอ้างอิง และความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก ถาดทั้ง 2 นี้ จะถูกบันทึกไว้

ความร้อนที่ให้สารตัวอย่าง (heat flow) มีค่าสอดคล้องกับพลังงานที่ให้สารตัวอย่าง และถูก วัดในหน่วยมิลลิวัตต์ (milliwatts, mW) เมื่อนำค่าพลังงานมาคูณด้วยเวลา ผลลัพธ์ที่ได้คือปริมาณ พลังงานที่แสดงในหน่วย มิลลิวัตต์วินาที (mW.s) หรือ มิลลิจูลล์ (mJ) และพลังงานที่ให้สารตัวอย่างมี ค่าสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี (Enthalpy) ของสารตัวอย่าง เมื่อสารตัวอย่างดูดพลังงาน เราเรียกว่า เอนทัลปีมีการเปลี่ยนแปลงแบบ Endothermic และเมื่อสารตัวอย่างคายพลังงานจะ เรียกว่า เอนทัลปีมีการเปลี่ยนแปลงแบบ Exothermic

- Computer และ display

เครื่อง DSC มีความจำเป็นต้องใช้คอมพิวเตอร์เพื่อการควบคุมกระบวนการและข้อมูลซึ่ง จะต้องเร็ว สัญญาณที่วัดได้จะถูกเปลี่ยนเป็นสัญญาณ ΔP (differential electrical power) เก็บใน software และประมวลผล ออกมาเป็นพื้นที่ใต้กราฟ (peak area) ดังแสดงในรูปที่ 2.17



รูปที่ 2.17 แสดงตัวอย่างกราฟ DSC [26]

2.7.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) [27, 28]

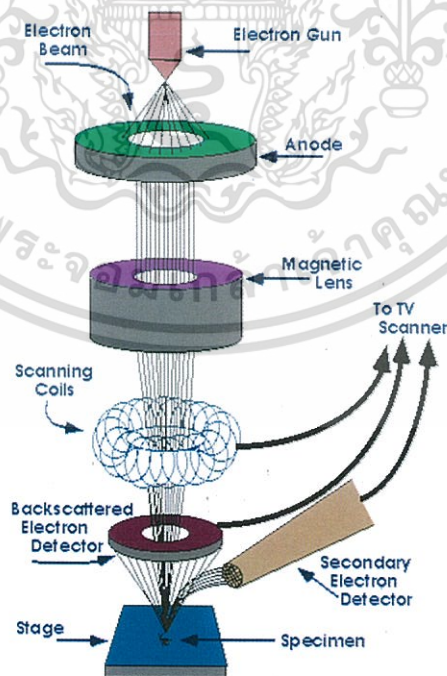
เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ซึ่งสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสาร ตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ ในผลึกของ ตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ ออกมาไม่เท่ากัน เราจึงสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ รูปแบบการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะช่วยให้เราทราบว่าในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้างโดยผลที่ได้จะถูกนำไป เปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เมื่อรังสีเอกซ์ถูกยิงตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์ บางส่วนจะสะท้อนกลับ (การเลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเท่ากับมุมตกกระทบ ในการคำนวณค่าการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการวัด XRD โดยใช้เครื่อง Bruker รุ่น D8 Advance โดยวัดจากมุม $2\theta = 20-80$ องศา แล้วนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานดังแสดงในรูปที่ 2.20 เช่น CuAlO_2 (JCPDS 35-1401), Ag (JCPDS 03-0921), AgAlO_2 (JCPDS 21-1070) และ CuO (JCPDS 05-0661)

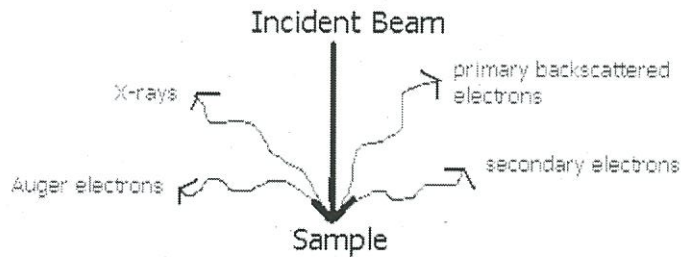
2.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ซึ่งอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความดันค้ำยแรงในช่วง 0 ถึง 30 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) ด้วยกัน 2 ชุด และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเพอเจอร์ (aperture) ซึ่งมีขนาดต่างกัน ตามลักษณะการใช้งาน ส่วนเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกเรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมลำอิเล็กตรอนเพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง สำหรับเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกบนผิวของชิ้นงาน โดยมีขดลวดควบคุมลำแสงอิเล็กตรอน (scanning coils) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของชิ้นงานในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของชิ้นงานบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนนี้จะเกิดสัญญาณต่างๆ ขึ้นหลายชนิด เช่น backscattered electrons, secondary electrons, X-ray, Auger electrons ดังรูป 2.22 ซึ่งในตัวเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีอุปกรณ์สำหรับตรวจจับสัญญาณ (detector) ชนิดต่างๆ เพื่อประมวลผลออกมาเป็นภาพ



รูปที่ 2.21 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 โฟตอน และอนุภาคประจุที่ปล่อยออกมาจากลำอิเล็กตรอนที่ชนกับตัวอย่าง [29]

จากรูปที่ 2.22 จะพบว่าเกิดสัญญาณต่างๆ ออกมาหลายชนิดแต่ในงานวิจัยนี้ใช้เฉพาะ 2 ชนิด คือ secondary electrons และ backscattered electrons

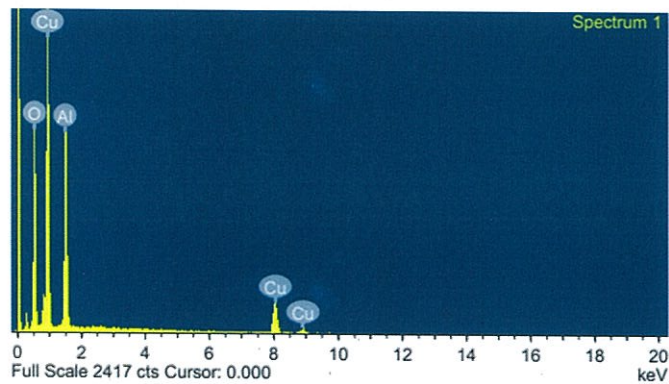
- สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electrons, BSC)

Backscattered electrons เกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ออกจากปืนอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนกับสารตัวอย่าง โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมของธาตุในสารตัวอย่างเพียงบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกจากสารตัวอย่าง ค่าพลังงานต่างๆ ที่กระเจิงกลับจะขึ้นอยู่กับเลขอะตอมของธาตุ (atomic number, Z) ที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง และ Backscattered Electron Detector (BED) จะรับเอาพลังงานจากการสะท้อนที่พื้นผิวของสารตัวอย่างมาประมวลผล สัญญาณภาพที่ได้จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast)

- สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons, SE)

Secondary electrons เกิดจากการที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิถ่ายโอนพลังงานให้แก่อะตอมของสารตัวอย่าง บริเวณชั้นอิเล็กตรอน หรืออิเล็กตรอนสารตัวอย่างได้รับพลังงานสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม อิเล็กตรอนจะหลุดออกจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) และ Secondary electrons detector จะรับเอาสัญญาณแล้วแสดงผลออกมา ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะแสดงถึงข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง

นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ซึ่งการทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ในการเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง ซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอมแล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์ และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด



รูปที่ 2.23 ตัวอย่าง EDS ของสารประกอบ CuAlO_2

ตารางที่ 2.1 พลังงาน X-ray ของธาตุ คอปเปอร์ อะลูมิเนียม และ ออกซิเจน

ธาตุ	พลังงานของ X-ray (keV)
Cu	6.39
Al	1.48
O	0.52

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวัด SEM โดยใช้เครื่อง Zeiss รุ่น EVO MA10 ซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 2.24



(a)

(b)

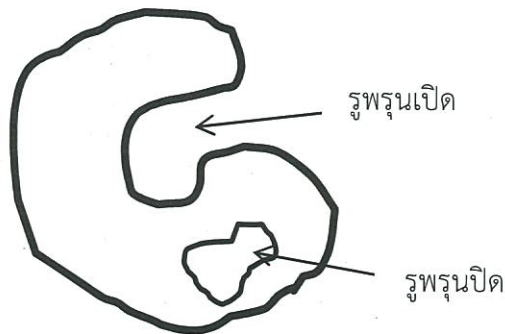
รูปที่ 2.24 ภายถ่ายจากเครื่อง SEM 2.24(a) โหมด secondary electrons 2.24(b) โหมด Backscattered electrons

2.7.4 การหาค่าความหนาแน่น (Density) [30]

การหาค่าความหนาแน่นในงานเซรามิก สามารถทำได้หลายวิธี ซึ่งส่วนมากแล้วจะหาค่าความหนาแน่นโดยใช้หลักอาร์คิมิดีส และแสดงค่าใน 2 แบบ คือ

1. ความหนาแน่นรวม (Bulk density) เป็นความหนาแน่นของวัตถุทั้งชิ้นที่รวมทั้งรูพรุนปิดและรูพรุนเปิดที่บริเวณผิว
2. ความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density) เป็นความหนาแน่นของวัตถุทั้งชิ้นที่ไม่รวมรูพรุนเปิดภายนอก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการเรียนการสอนเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 แสดงภาพรูพรุนเปิด และรูพรุนปิด

ความหนาแน่นทั้ง 2 แบบ สามารถหาได้ดังนี้ โดยนำสารตัวอย่างที่ทดสอบมาอบให้แห้ง และทิ้งไว้ให้น้ำหนักคงที่ แล้วจึงชั่งน้ำหนักแห้ง บันทึกค่าเป็น D จากนั้นต้มสารตัวอย่างในน้ำนาน 5 ชั่วโมง (ให้น้ำท่วมสารตัวอย่างตลอดเวลา) แล้วแช่ทิ้งไว้อีก 24 ชั่วโมง นำสารตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักในน้ำ บันทึกค่าเป็น S หลังจากชั่งน้ำหนักในน้ำแล้วนำสารตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักบริเวณผิวออก ชั่งน้ำหนักอีกครั้ง บันทึกค่าเป็น M นำค่าที่ได้มาประมวลผลเพื่อหาค่าความหนาแน่น ดังสมการ

$$\text{ปริมาตรภายนอก; } V(\text{cm}^3) = M \quad (2.42)$$

$$\text{ปริมาตรของรูพรุนเปิด; } V_{op}(\text{cm}^3) = M - D \quad (2.43)$$

$$\text{ปริมาตรของส่วนที่ผ่านไม่ได้; } V_{ip}(\text{cm}^3) = D - S \quad (2.44)$$

$$\text{ความหนาแน่นรวม } (\text{g/cm}^3) = \frac{D}{V} \quad (2.45)$$

$$\text{ความหนาแน่นปรากฏ } (\text{g/cm}^3) = \frac{D}{V_{ip}} \quad (2.46)$$

2.7.5 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง (Seebeck Coefficient and Electrical Resistivity) [15]

วิธี DC four-terminal ใช้วัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าโดยให้กระแสคงที่ (I) กับปลายทั้ง 2 ด้านของสารตัวอย่าง และทำการวัดประจุในความต่างศักย์ (ΔV) ระหว่างหนึ่งสายของแต่ละคู่ของเทอร์โมคัปเปิล ดังแสดงในรูปที่ 2.26 เราสามารถหาค่าความต้านทานจากความสัมพันธ์

$$R = \left(\frac{V}{V_{ref}} \right) R_{ref} \quad (2.47)$$

โดย V คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมแท่งสารตัวอย่าง

V_{ref} คือ ความต่างศักย์ตกคร่อมตัวต้านทานอ้างอิง

R_{ref} คือ ความต้านทานอ้างอิง

ดังนั้นสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.48)$$

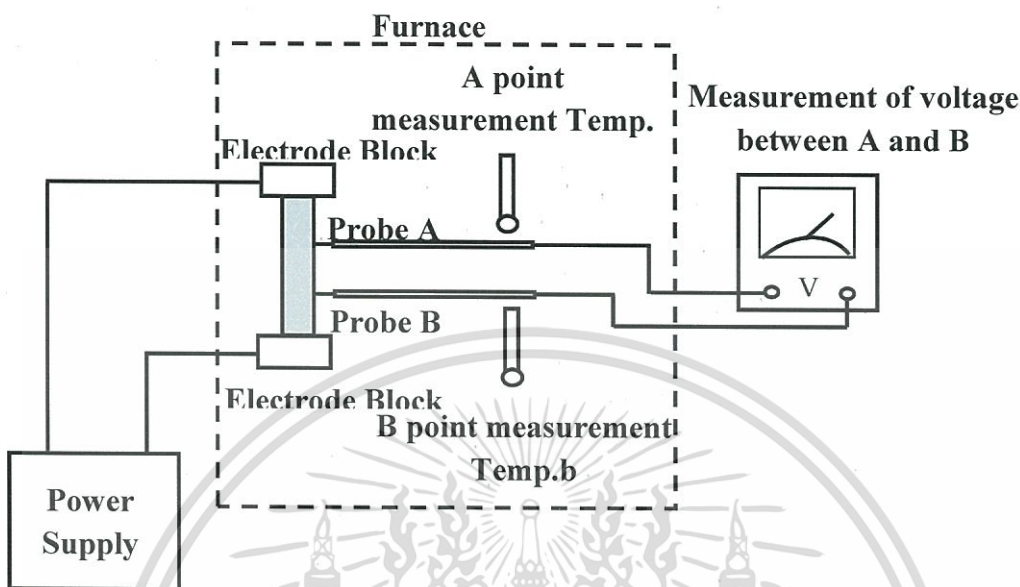
โดย R คือ ความต้านทานของสารตัวอย่าง

A คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ โดยผู้จัดทำเอกสารนี้ไว้เพื่อประโยชน์เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

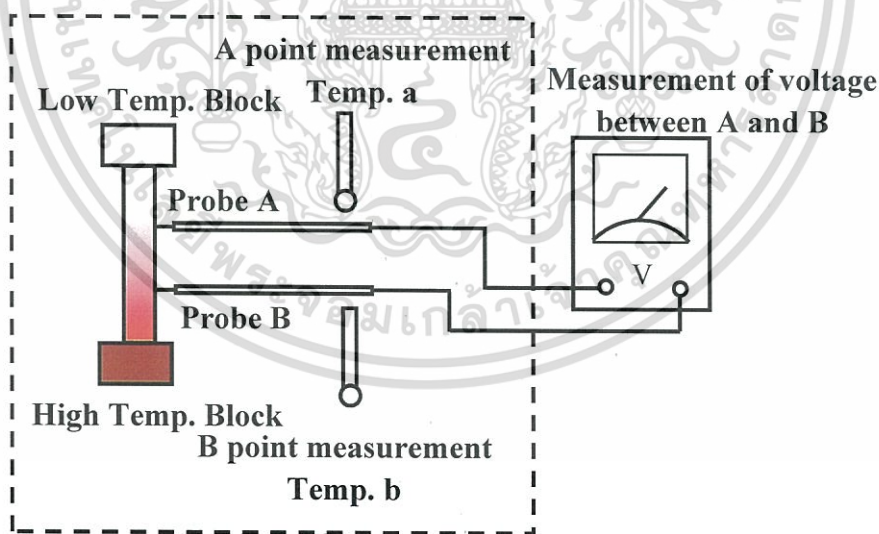
ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าหาได้จาก

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2.49}$$



$$\text{การวัดอุณหภูมิ} = \frac{\text{Temp.a} + \text{Temp.b}}{2}$$

รูปที่ 2.26 แผนภาพของการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง [15]



รูปที่ 2.27 แผนภาพของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง [15]

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคคำนวณได้จากความชันของกราฟความต่างศักย์กับความแตกต่างของอุณหภูมิ ดังแสดงตามแผนภาพในรูปที่ 2.27

$$S = \frac{\Delta V}{\text{Temp.b} - \text{Temp.a}} \tag{2.50}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

อุปกรณ์และการดำเนินงานวิจัย

ในบทที่ 3 นี้เป็นการนำเสนออุปกรณ์ และการดำเนินงานวิจัย โดยมีหัวข้อดังต่อไปนี้ (1) อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย (2) วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง และ (3) เทคนิคและขั้นตอนการวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของสารตัวอย่าง

3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย

3.1.1 สารตั้งต้นที่ใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงสมบัติของสารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัย

ชื่อสาร	ลักษณะ	ความบริสุทธิ์	สี	มวลโมเลกุล	ที่มา
Copper(I) Oxide (Cu ₂ O)	ผง	99.99%	น้ำตาลแดง	143.09 g/mol	Sigma-Aldrich
Aluminum Oxide (Al ₂ O ₃)	ผง	99.99%	ขาว	101.96 g/mol	Sigma-Aldrich
Silver Oxide (Ag ₂ O)	ผง	99.99%	เทาดำ	231.74 g/mol	Sigma-Aldrich

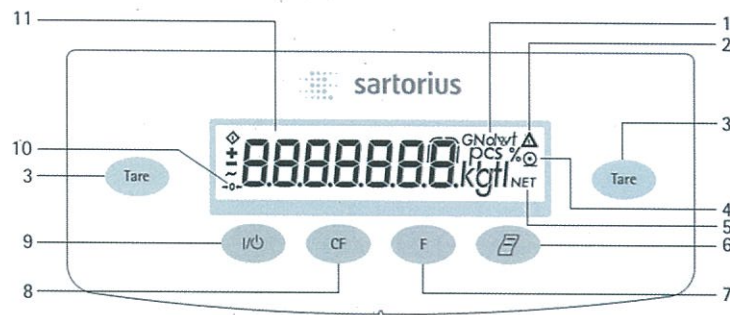


รูปที่ 3.1 สารตั้งต้นที่ใช้ในงานวิจัย

3.1.2 เครื่องชั่งน้ำหนัก (Sartorius - AZ Series)

เครื่องชั่งสารเคมีทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Sartorius - AZ Series) เป็นเครื่องชั่งที่นิยมใช้ในห้องปฏิบัติการ เนื่องจากมีความแม่นยำ และง่ายต่อการใช้งาน ซึ่งมีหน้าจอแสดงผล และการใช้งานดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ ของเครื่องชั่งน้ำหนักรุ่น Sartorius - AZ Series

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



รูปที่ 3.3 เครื่องชั่งน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.3 ครกบดสาร

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



รูปที่ 3.4 Alumina mortar

3.1.4 แบบพิมพ์รูปร่างกลม



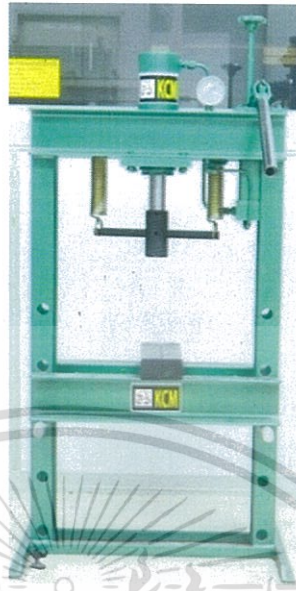
รูปที่ 3.5 แบบพิมพ์รูปร่างกลมทำจากสแตนเลส เส้นผ่านศูนย์กลาง 12.3 มิลลิเมตร

3.1.5 แบบพิมพ์รูปแท่ง



รูปที่ 3.6 แบบพิมพ์รูปแท่งทำจากสแตนเลส ความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความเอกสารนี้หน้า 5 มิลลิเมตรนี้ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.6 เครื่องอัดไฮดรอลิก



รูปที่ 3.7 เครื่องอัดไฮดรอลิก มีแรงอัดสูงสุด 3500 ตัน

3.1.7 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง

เตาเผาสาร Thermolyne รุ่น 47900 Furnace เป็นเตาเผาอุณหภูมิสูงที่ใช้ในห้องทดลองมีขนาดกว้าง 28.6 ซม. ลึก 39.4 ซม. สูง 45.7 ซม. และขนาดของช่องความร้อนกว้าง 12.7 ซม. ลึก 15.2 ซม. และสูง 10.2 ซม. มีน้ำหนักประมาณ 16.8 กิโลกรัม อัตราการใช้ไฟฟ้า 220-240 โวลต์ 4.2 แอมป์ กำลังไฟฟ้า 1000 วัตต์ มีอุณหภูมิใช้งานสูงสุดที่ 1200 องศาเซลเซียส การใช้งานเตาเผาที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ถึง 1093 องศาเซลเซียส สำหรับการใช้งานที่ต่อเนื่อง หรือ อุณหภูมิ 1093 องศาเซลเซียส ถึง 1200 องศาเซลเซียส สำหรับการใช้งานแบบไม่ต่อเนื่อง ซึ่งการใช้งานแบบต่อเนื่องนี้สามารถใช้ได้นานมากกว่า 3 ชั่วโมง และการใช้งานแบบไม่ต่อเนื่องนี้สามารถใช้น้อยกว่า 3 ชั่วโมง เตาเผาประกอบด้วย ระบบควบคุมความร้อนของเตาเผาและ การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา



รูปที่ 3.8 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1) ระบบควบคุมความร้อนของเตาเผา

ช่องความร้อนของเตาเผาถูกให้ความร้อนโดยขดลวดต้านทานไฟฟ้า 2 เส้น และมีฉนวนกันความร้อนเป็นแบบไฟเบอร์เซรามิก อุณหภูมิถูกควบคุมด้วยตัวควบคุมแบบสัดส่วนอัตโนมัติโดยใช้เทอร์โมคัปเปิลชนิด K สำหรับป้องกันข้อมูลหรือ ควบคุมเปอร์เซ็นต์ของข้อมูลขาเข้า การควบคุมจะอยู่ด้านใต้ของช่องความร้อน และมีฉนวนป้องกันจากความร้อนที่เกิดขึ้นในช่องความร้อนของเตาเผา ไฟสีเหลือง (CYCLE) ในรูปที่ 3.9 จะสว่างขึ้นเมื่อกำลังไฟฟ้าถูกจ่ายให้เตาเผา ระบบป้องกันของเตาเผาจะลดการจ่ายกำลังไฟฟ้าเพื่อให้ความร้อนแก่สารเมื่อประตูของเตาเผาถูกเปิด



รูปที่ 3.9 ปุ่มเปิด/ปิด เตาเผา และไฟแสดงผล

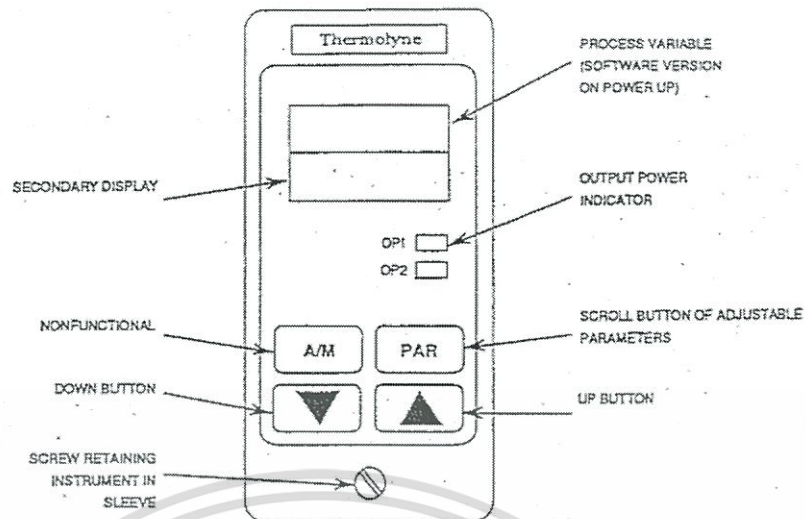
การควบคุมอุณหภูมิของเตาเผาชนิดนี้มีทั้งหมด 2 แบบคือ การควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวเอง (Manual Temperature Control) และการควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ (Programmable Temperature Control)

- การควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวเอง (Manual Temperature Control)

ตัวควบคุมของเตาเผานี้ประกอบไปด้วยกลไกของเปอร์เซ็นต์การป้องกันข้อมูล โดยการใช้ปุ่มกับตัวเลขอ้างอิงเพื่อตั้งอุณหภูมิ และมีเตอร์แบบสเกลคู่สำหรับการอ่านค่าอุณหภูมิ ตัวควบคุมอุณหภูมิเหล่านี้จะไม่ได้รับการป้องกันข้อมูลจากช่องความร้อน ดังนั้น การแสดงผลของตัวดำเนินการจำเป็นต้องได้รับการตรวจสอบให้แน่ใจว่าได้มีการการทำงานที่ถูกต้องของเตาเผา และเพื่อป้องกันอุณหภูมิที่ควบคุมไม่ได้

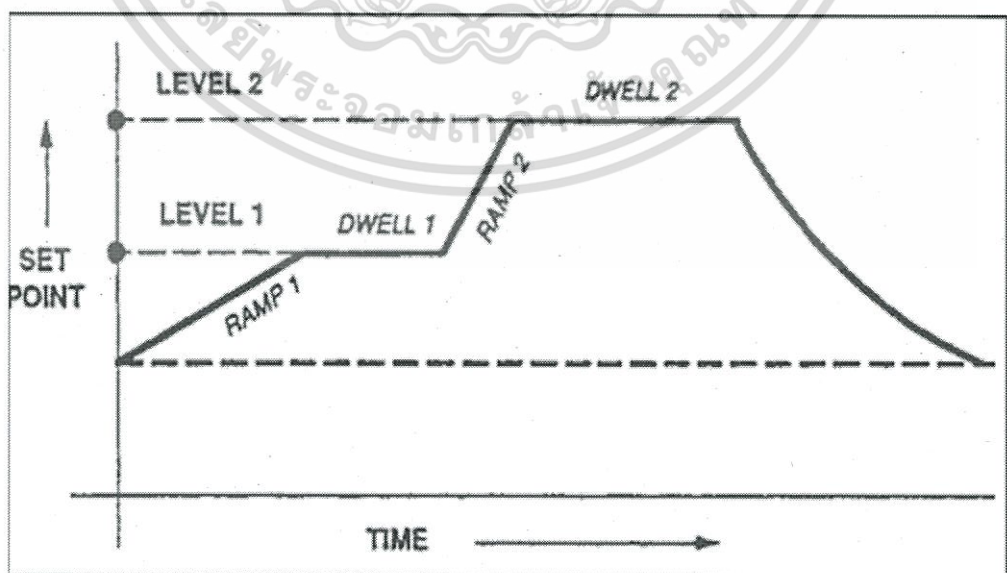
- การควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ (Programmable Temperature Control)

ตัวควบคุมของเตาเผานี้ประกอบไปด้วยไมโครโพรเซสเซอร์ที่มีทั้งหมด 3 โหมด (Proportional, Integral, Derivative) เป็นตัวควบคุมการตั้งจุดอุณหภูมิกับโปรแกรมป้องกันอุณหภูมิที่สูงเกินไปและ กลไกการสับเปลี่ยนข้อมูลออกที่เหมาะสมเพื่อควบคุมเตาเผา ค่าที่อ่านได้บนจอแสดงผลของช่องความร้อน (ด้านบนของจอแสดงผล) และตั้งจุดอุณหภูมิที่จอแสดงผลด้านล่าง นอกจากนี้ไม่ได้กดปุ่ม PAR (Parameter) ดังแสดงตามรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 โปรแกรมควบคุมแบบ 2 ram & 2 dwell

ซึ่งการควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติของเตาเผาหุ่นนี้ใช้การควบคุมอุณหภูมิแบบโปรแกรม 2 ram & 2 dwell ดังแสดงในรูปที่ 3.11 ramp 1 คือ อัตราการเพิ่มหรือการลดของความร้อนใน องศาต่อนาที, level 1 คือ ระดับอุณหภูมิที่ ramp 1 จะขึ้นไปถึง, dwell 1 คือ ระยะเวลาใน 1 นาที เพื่อที่รักษาระดับให้คงอยู่ในระดับอุณหภูมิที่ 1, ramp 2 คือ อัตราการเพิ่มหรือลดความร้อนใน องศาต่อนาที, level 2 คือ ระดับอุณหภูมิที่ ramp 2 จะขึ้นไปถึงและ dwell 2 คือ เวลาใน 1 นาที เพื่อที่รักษาระดับให้คงอยู่ในระดับอุณหภูมิที่ 2 ถ้าโปรแกรมอยู่ระหว่างการดำเนินงานหรือ รักษา ระดับการดำเนินงานให้กดปุ่ม PAR 1 ครั้งจะปรากฏไปที่จอแสดงผลด้านล่างเพื่อบอกสถานะปัจจุบัน ของโปรแกรม (ramp 1, dwell 1, ramp 2, dwell 2) พร้อมด้วยบอกค่าองศาเซลเซียสหรือ องศา ฟาเรนไฮ และถ้าโปรแกรมปัจจุบันอยู่ในทั้ง dwell 1 และ dwell 2 ค่าที่แสดงออกมาข้างล่าง พารามิเตอร์เหล่านี้สะท้อนให้เห็นถึงเวลาที่คงอยู่ในช่วงของ dwell 1 และ dwell 2

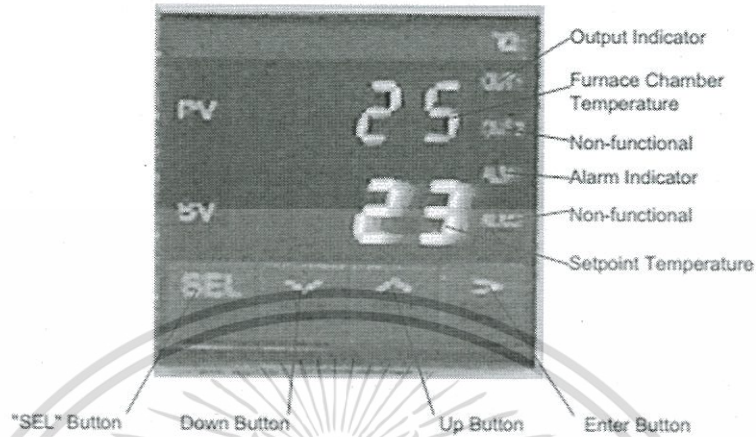


รูปที่ 3.11 แสดงตัวอย่างลักษณะแบบจำลองของโปรแกรม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

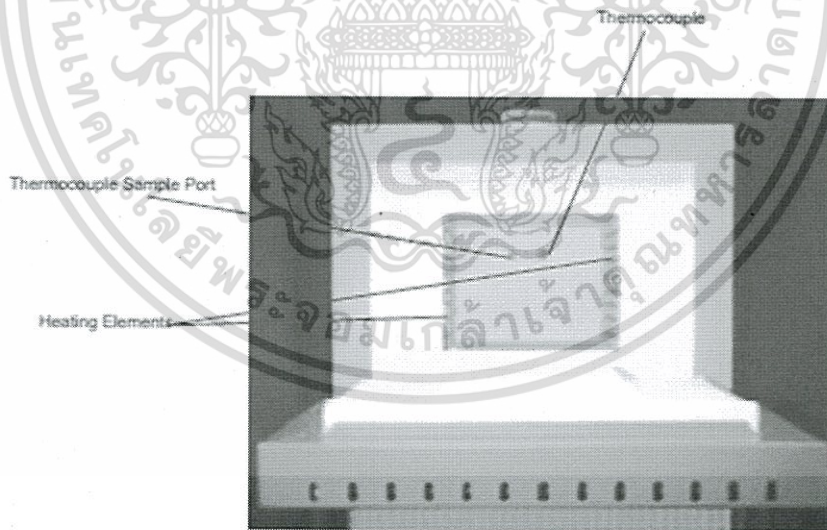
2) การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา

การควบคุมอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การใช้งานทำได้โดยการกดปุ่ม Up Button และ Down Button เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่ต้องการ โดยอุณหภูมิที่ถูกตั้งไว้จะปรากฏออกมาที่จอแสดงผลด้านล่าง



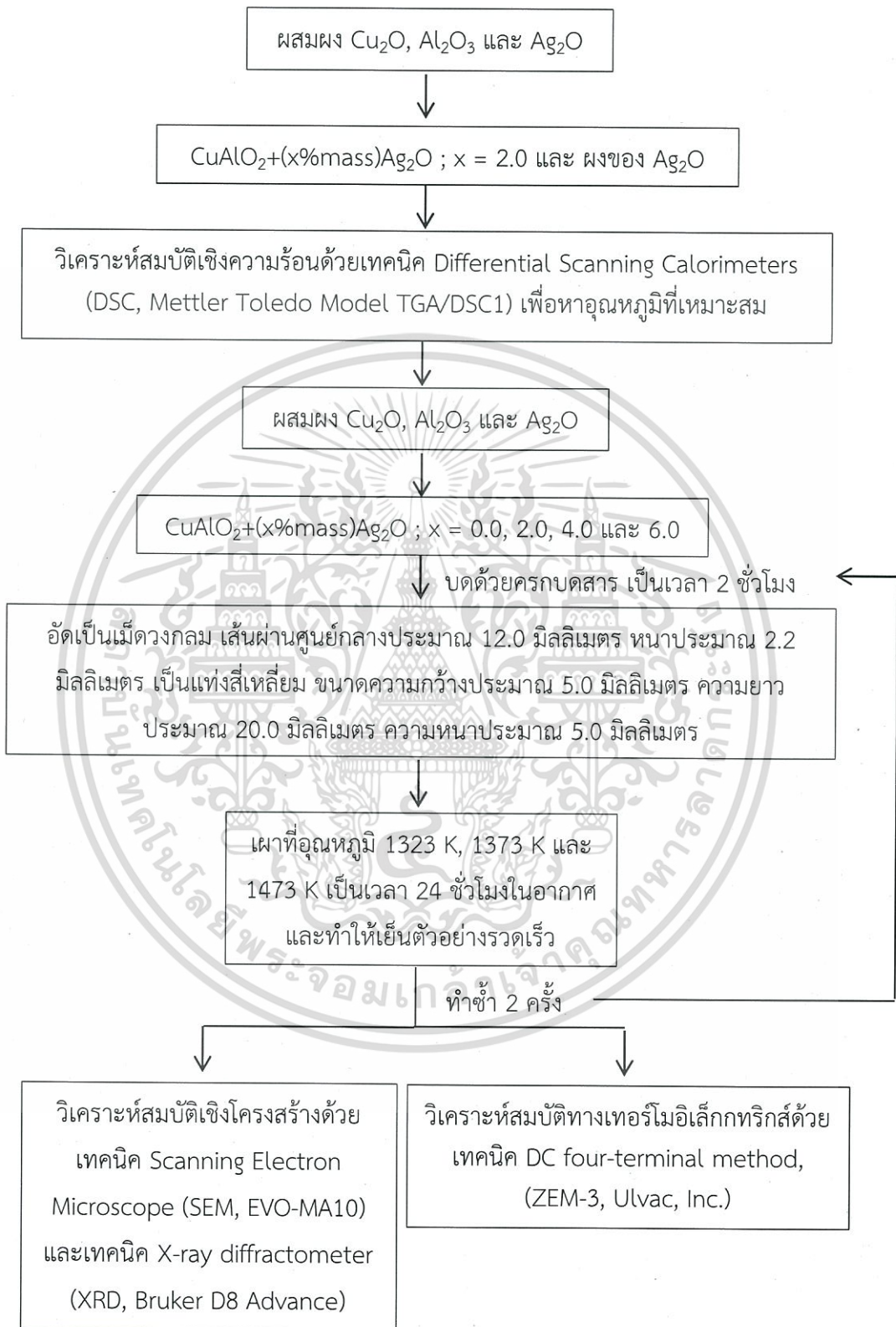
รูปที่ 3.12 จอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง

หากต้องการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ให้กดปุ่ม Up Button หรือ Down Button จนกระทั่งอุณหภูมิที่ต้องการแสดงบนจอแสดงผลจึงหยุดกด ในตอนนี้จะเริ่มให้ความร้อนแก่เตาเผา หากอุณหภูมิที่ตั้งใหม่สูงกว่าอุณหภูมิห้องในปัจจุบัน อุณหภูมิของเตาเผาจะถูกวัดโดยเทอร์โมคัปเปิลที่ตั้งแสดงในรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน

3.2 วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง



รูปที่ 3.14 แผนผังการเตรียมสารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์สารตัวอย่างจะใช้วิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Classical solid state reaction) ซึ่งเป็นกระบวนการที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายเนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก และปลอดภัย โดยมีวิธีการดังนี้

1. ผงของสารเคมีตั้งต้น Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O ถูกชั่งตามอัตราส่วนที่ต้องการคือ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 2.0$ แล้วนำมาบดผสมกันโดยใช้ครกบดสาร (Alumina mortar) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่าง

อัตราส่วน	ปริมาณสารตั้งต้น (กรัม)		
	Cu_2O	Al_2O_3	Ag_2O
$\text{CuAlO}_2 + (0\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	1.5000	1.0687	-
$\text{CuAlO}_2 + (2\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	1.5000	1.0905	0.0495
$\text{CuAlO}_2 + (4\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	1.5000	1.1130	0.1012
$\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	1.5000	1.1369	0.1550

2. ผงสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 2.0$ และสารประกอบ Ag_2O ถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1) เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาสารตัวอย่าง โดยกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียส/นาที

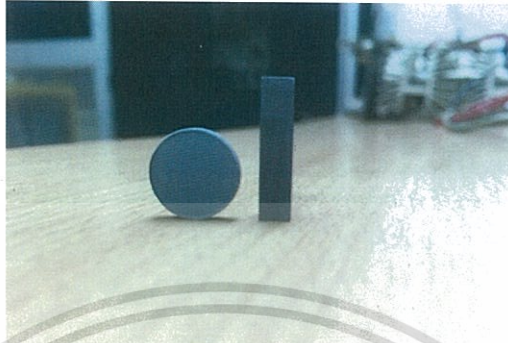


รูปที่ 3.15 เครื่อง Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1)

3. ผงของสารเคมีตั้งต้น Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O ถูกชั่งตามอัตราส่วนที่ต้องการคือ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 แล้วนำมาบดผสมกันโดยใช้ครกบดสาร (Alumina mortar) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำผลการทดสอบ DSC มาวิเคราะห์เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. สารตัวอย่างถูกนำไปอัดเป็นเม็ดวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 12.0 มิลลิเมตร ความหนาประมาณ 2.2 มิลลิเมตร และแท่งสี่เหลี่ยมขนาดความกว้างประมาณ 5.0 มิลลิเมตร ความยาวประมาณ 20.0 มิลลิเมตร ความหนาประมาณ 5.0 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัด ไฮโดรลิก โดยใช้แรงอัด 1000 ตัน



รูปที่ 3.16 สารตัวอย่างแบบวงกลม และแบบแท่ง

5. นำสารตัวอย่างที่อัดได้ไปเผาในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1323 K, 1373 K และ 1473 K เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอากาศ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว

6. นำสารตัวอย่างที่ถูกเผามาบดให้ละเอียดแล้วนำไปอัดเป็นเม็ดวงกลม และแท่งสี่เหลี่ยมอีกครั้ง

7. ทำกระบวนการที่ 5-6 ซ้ำ แล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังนี้

- วัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM, EVO-MA10) ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินการดังนี้

1. ทำการติดสารตัวอย่างลงบนสตัปโดย 1 สตัปจะใส่สารตัวอย่างได้ 8 ตัว

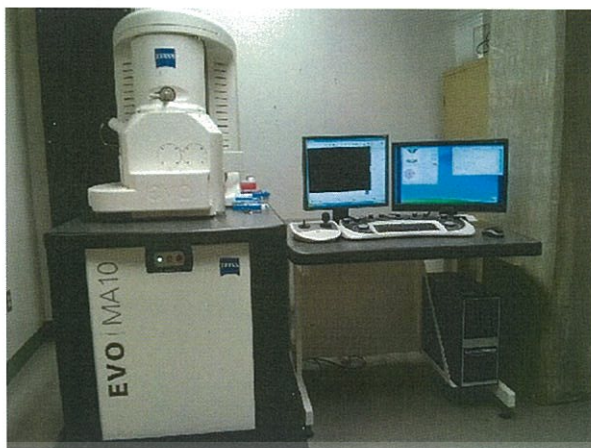


รูปที่ 3.17 สตัปสำหรับใส่สารตัวอย่าง

2. นำสตัปที่ติดสารตัวอย่าง ไปวางที่ตำแหน่งสารตัวอย่างในห้องใส่สารตัวอย่าง

3. ทำระบบในห้องใส่สารตัวอย่างให้เป็นระบบสุญญากาศ เมื่อห้องใส่สารเป็นระบบสุญญากาศจะเริ่มทำการยิงอิเล็กตรอนไปที่ผิวของสารตัวอย่างบริเวณที่ต้องการ แล้วทำการเลือกโหมดที่ต้องการวัด เช่น backscattered electrons,

secondary electrons, EDS เป็นต้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.18 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM, EVO-MA10)

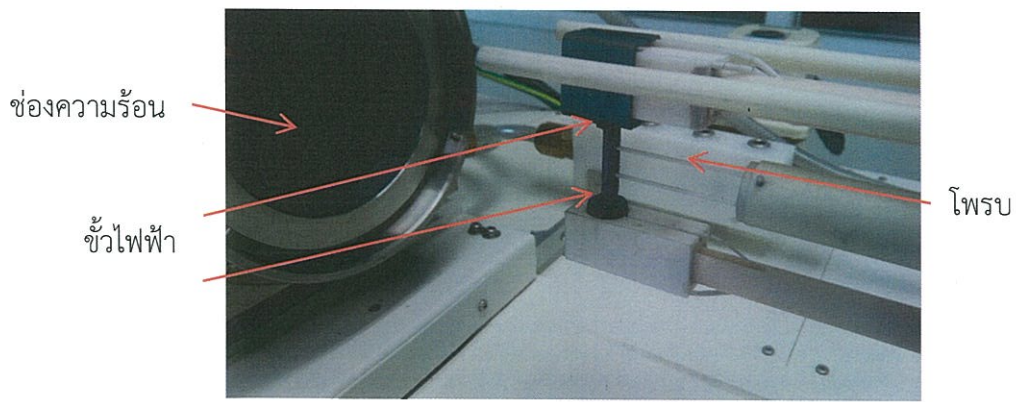
และเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance) โดยวัดจากมุม $2\theta = 20-80$ องศา เพิ่มขึ้นทีละ 0.02 องศาต่อ 1 วินาที



รูปที่ 3.19 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance)

- วัดค่าความหนาแน่นด้วยเทคนิคอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle, ASTM C373-88)
- วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, (ZEM-3, Ulvac, Inc.) ควบคุมอุณหภูมิได้จากอุณหภูมิห้องถึง 873 K ซึ่งมีขั้นตอนการดำเนินการดังนี้
 1. นำสารตัวอย่างแบบแท่งสารไปวางตรงขั้วไฟฟ้า แล้วเลื่อนโพรบให้ชิดกับสารตัวอย่างพอดี ดังแสดงในรูปที่ 3.20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.20 แสดงการติดตั้งสารตัวอย่าง

3. เลื่อนห้องความร้อนให้ปิดครอบสารตัวอย่าง แล้วล็อกให้แน่นเปิดปั๊มแก๊สฮีเลียมเข้าไปในห้องความร้อน



รูปที่ 3.21 ห้องความร้อน

4. เปิดโปรแกรม ZEM-3 ตั้งค่าพารามิเตอร์ของสารตัวอย่าง และตรวจสอบสถานะของการเขียนกราฟ V-I (ทดสอบการตั้งกระแส) และเริ่มทำการดำเนินการ



รูปที่ 3.22 เครื่อง ZEM-3, Ulvac, Inc.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในบทที่ 4 เป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลของการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 โดยเผาที่อุณหภูมิ 1323 K , 1373 K และ 1473 K ในบรรยากาศ โดยมีหัวข้อในการนำเสนอ ดังนี้

4.1 สมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties)

4.1.1 Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1)

4.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

4.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD, Bruker D8 Advance)

4.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, EVO-MA10)

4.2.3 ปฏิกิริยาการเผาผนึกแบบมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering)

4.2.4 หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle, ASTM C373-88)

4.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties)

4.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง (Seebeck coefficient at high temperature)

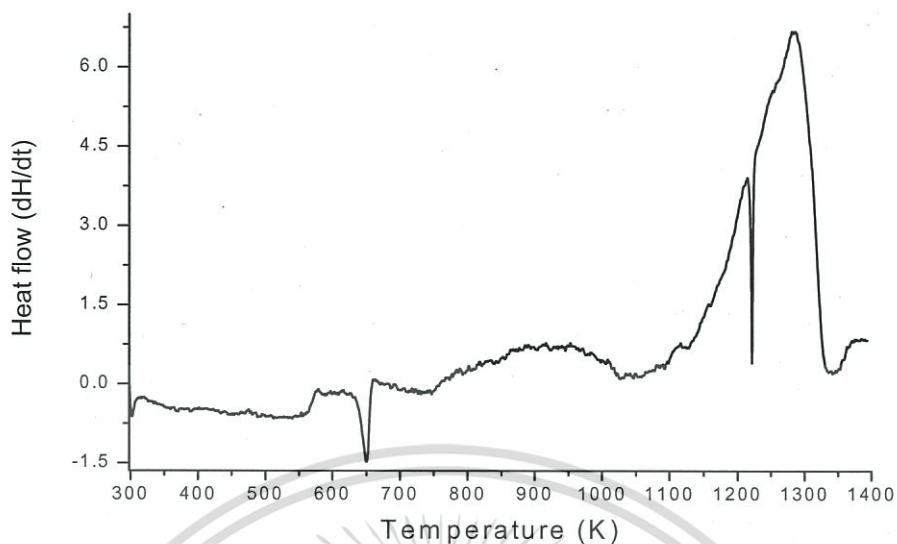
4.3.2 สภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง (Electrical conductivity at high temperature)

4.3.3 แฟคเตอร์กำลังไฟฟ้า (Power factor)

โดยหัวข้อทั้งหมดสามารถแสดงรายละเอียดได้ดังต่อไปนี้

4.1 สมบัติเชิงความร้อน (Thermal properties)

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 สามารถตรวจสอบอุณหภูมิที่เหมาะสม และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ โดยการนำผงของ Ag_2O และผงของ Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O 2% ด้วยการใช้เทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) ทำการทดสอบในบรรยากาศตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1523 K โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ผลการทดสอบจะถูกนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่นๆ และเป็นข้อมูลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพื่อสังเคราะห์ CuAlO_2 ต่อไป

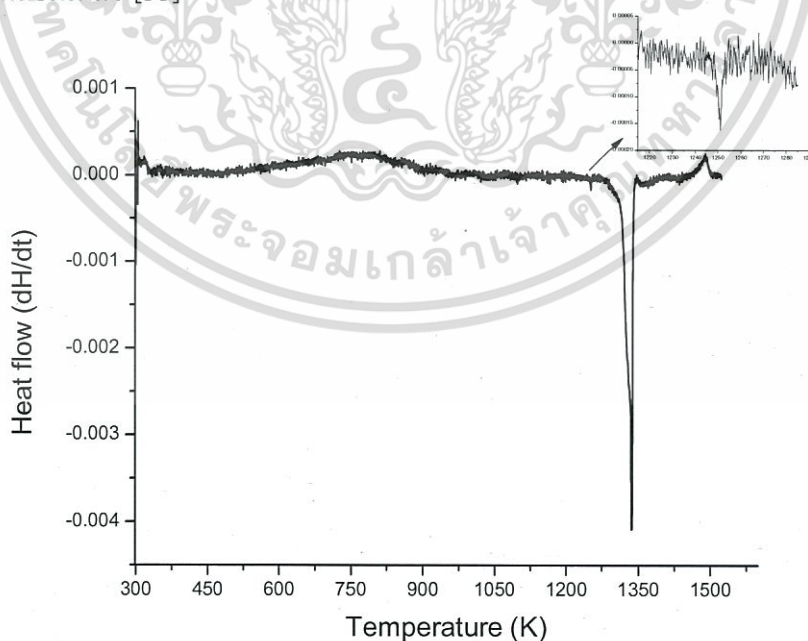


รูปที่ 4.1 กราฟ DSC ของสารประกอบ Ag_2O

รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ DSC ของสารประกอบ Ag_2O พบว่าเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 623-663 K โดยจากงานวิจัยของ R. Roy และคณะ [32] ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาที่ Ag_2O สลายตัวเป็น Ag และ O_2 ดังแสดงในสมการที่ (4.1)



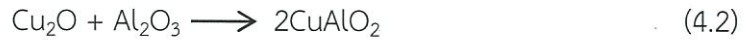
และในช่วงอุณหภูมิ 1203-1233 K จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอีกครั้ง ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว [33]



รูปที่ 4.2 กราฟ DSC ของผง Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O 2%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ DSC ของผงของ Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O 2% พบว่าเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1300-1325 K จากงานวิจัยของ K.Park และคณะ [5] พบว่า ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาที่ Cu_2O รวมตัวกับ Al_2O_3 เกิดเป็นสารตัวอย่าง CuAlO_2 ดังแสดงตามสมการที่ (4.2)



นอกจากนี้ยังเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1473-1500 K โดยในช่วงดังกล่าวไม่พบงานวิจัยใดรายงานว่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้คือปฏิกิริยาอะไร ซึ่งในงานวิจัยนี้จะสามารถระบุได้ก็ต่อเมื่อได้ทำการเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1473 K และนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

จากผลการทดสอบสมบัติเชิงความร้อนของผง Ag_2O และผงของ Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O 2% สามารถสรุปได้ว่า การสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์คือ 1323 K, 1373 K และ 1473 K

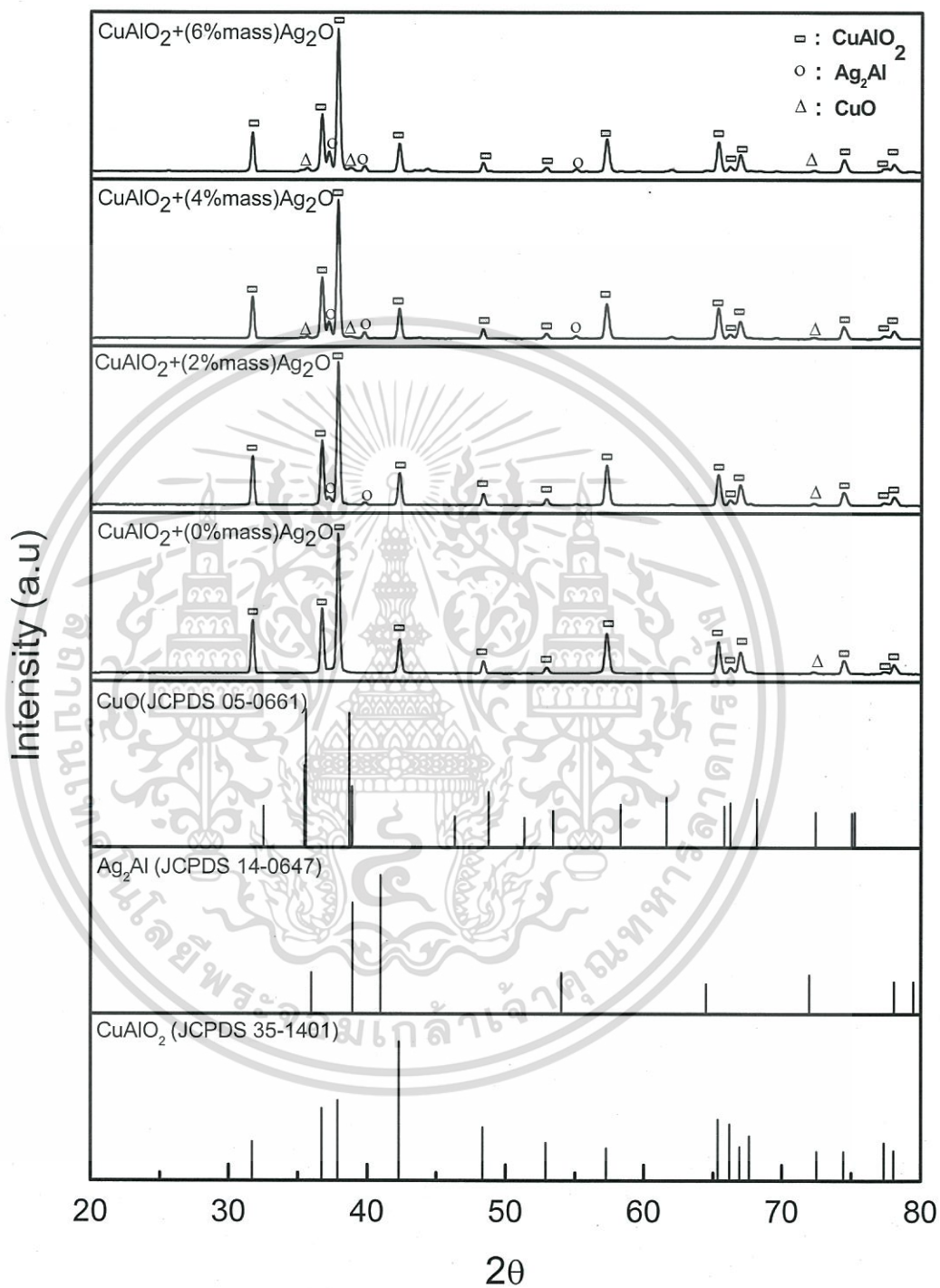
4.2 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 สามารถตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างได้จากเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) และเครื่อง Scanning electron microscope (SEM) มีผลดังต่อไปนี้

4.2.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)

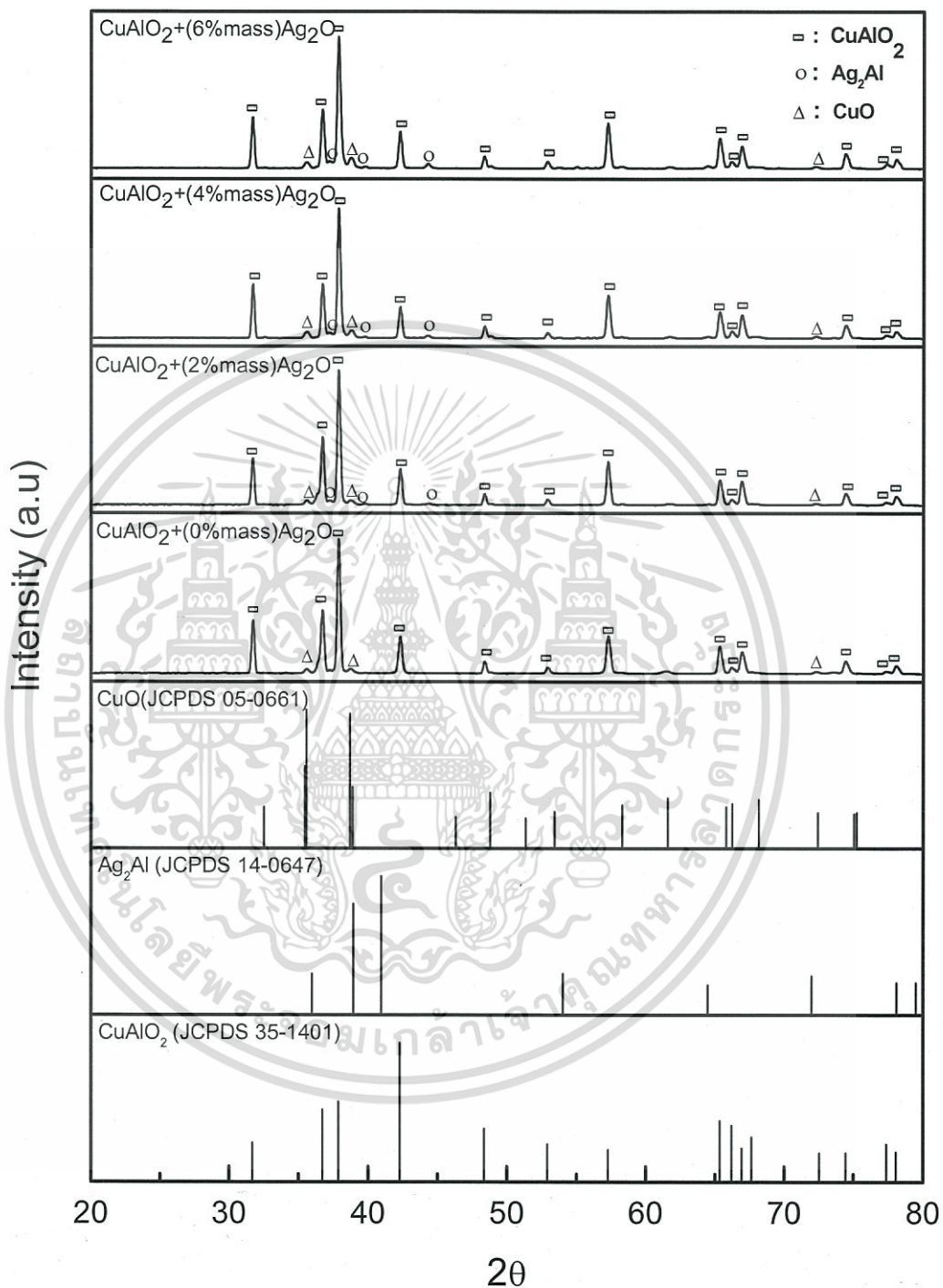
จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จากผลการตรวจสอบที่มุม $2\theta = 20-80$ องศา ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เผาที่อุณหภูมิ 1323 K, 1373 K และ 1473 K ดังแสดงในรูปที่ 4.3, 4.4 และ 4.5 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.3 และ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เผาที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K ตามลำดับ เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานพบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ และพบโครงสร้างของ CuO เล็กน้อย นอกจากนี้ยังพบโครงสร้างของ Ag_2Al โดยพบที่ทุกอัตราส่วนการเติม Ag_2O และพบมากขึ้นเมื่อเติม Ag_2O ที่ 6.0%



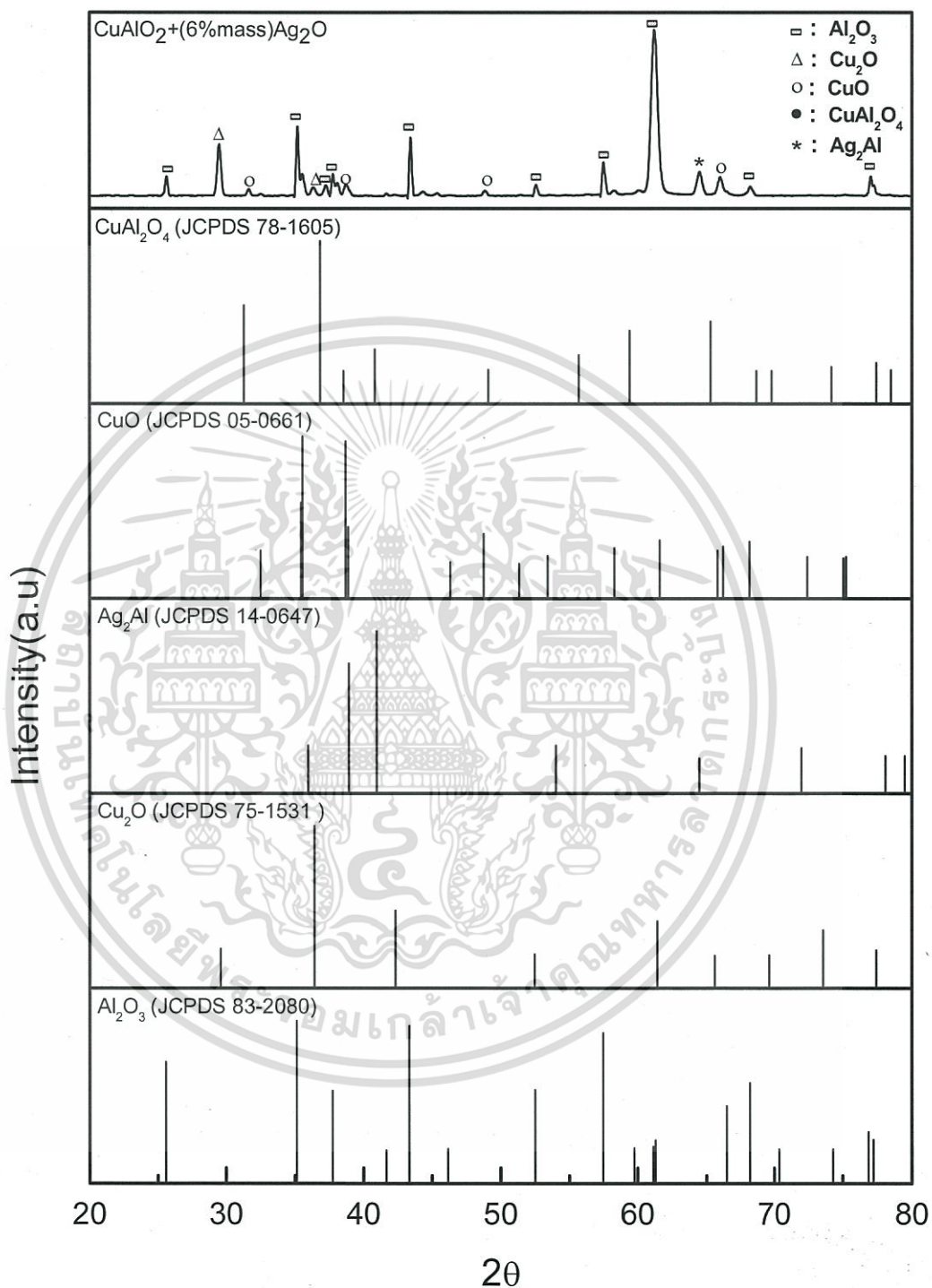
รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 ที่อุณหภูมิ 1323 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เผาที่อุณหภูมิ 1373 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



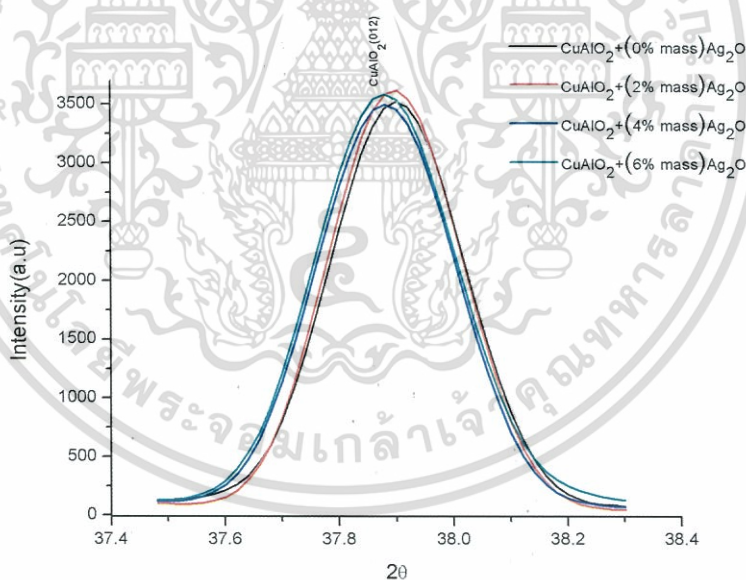
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{ mass}) \text{Ag}_2\text{O}$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

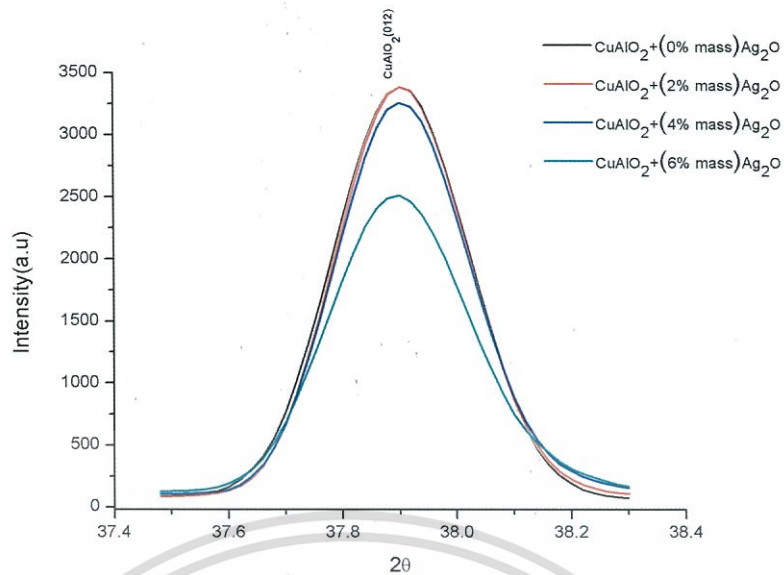
รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$ เคาที่อุณหภูมิ 1473 K เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานพบว่า โครงสร้างส่วนใหญ่เป็นโครงสร้างของ Al_2O_3 , Cu_2O และ Ag_2Al ซึ่งจากผลของ XRD สามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์เมื่อมีการเติม Ag_2O คือ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 1473 K และเมื่อสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิ 1473 K จะไม่เกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ แต่เกิดการสลายตัวเป็นโครงสร้างของสารตั้งต้น ซึ่งแตกต่างกับงานวิจัยอื่นๆ ที่เติมสารเจือต่างชนิดกัน [6-8] เช่น Fe_2O_3 , MgO , ZnO และ CaCO_3 ที่มีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือ 1473 K ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงชนิดของสารเจือ และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ของงานวิจัยนี้ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัย	สารที่เจือ	อุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ (K)
K.Parkและคณะ [6]	Fe_2O_3	1473
K.Parkและคณะ [7]	MgO	1473
T. Kurotoriและคณะ[8]	ZnO , CaCO_3	1473
งานวิจัยนี้	Ag_2O	ต่ำกว่า 1473



รูปที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม $2\theta = 37.90$ ระบาย (012) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เคาที่อุณหภูมิ 1323 K



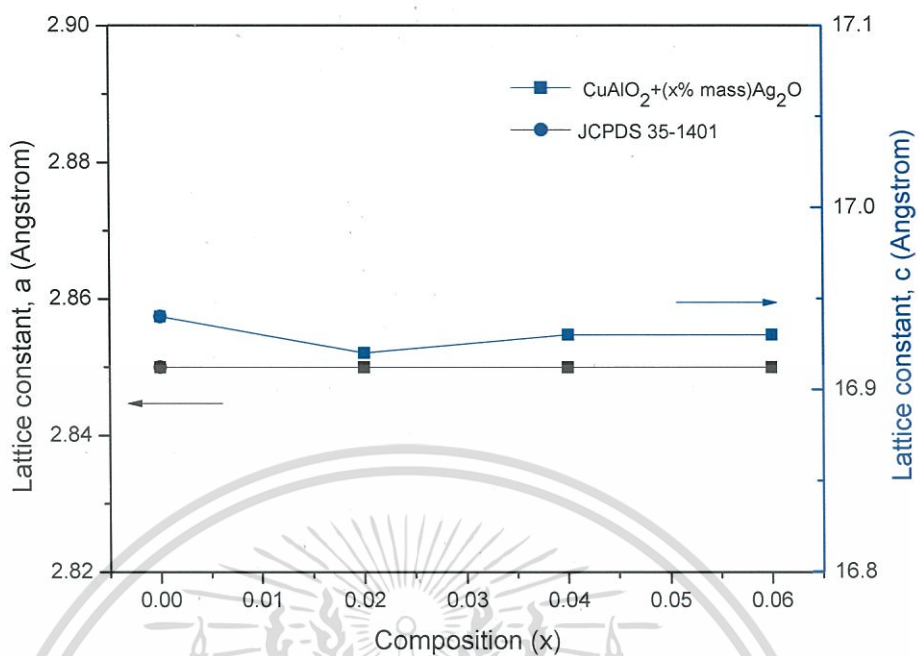
รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุม $2\theta = 37.90$ ระบุ (012) เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1373 K

จากการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuAlO_2 โดยการเติม Ag_2O ซึ่งอะตอมของ Ag^{2+} มีรัศมีไอออนิก 0.79 \AA [34] และอะตอมของ Cu^{2+} มีรัศมีไอออนิก 0.59 \AA [34] โดยทั่วไปถ้าอะตอมของ Ag เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Cu มุมเลี้ยวเบนจะเลื่อนไปทางด้านมุม 2θ ที่น้อยลง และค่าคงที่โครงผลึกจะใหญ่ขึ้น แต่จากรูปที่ 4.6 และ 4.7 พบว่า มุมเลี้ยวเบนไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปทางด้านมุม 2θ ที่น้อยลง และจากรูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงกราฟค่าคงที่โครงผลึกของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K ตามลำดับ เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35-1401 โดยแกนนอนคือ ปริมาณการเติม Ag_2O และแกนตั้ง (ด้านซ้าย) คือค่าคงที่โครงผลึกแกน a (\AA), แกนตั้ง (ด้านขวา) คือค่าคงที่โครงผลึกแกน c (\AA) จากกราฟพบว่า ค่าคงที่โครงผลึกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยของ K. Park และคณะ [6] เมื่อเติม Fe_2O_3 เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ Al มุมเลี้ยวเบนจะมีการเลื่อนไปทางด้านมุม 2θ ที่น้อยลง และค่าคงที่โครงผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น จากผลข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า อะตอมของ Ag อาจจะไม่ได้ออกไปแทนตำแหน่งอะตอมของ Cu

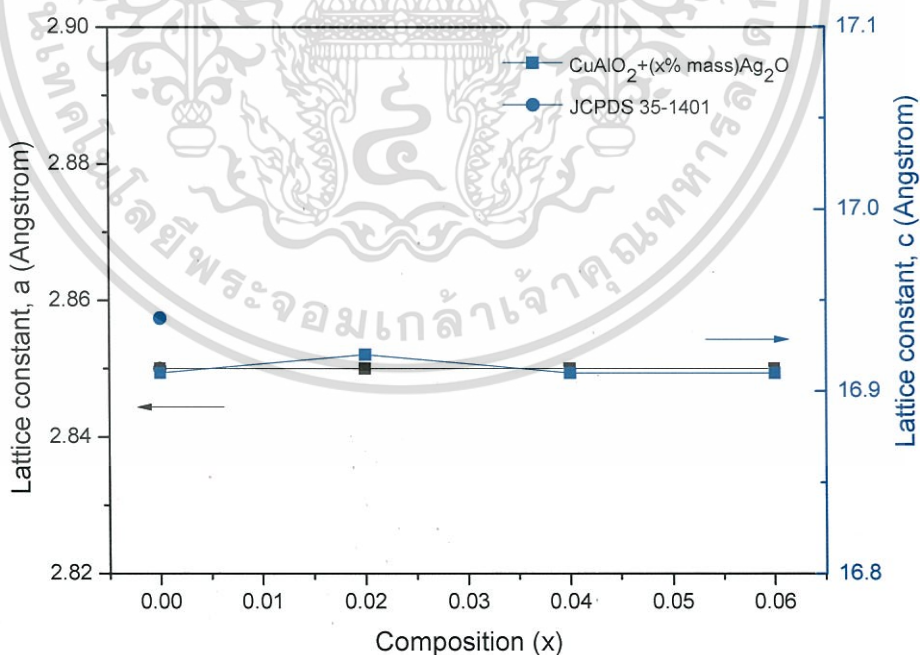
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่โครงผลึกของสารตัวอย่าง

สารตัวอย่าง	1323 K		1373 K	
	a (\AA)	c (\AA)	a (\AA)	c (\AA)
$\text{CuAlO}_2+(0\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	2.85	16.94	2.85	16.91
$\text{CuAlO}_2+(2\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	2.85	16.92	2.85	16.92
$\text{CuAlO}_2+(4\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	2.85	16.93	2.85	16.91
$\text{CuAlO}_2+(6\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	2.85	16.93	2.85	16.91

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนือที่อุณหภูมิ 1323 K เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35-1401

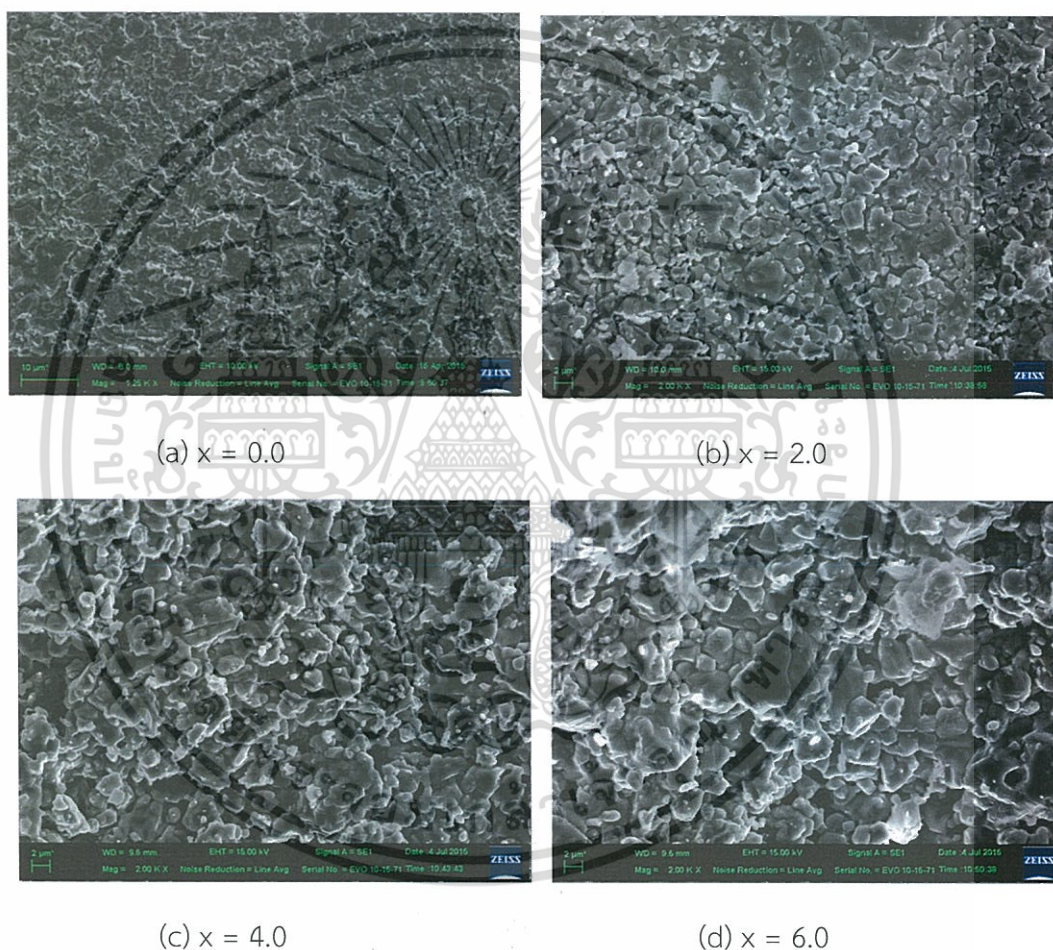


รูปที่ 4.9 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนือที่อุณหภูมิ 1373 K เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35-1401

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

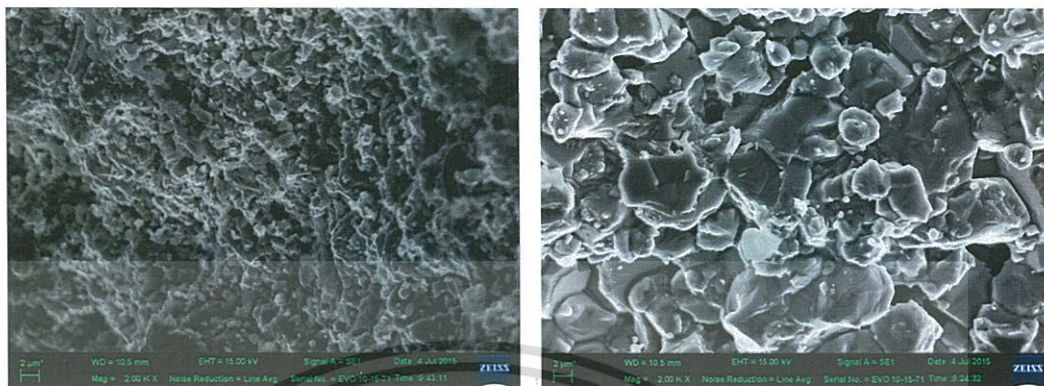
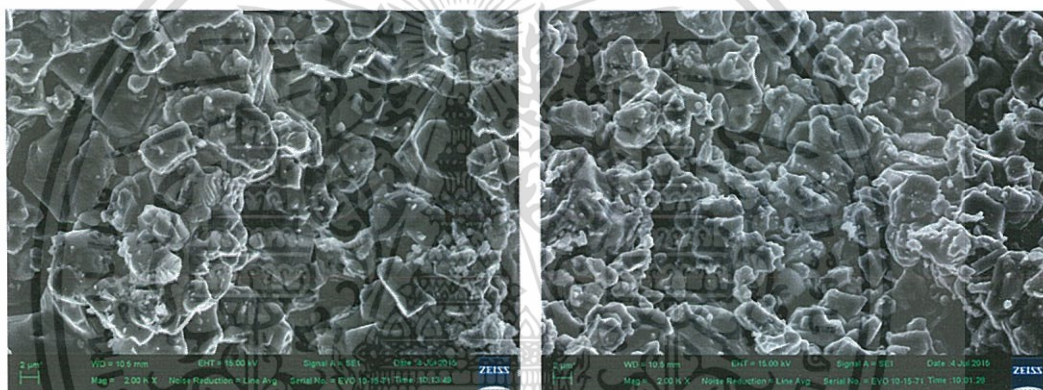
รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$ เเผที่อุณหภูมิ 1323 K จากรูปที่ 4.10(a) พบว่า สารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O จะมีขนาดเกรนเล็กกว่า $2 \mu\text{m}$ และเมื่อเติม Ag_2O เข้าไปจะทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.10(b) 4.10(c) และ 4.10(d) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ K. Park และคณะ [6,7] ที่มีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง CuAlO_2 โดยการเติม Fe_2O_3 และ MgO สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็ง และวิธี Tape casting ตามลำดับ และนำไปเผที่อุณหภูมิ 1473 K พบว่า เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อปริมาณการเติมสารเจือเพิ่มมากขึ้น



รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$ เเผที่อุณหภูมิ 1323 K

รูปที่ 4.11 แสดงภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$ เเผที่อุณหภูมิ 1373 K ซึ่งแสดงผลเช่นเดียวกับสารตัวอย่างที่เผที่อุณหภูมิ 1323 K และเมื่อนำมาเปรียบเทียบกับสารตัวอย่างที่เผที่อุณหภูมิ 1323 K พบว่า สารตัวอย่างที่เผที่อุณหภูมิ 1373 K มีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่เผที่อุณหภูมิ 1323 K ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ [5] ที่ทำการเอกซเรย์เป็นเอกซเรย์ที่ส่งมอบไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

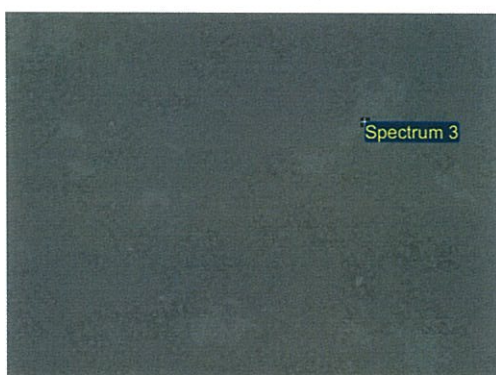
สังเคราะห์สารตัวอย่าง CuAlO_2 โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างกันคือ 1433 K และ 1473 K พบว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะมีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1433 K

(a) $x = 0.0$ (b) $x = 2.0$ (c) $x = 4.0$ (d) $x = 6.0$

รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ในโหมด secondary electron ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$ เผาที่อุณหภูมิ 1373 K

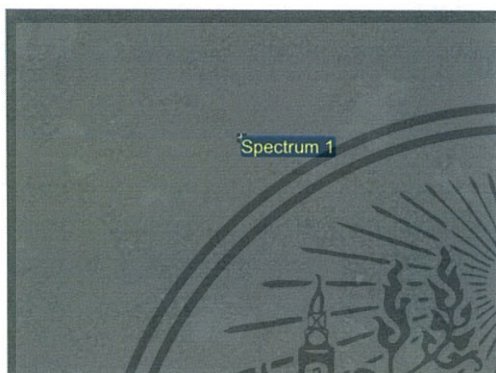
รูปที่ 4.12 แสดงแสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ CuAlO_2 จากภาพพบว่า บริเวณส่วนใหญ่เป็นสี่เหลี่ยม และมีสีขาวกระจายอยู่ทั่วไปจากการวิเคราะห์ด้วย Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS) พบว่า สารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O บริเวณสีขาวจะพบอะตอมของธาตุ Cu และ O ซึ่งมีอัตราส่วนของ Cu : O เท่ากับ 0.95 : 1.00 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ CuO และ บริเวณสีเทาจะพบอะตอมของธาตุ Cu, Al และ O ซึ่งมีอัตราส่วนของ Cu : Al : O เท่ากับ 0.96 : 0.81 : 2.00 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ CuAlO_2 และในรูปที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (2\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ พบว่า บริเวณสีขาวจะพบอะตอมของธาตุ Cu, O, Ag และ Al โดยที่มีอัตราส่วนของ Cu : O เท่ากับ 0.88 : 1.00 และ Ag : Al เท่ากับ 2.01 : 1.00 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ CuO และ Ag_2Al ตามลำดับ และบริเวณสีเทามีอัตราส่วนของ Cu : Al : O เท่ากับ 0.98 : 0.83 : 2.00 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ CuAlO_2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	อัตราส่วน Cu : O
Cu	48.72	0.95 : 1.00
O	51.28	



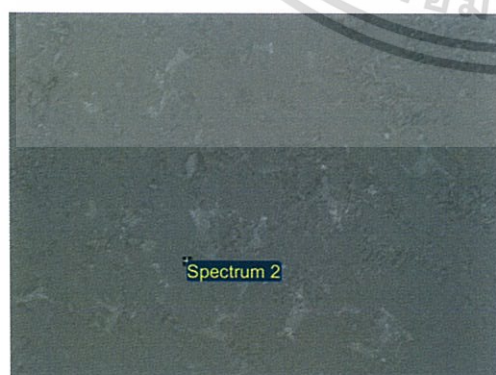
(b)

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	อัตราส่วน Cu : Al : O
Cu	25.41	0.96 : 0.81 : 2.00
Al	21.43	
O	53.16	

รูปที่ 4.12 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ CuAlO_2 

(a)

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	อัตราส่วน
Cu	40.61	Cu : O 0.88 : 1.00
O	46.02	
Ag	8.94	Ag : Al 2.01 : 1.00
Al	4.43	



(b)

ธาตุ	เปอร์เซ็นต์อะตอม (%)	อัตราส่วน Cu : Al : O
Cu	25.41	0.98 : 0.83 : 2.00
Al	21.43	
O	53.16	

รูปที่ 4.13 แสดงเปอร์เซ็นต์อะตอมของธาตุในสารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (2\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพ SEM และ EDS สามารถสรุปได้ว่า สารตัวอย่างที่มีการเติม Ag_2O จะทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยอะตอมของ Ag ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Cu แต่อะตอมของ Ag จะรวมตัวกับอะตอมของ Al เกิดเป็นโครงสร้าง Ag_2Al และละลายในโครงสร้างของ CuO ดังแสดงในรูปที่ 4.13(a) จากผลข้างต้นจะสอดคล้องกับผลของ XRD ในรูปที่ 4.3 และ 4.4 คือ เมื่อมีการเติม Ag_2O ที่ปริมาณต่างๆ จะพบโครงสร้างของทั้ง CuO และ Ag_2O ซึ่งแตกต่างกับงานวิจัยของ Shun-ichi Yanagiya และคณะ [35] ที่มีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง CuAlO_2 โดยการเติม Ag_2O และเผาที่อุณหภูมิ 1373 K ซึ่งจะพบเพียงโครงสร้างของ CuO และ CuAlO_2 เท่านั้น

4.2.3 หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle)

การวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่างโดยหลักการของอาร์คิมิดีสพบว่า ความหนาแน่นของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติม Ag_2O เพิ่มขึ้น และสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K จะมีความหนาแน่นมากกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1323 K ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ [5] ที่ทำการสังเคราะห์สารตัวอย่าง CuAlO_2 โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างกันคือ 1433 K และ 1473 K พบว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 จะมีความหนาแน่นมากกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1433 K คือ 3.81 g/cm^3 และ 3.74 g/cm^3 ตามลำดับ จากผลข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สารตัวอย่างมากขึ้น ความหนาแน่นของสารตัวอย่างจะมากขึ้นด้วย

ตารางที่ 4.3 ตารางเปรียบเทียบความหนาแน่นของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเติม Ag_2O

สารตัวอย่าง	ความหนาแน่น (g/cm^3)	
	1323 K	1373 K
$\text{CuAlO}_2 + (0\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	3.68	4.17
$\text{CuAlO}_2 + (2\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	3.85	4.44
$\text{CuAlO}_2 + (4\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	4.03	4.40
$\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	4.10	4.50

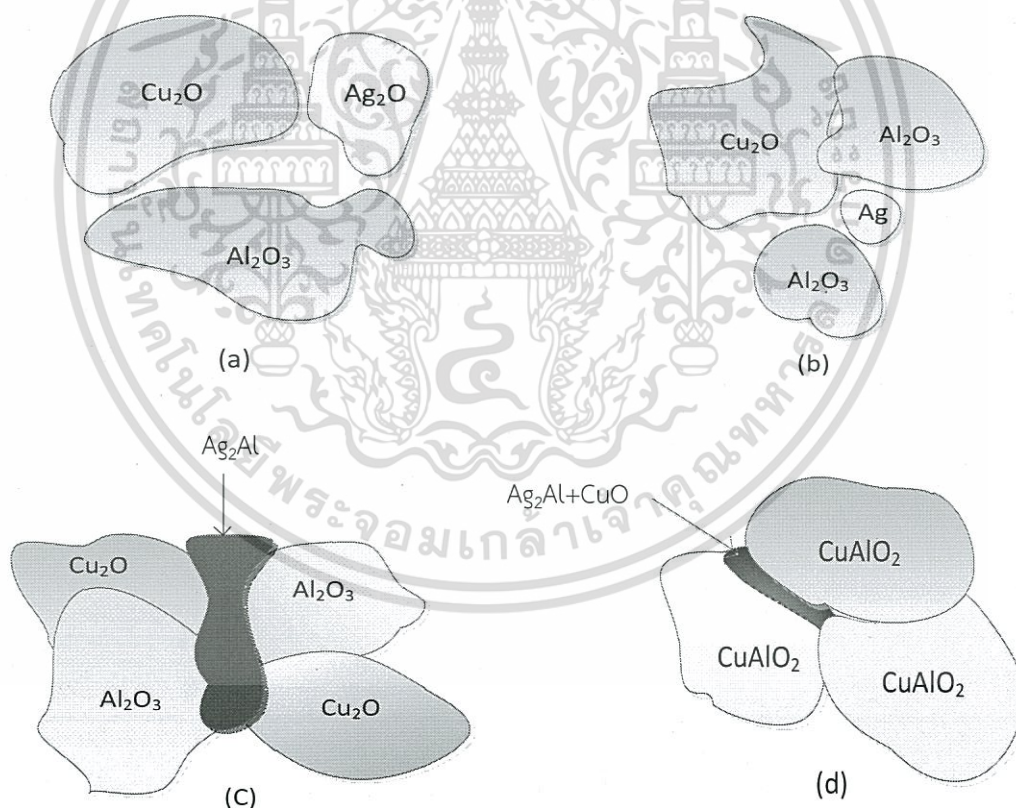
* ความหนาแน่นของ CuAlO_2 คือ 5.09 g/cm^3 [36]

จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างสามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมที่จะสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 คือ อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 1473 K และการเติม Ag_2O ปริมาณ 2.0%, 4.0% และ 6.0% พบว่าเกิดโครงสร้างของ CuAlO_2 , Ag_2Al และ CuO โดยที่อะตอมของ Ag ไม่ได้เข้าไปแทนในตำแหน่งอะตอมของ Cu แต่อะตอมของ Ag จะเกิดการรวมตัวกับอะตอมของ Al เกิดเป็นโครงสร้างของ Ag_2Al และละลายอยู่ในโครงสร้างของ CuO ซึ่งสารตัวอย่างที่ได้จะมีขนาดเกรนใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O และสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K จะมีขนาดเกรนที่ใหญ่ และมีความความหนาแน่นมากกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่

อุณหภูมิ 1323 K ซึ่งสาเหตุที่ทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นโดยที่อะตอมของ Ag ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Cu นั้นสามารถอธิบายได้โดยใช้ปรากฏการณ์ Liquid phase sintering

4.2.4 ปรากฏการณ์การเผาผลิกลักษณะมีเฟสของเหลว (Liquid phase sintering)

ปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering เป็นวิธีที่มีการเติมสารบางชนิดเข้าไปในสารตัวอย่าง และเมื่อให้ความร้อนถึงจุดที่สารที่เติมเข้าไปเกิดการหลอมเหลว ของเหลวที่เกิดขึ้นจะดึงให้สารตัวอย่างที่ต้องการสังเคราะห์เข้าใกล้กันทำให้เกิดเกรนขนาดใหญ่ขึ้นความหนาแน่นมากขึ้น และรูพรุนน้อยลง [16] รูปที่ 4.14 แสดงแบบจำลองของการเกิดปรากฏการณ์เผาผลิกลักษณะมีเฟสของเหลวของสารประกอบ CuAlO_2 เมื่อเติม Ag_2O โดยรูปที่ 4.14(a) เป็นการผสมผงของสาร Cu_2O , Al_2O_3 และสารที่เติมเข้าไปคือ Ag_2O รูปที่ 4.14(b) ที่ช่วงอุณหภูมิ 623-633 K จะเกิดปฏิกิริยา $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$ และในช่วงอุณหภูมิ 1203-1233 K จะเป็นช่วงที่ Ag เกิดการหลอมเหลว และจับตัวเป็น Ag_2Al จะเกิดการหลอมเหลวดังแสดงในรูปที่ 4.14(c) ซึ่งของเหลวที่เกิดขึ้นจะดึงให้ชิ้นงานใกล้กันทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง และเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นความหนาแน่นมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.14(d)



รูปที่ 4.14 แบบจำลองแสดงการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 2.0, 4.0$ และ 6.0 แต่ละช่วงอุณหภูมิ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) ช่วงอุณหภูมิ 623-633 K, (c) ช่วงอุณหภูมิ 1203-1233 K และ (d) ช่วงอุณหภูมิ 1273-1355 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 สมบัติเชิงไฟฟ้า (Electrical properties)

4.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง (Seebeck coefficient at high temperature)

รูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300 K ถึง 873 K เฝ้าที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K ตามลำดับ พบว่าทุกปริมาณการเติม และทุกช่วงอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงค่าเป็นบวก ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดพีโดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นโฮลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการที่ (2.39)

$$S \approx \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{d \ln \mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.39)$$

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

N คือ ความหนาแน่นของพาหะ

c_e คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

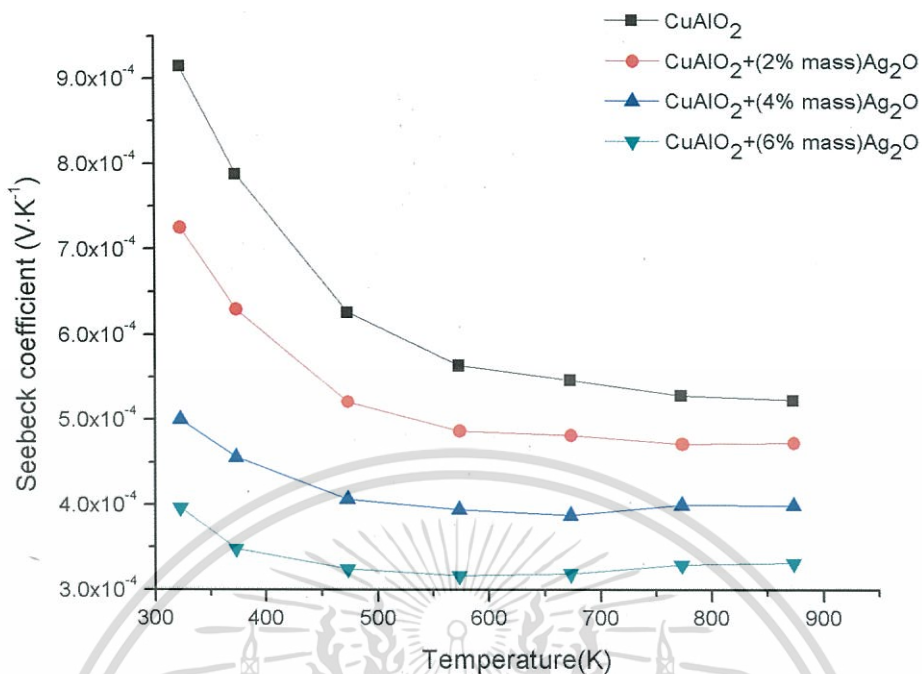
$N(E)$ คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

จากสมการ (2.39) แสดงให้เห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับความหนาแน่นของพาหะ (เทอมที่ 1) และแปรผันตรงกับอุณหภูมิ (เทอมที่ 2) ในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณาอิทธิพลความหนาแน่นของพาหะมีผลโดดเด่นกว่าอิทธิพลของอุณหภูมิ ทำให้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง เนื่องจากความหนาแน่นของพาหะมากขึ้น และในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [6-8] ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเช่นเดียวกัน แต่เมื่อถึงจุดๆ หนึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งในงานวิจัยนี้คาดว่าถ้าทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูงขึ้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ จากรูปที่ 4.15 และ 4.16 ยังพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่อปริมาณของ Ag_2O เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดโครงสร้างของ Ag_2Al ที่ละลายอยู่ในโครงสร้าง CuO กระจายในโครงสร้างของ CuAlO_2 (รูปที่ 4.13) ซึ่ง Ag_2Al มีสมบัติเป็นโลหะซึ่งจะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงถึง $0.95 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [37] จึงทำให้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำเมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำ และฉนวน ดังแสดงในรูปที่ 2.8 และเมื่อเปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับสารตัวอย่างที่เฝ้าที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างที่เฝ้าที่อุณหภูมิ 1323 K มีค่าน้อยกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เฝ้าที่อุณหภูมิ 1373 K

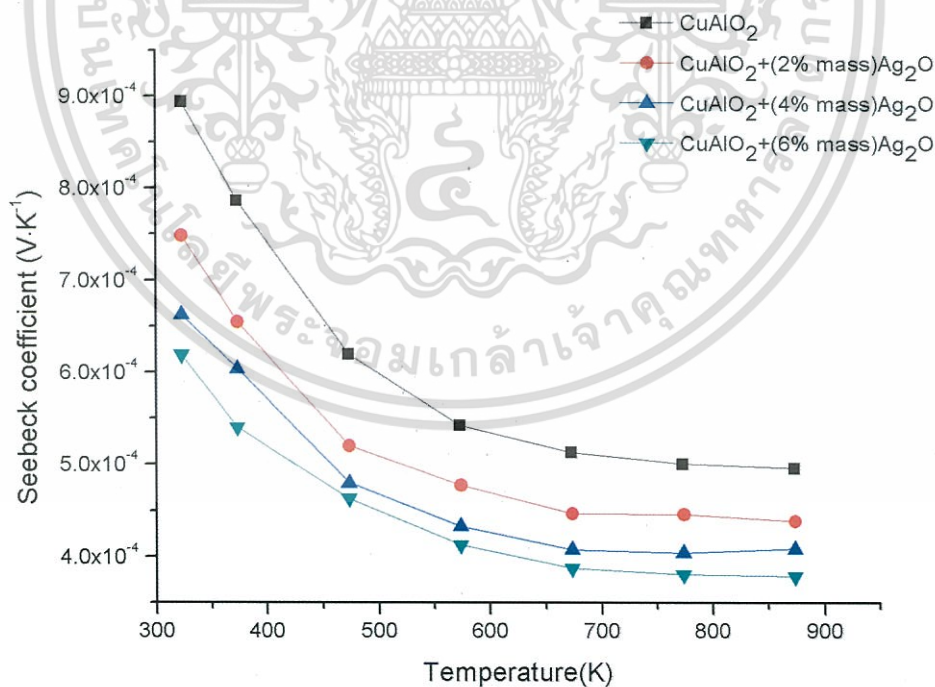
ตารางที่ 4.4 แสดงผลการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	1323 K	1373 K
		สัมประสิทธิ์ซีเบค (VK ⁻¹)	สัมประสิทธิ์ซีเบค (VK ⁻¹)
CuAlO ₂ +(0% mass)Ag ₂ O	323	9.15×10 ⁻⁴	8.94×10 ⁻⁴
	373	7.88×10 ⁻⁴	7.86×10 ⁻⁴
	473	6.26×10 ⁻⁴	6.19×10 ⁻⁴
	573	5.64×10 ⁻⁴	5.42×10 ⁻⁴
	673	5.46×10 ⁻⁴	5.13×10 ⁻⁴
	773	5.29×10 ⁻⁴	5.01×10 ⁻⁴
	873	5.23×10 ⁻⁴	4.96×10 ⁻⁴
CuAlO ₂ +(2% mass)Ag ₂ O	323	7.25×10 ⁻⁴	7.47×10 ⁻⁴
	373	6.29×10 ⁻⁴	6.54×10 ⁻⁴
	473	5.21×10 ⁻⁴	5.19×10 ⁻⁴
	573	4.86×10 ⁻⁴	4.77×10 ⁻⁴
	673	4.82×10 ⁻⁴	4.46×10 ⁻⁴
	773	4.71×10 ⁻⁴	4.46×10 ⁻⁴
	873	4.73×10 ⁻⁴	4.38×10 ⁻⁴
CuAlO ₂ +(4% mass)Ag ₂ O	323	5.00×10 ⁻⁴	6.62×10 ⁻⁴
	373	4.55×10 ⁻⁴	6.04×10 ⁻⁴
	473	4.06×10 ⁻⁴	4.80×10 ⁻⁴
	573	3.94×10 ⁻⁴	4.33×10 ⁻⁴
	673	3.87×10 ⁻⁴	4.08×10 ⁻⁴
	773	3.99×10 ⁻⁴	4.05×10 ⁻⁴
	873	3.99×10 ⁻⁴	4.09×10 ⁻⁴
CuAlO ₂ +(6% mass)Ag ₂ O	323	3.95×10 ⁻⁴	6.19×10 ⁻⁴
	373	3.47×10 ⁻⁴	5.40×10 ⁻⁴
	473	3.23×10 ⁻⁴	4.36×10 ⁻⁴
	573	3.16×10 ⁻⁴	4.13×10 ⁻⁴
	673	3.18×10 ⁻⁴	3.88×10 ⁻⁴
	773	3.28×10 ⁻⁴	3.81×10 ⁻⁴
	873	3.31×10 ⁻⁴	3.79×10 ⁻⁴

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1323 K



รูปที่ 4.16 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 ที่อุณหภูมิ 1373 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 สภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง (Electrical conductivity at high temperature)

รูปที่ 4.17 และ 4.18 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 300-873 K เหนือที่อุณหภูมิ 1323 และ 1373 ตามลำดับพบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงลักษณะของสารกึ่งตัวนำ และสภาพการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างเมื่อเติมสาร Ag_2O เข้าไปในสารประกอบ CuAlO_2 ที่ปริมาณ $x = 2.0, 4.0, 6.0$ มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกัน และสูงกว่าขณะยังไม่เติม เนื่องจากค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่น และค่าสภาพคล่องของพาหะ ดังแสดงในสมการที่ (2.6)

$$\sigma = nq\mu \quad (2.6)$$

โดยที่ n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

q คือ ประจุไฟฟ้า (C)

μ คือ สภาพคล่องของพาหะ (cm^2/Vs)

ซึ่งเมื่อมีการเติม Ag_2O จะทำให้อะตอมของ Ag รวมตัวกับอะตอมของ Al และเกิดเป็นโครงสร้าง Ag_2Al โดยที่โครงสร้าง Ag_2Al มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูงคือ $0.95 \times 10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [37] ทำให้เกิดพาหะอิสระในการนำไฟฟ้ามากขึ้น และทำให้สภาพคล่องของพาหะเพิ่มมากขึ้นเนื่องจาก ขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นทำให้พาหะอิสระในการนำไฟฟ้าเคลื่อนที่ได้ในระยะทางที่มากขึ้น และเกิดการกระเจิงที่ขอบเกรนน้อยลง [38] จึงทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงขึ้นตามปริมาณการเติม Ag_2O ที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [6-8] คือ ที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสภาพการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นด้วย และที่ปริมาณการเติม Ag_2O ที่ 6.0 เหนือที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดถึง $4.65 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และ $4.23 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ตามลำดับ

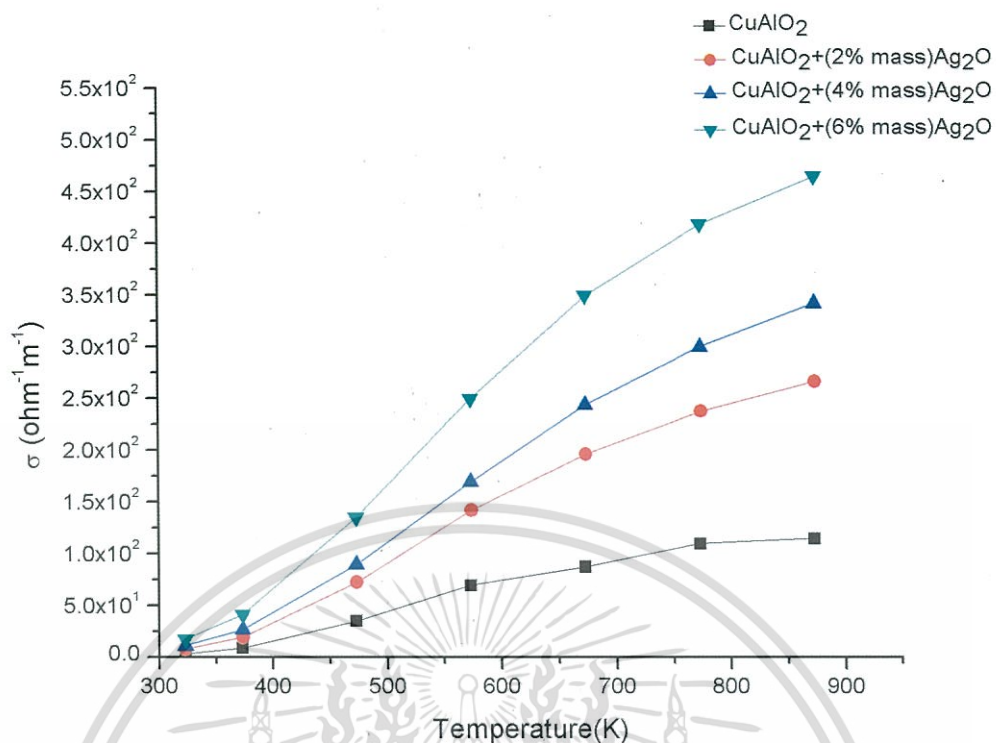
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการทดสอบค่าสภาพการนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	1323 K	1373 K
		สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
$\text{CuAlO}_2+(0\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	323	0.03	0.04
	373	0.08	0.15
	473	0.35	0.61
	573	0.69	1.28
	673	0.87	1.93
	773	1.09	2.39
	873	1.15	2.68

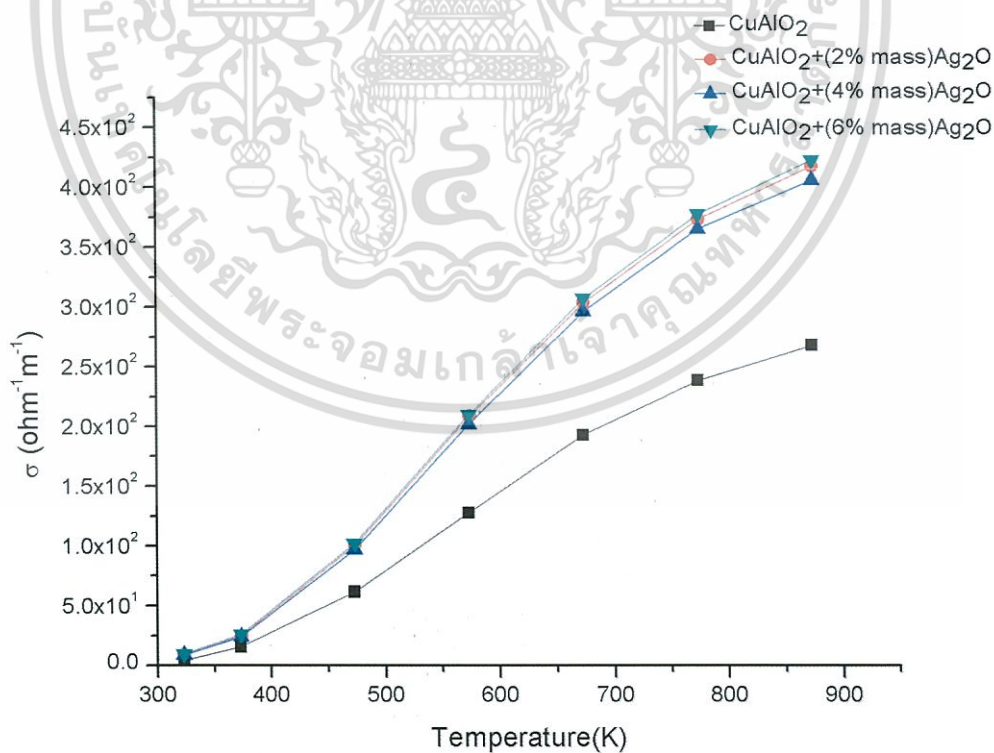
ตารางที่ 4.5 (ต่อ) แสดงผลการทดสอบค่าสภาพการนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	1323 K	1373 K
		สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
CuAlO ₂ +(2% mass)Ag ₂ O	323	0.07	0.09
	373	0.19	0.24
	473	0.72	1.00
	573	1.41	2.09
	773	2.37	3.73
	873	2.66	4.18
CuAlO ₂ +(4% mass)Ag ₂ O	323	0.10	0.08
	373	0.26	0.24
	473	0.89	0.97
	573	1.69	2.02
	673	2.43	2.96
	773	3.00	3.65
CuAlO ₂ +(6% mass)Ag ₂ O	323	0.17	0.09
	373	0.40	0.26
	473	1.35	1.02
	573	2.49	2.10
	673	3.49	3.07
	773	4.18	3.78
	873	4.65	4.23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873K ของ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1323 K



รูปที่ 4.18 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873K ของ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1373 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 แฟคเตอร์กำลังไฟฟ้า (Power factor: PF)

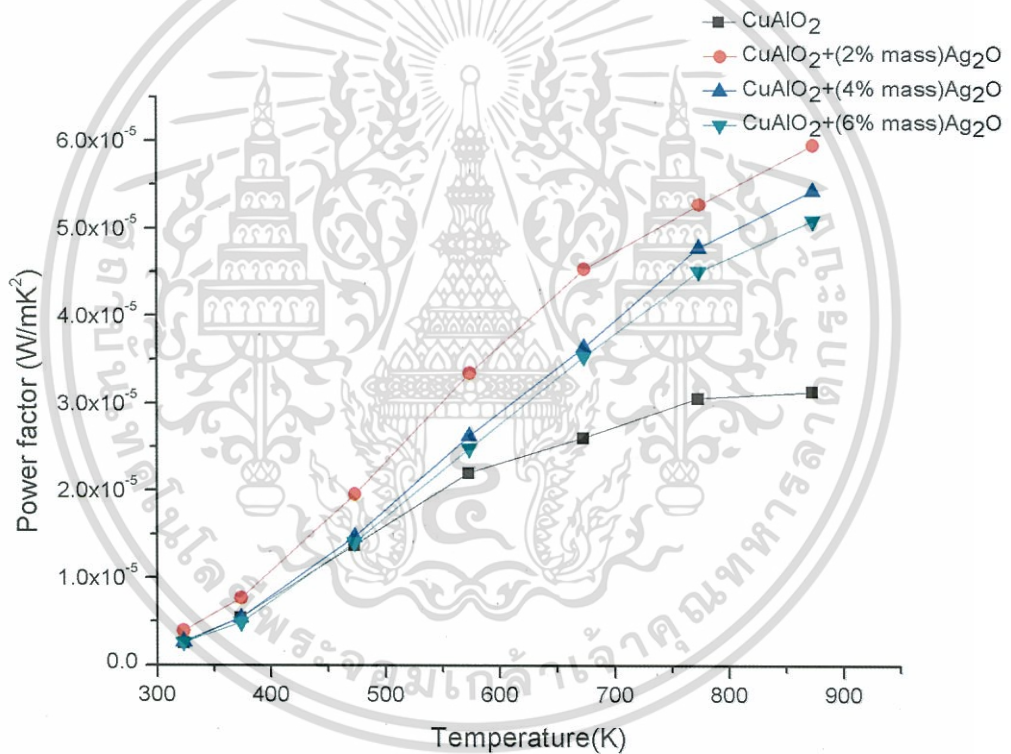
สำหรับการพิจารณาแฟคเตอร์กำลังไฟฟ้า (PF) เพื่อหาว่าสารใดมีความเหมาะสมสำหรับนำไปใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ โดยค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์นี้ คำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (s) และค่าสภาพการนำไฟฟ้า (σ) จากรูปที่ 4.19 และ 4.20 จะพบว่าค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของทุกปริมาณการเติมจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 2.0$ ของสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K พบว่า มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มากที่สุด คือ $5.96 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และ $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ตามลำดับ จากค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์จะเห็นได้ว่า สารตัวอย่างที่เหมาะสมที่จะนำไปใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือ สารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K ตารางที่ 4.6 แสดงผลการทดสอบค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	1323 K	1373 K
		เพาเวอร์แฟคเตอร์ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	เพาเวอร์แฟคเตอร์ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
$\text{CuAlO}_2 + (0\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	323	0.25×10^{-5}	0.33×10^{-5}
	373	0.54×10^{-5}	0.98×10^{-5}
	473	1.37×10^{-5}	2.36×10^{-5}
	573	2.20×10^{-5}	3.75×10^{-5}
	673	2.61×10^{-5}	5.08×10^{-5}
	773	3.06×10^{-5}	5.99×10^{-5}
	873	3.14×10^{-5}	6.59×10^{-5}
$\text{CuAlO}_2 + (2\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	323	0.39×10^{-5}	0.51×10^{-5}
	373	0.76×10^{-5}	1.05×10^{-5}
	473	1.95×10^{-5}	2.70×10^{-5}
	573	3.34×10^{-5}	4.75×10^{-5}
	673	4.54×10^{-5}	6.06×10^{-5}
	773	5.27×10^{-5}	7.42×10^{-5}
	873	5.96×10^{-5}	8.03×10^{-5}
$\text{CuAlO}_2 + (4\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	323	0.27×10^{-5}	0.39×10^{-5}
	373	0.54×10^{-5}	0.88×10^{-5}
	473	1.47×10^{-5}	2.24×10^{-5}
	573	2.62×10^{-5}	3.79×10^{-5}
	673	3.64×10^{-5}	4.93×10^{-5}
	773	4.78×10^{-5}	5.98×10^{-5}
	873	5.44×10^{-5}	6.74×10^{-5}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

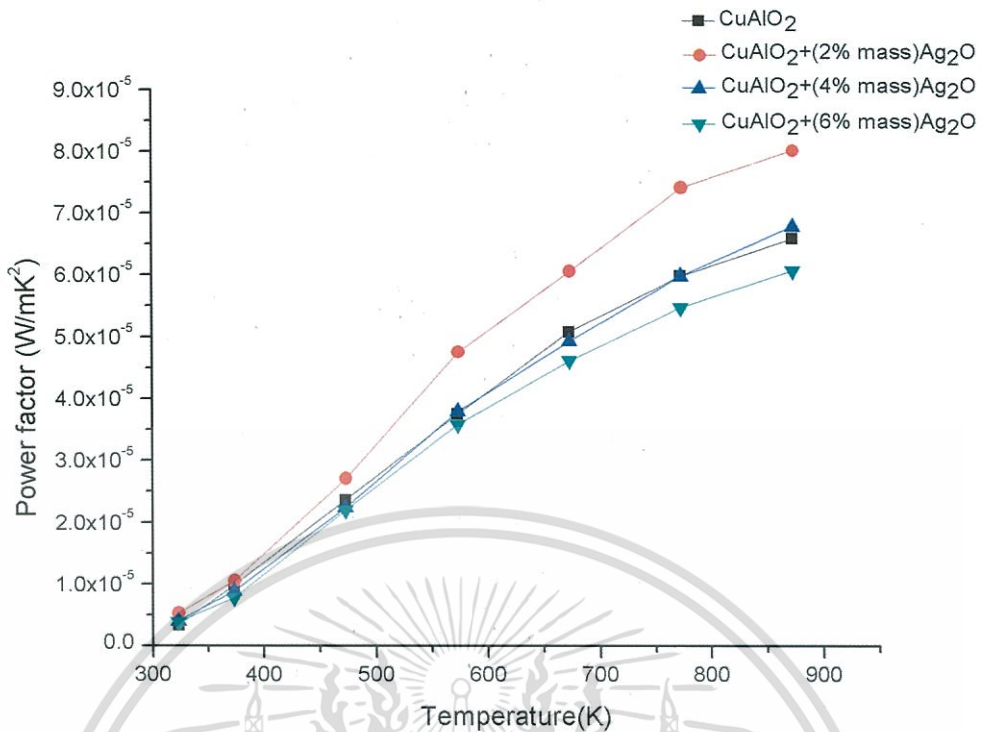
ตารางที่ 4.6 (ต่อ) แสดงผลการทดสอบค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	1323 K	1373 K
		เพาเวอร์แฟคเตอร์ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	เพาเวอร์แฟคเตอร์ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
$\text{CuAlO}_2+(6\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$	323	0.26×10^{-5}	0.37×10^{-5}
	373	0.49×10^{-5}	0.76×10^{-5}
	473	1.41×10^{-5}	2.19×10^{-5}
	573	2.48×10^{-5}	3.58×10^{-5}
	673	3.53×10^{-5}	4.61×10^{-5}
	773	4.51×10^{-5}	5.47×10^{-5}
	873	5.09×10^{-5}	6.07×10^{-5}



รูปที่ 4.19 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1323 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.20 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2+(x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เหนืออุณหภูมิ 1373 K

จากตารางที่ 4.7 พบว่างานวิจัยที่เกี่ยวข้องใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ CuAlO_2 คือ 1473 K ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุด $7.80 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ในขณะที่งานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1373 K ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุด $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ CuAlO_2 โดยการเติม Ag_2O เพื่อทำให้เกิดปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ และปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ได้

ตารางที่ 4.7 ตารางเปรียบเทียบค่าสภาพนำไฟฟ้า และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่อุณหภูมิ 873 K ของงานวิจัยนี้ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัย	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
K.Parkและคณะ [6]	4.30	7.80×10^{-5}
K.Parkและคณะ[7]	0.85	2.25×10^{-5}
T. Kurotoriและคณะ[8]	1.72	7.40×10^{-5}
งานวิจัยนี้	4.18	8.03×10^{-5}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

การสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 โดยปฏิกิริยาของแข็ง และเผาที่อุณหภูมิ 1323 K , 1373 K และ 1473 K เพื่อหาอุณหภูมิ และปริมาณการเติม Ag_2O ที่เหมาะสมที่จะนำไปสังเคราะห์เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ โดยทำการศึกษาสมบัติเชิงความร้อน สมบัติเชิงโครงสร้าง และสมบัติเชิงไฟฟ้า จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นที่กล่าวมานั้นสามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังต่อไปนี้

- 1.) ทำการเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1323 K , 1373 K และ 1473 K พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ คืออุณหภูมิที่ต่ำกว่า 1473 K
- 2.) การเติม Ag_2O ที่ปริมาณ $2.0, 4.0$ และ 6.0% เผาที่อุณหภูมิ 1327 K และ 1373 K จะเกิดโครงสร้างของ CuAlO_2 , Ag_2Al และ CuO ส่วนการเผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะเกิดการสลายตัวเป็นโครงสร้างของสารตั้งต้น
- 3.) จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง (SEM และ XRD) พบว่า อะตอมของ Ag ไม่ได้เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมของ Cu แต่เกิดการรวมตัวกับอะตอมของ Al เกิดเป็นโครงสร้าง Ag_2Al และละลายอยู่ในโครงสร้างของ CuO
- 4.) ขนาดเกรนของสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O จะมีขนาดใหญ่กว่าเกรนของสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O และขนาดเกรนของสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K มีขนาดใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1323 K
- 5.) ความหนาแน่นของสารตัวอย่างจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณการเติม Ag_2O เพิ่มขึ้น และสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1373 K จะมีความหนาแน่นมากกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1323 K
- 6.) ขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น และค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นจากการเติม Ag_2O นี้สามารถอธิบายได้โดยใช้ปรากฏการณ์การเผาผลึกแบบมีเฟสของเหลว (Liquid Phase Sintering)
- 7.) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างจะลดลงเมื่อปริมาณการเติม Ag_2O เพิ่มขึ้น และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O ที่ 6% เผาที่อุณหภูมิ 1323 K คือ $3.31 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$ จะน้อยกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O 6% เผาที่อุณหภูมิ 1373 K คือ $3.79 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$
- 7.) ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างเมื่อเติม Ag_2O ที่ปริมาณ $x = 2.0, 4.0, 6.0$ มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกัน และสูงกว่าขณะยังไม่เติม Ag_2O ในทุกช่วงของอุณหภูมิ เนื่องจาก Ag_2Al มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สูง คือ $0.95 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [37] และที่ปริมาณการเติม Ag_2O ที่ 6.0% เผาที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดถึง $4.65 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ และ $4.23 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ตามลำดับ

8.) ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของทุกปริมาณการเติมจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 2.0\%$ ของสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1323 K และ 1373 K พบว่า มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มากที่สุด คือ $5.96 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และ $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ตามลำดับ

จากค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สามารถสรุปได้ว่า สารตัวอย่างที่เหมาะสมที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือ สารตัวอย่างที่มีปริมาณการเติม Ag_2O ที่ 2.0 % และเผาที่อุณหภูมิ 1373 K



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อ้างอิง

- [1] มณฑาสินี หอมหวาน. 2555. “พลังงานทดแทน พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับอนาคต.” *วารสารนักบริหาร*. 32(1) : 100-104.
- [2] Chandrajeet Maurya. 2015. ข้อดีและข้อเสียของพลังงานแสงอาทิตย์. [Online]. Available : <http://chandrajeet.com/%E0%B8%82%E0%B9%89%E0%B8%AD%E0%B8%94%E0%B8%B5-%E0%B8%82%E0%B9%89%E0%B8%AD%E0%B9%80%E0%B8%AA%E0%B8%B5%E0%B8%A2-%E0%B8%82%E0%B8%AD%E0%B8%87%E0%B8%9E%E0%B8%A5%E0%B8%B1%E0%B8%87%E0%B8%87%E0%B8%B2%E0%B8%99/>.
- [3] C. M. Bhandari and D. M. Rowe. 1995. CRC handbook of thermoelectrics. Boca Raton : Taylor & Francies.
- [4] Chalernpol Rudradawong, Aree Wichainchai, Aparporn Sakulkaavek, Yuttana Hongaromkid and Chesta Ruttanpun. 2014. “Method of high active preparation and electrical properties of CuFeO_2 .” *Advanced Materials Research*. 2014(979) : 302-306.
- [5] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo. 2005. “Thermoelectric properties of CuAlO_2 .” *Journal of the European Ceramic Society*. 2005(25) : 2219-222.
- [6] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm. 2006. “Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 .” *Journal of Alloys and Compounds*. 2006(437) : 1-6.
- [7] K. Park, K.Y. Ko, J.K. Seong, S. Nahm. 2007. “Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ceramics.” *Journal of the European Ceramic Society*. 2007(27) : 3735-3738.
- [8] Takuya Kurotori and Sunao Sugihara. 2005. “Thermoelectric Properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M=Zn,Ca).” *Materials Transactions*. 2005(46) : 1462-1465.
- [9] Shun-ichi Yanagiya , Ngo Van Nong, Jianxiao Xu and Nini Pryds. 2010. “The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate.” *Materials*. 2010(3) : 318-328.
- [10] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, and W.Su. 2009. “Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.” *Journal of Alloys and Compounds*. 2009(477) : 817-821.
- [11] Ping-Hua Xiang, Yoshiaki Kinemuchi, Hisashi Kaga and Koji Watari. 2008. “Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Ag}$ composites.” *Materials Transactions*. 2008(454) : 364-369.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อ้างอิง (ต่อ)

- [12] ชัยธวัช ชูชัย และ สรอรรด ฐนุศิลป์. 2555. “เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก.” วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [13] ทศวรรษ สีตะวัน. 2558. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [14] Ishida Akihiro and others. 2011. “Seebeck Effects and Electronic Thermal Conductivity of IV-VI Materials.” *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011(03) : 031302-1-031302-5.
- [15] A. Sakulalavek. 2010. “Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method.” Master’s Degree. Thesis of Chulalongkorn University.
- [16] Randal M German, Pavan Suri, Seong Jin Park. 2009. “Review: liquid phase sintering.” *J Mater Sci*. 2009(44) : 1-39.
- [17] Tritt, T. M., and Subramanian, M.A. 2006. “Thermoelectric Materials Phenomena Applications A Bird’s Eye View.” *MRS Bulletin*. 2006(31) : 189-229.
- [18] Ohtaki J.. 2011. “Recent advances on thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source.” *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2011(119) : 770-775.
- [19] Kajitani T., Noazki T. and Hayashi K.. 2010. “Thermoelectric iron oxides.” *Advances in Science and Technology*. 2010(74) : 66-71.
- [20] Prewitt T., Shannon R. and Rogers D. B. 1971. “Chemistry of Noble Metal Oxides Crystal Structures of PtCoO₂, PdCoO₂, CuFeO₂ and AgFeO₂.” *Inorganic Chemistry*. 1971(10) : 719.
- [21] Marquardt M. A., Ashmore N. A. and Cann D.P. 2006. “Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure.” *Thin Solid Films*. 2006(496) : 146-156.
- [22] Maignan A., Frésard C. R., Eyert V., Guilmeau E., Hébert S., Poiénar M. and Pelloquin D. 2009. “On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO₂.” *Solid State Communications*. 2009(149) : 962-967.
- [23] Takatsu H., Yonezawa S., Mouri S., Nakatsuji S., Tanaka K. and Maeno Y. 2007. “Roles of High-Frequency Optical Phonons in the Physical Properties of the Conductive Delafossite PdCoO₂.” *Journal of the Physical Society of Japan*. 2007(76) : 104701.
- [24] เสรษฐา รัตนพัทธ์. 2557. “การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเตลาฟอสไซด์ฐานทองแดงด้วยการเจือแทนที่บางส่วน.” *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*. 23(2) : 102-119.
- [25] Dr. R. Nicula. 2002. “Introduction to Differential Scanning Calorimetry.” Physics Department, Rostock University.

อ้างอิง (ต่อ)

- [26] S. Bibi, D. H. Bremner, M. Macdougall-Heasman, R. Reid, K. Simpson, A. Tough, S. Waddell, I. J. Stewart and K. H. Matthews. 2015. "A preliminary investigation to group disparate batches of licit and illicit diazepam tablets using differential scanning calorimetry." *Analytical Methods*. 2015(7) : 8597-8604.
- [27] Clive Whiston. 1987. X-ray Methode. UK, Wolverhampton Polytechnic.
- [28] รศ. แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ, 2534. Principle and Techniques of Instrumental Analysis Spectroscopy. กรุงเทพฯ. ชวนพิมพ์.
- [29] Jim Schweitzer. 2014. Scanning Electron Microscope. [Online]. Available : <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm#4>.
- [30] กรมวิทยาศาสตร์บริการ. 2555. "วิธีทดสอบการดูดซึมน้ำ ความหนาแน่นบัลค์ ความพรุนตัว ปากก และความถ่วงจำเพาะปรากฏของเนื้อดินเซรามิก." *คู่มือวิธีทดสอบ*. 2222(1) : 1-4.
- [31] สุรศักดิ์ ไททวยวงศ์สกุล. 2542. อลูมินา วัสดุสารพัดประโยชน์. [Online]. Available : <http://www.material.chula.ac.th/RADIO44/FEBRUARY/RADIO2-5.HTM>.
- [32] R. Roy, M. R. Hoover, A. S. Bhalla, T. Slaweki, S. Dey, W. Cao, J.Li and S. Bhaskar. 2007. "Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag-O-H₂O." *Materials Research Innovations*. 2007(11) : 3-18.
- [33] A. J. 1987. "The Ag-Al (Silver-Aluminum) System." *Bulletin of Alloy phase Diagrams*. 1987(8) : 526-533.
- [34] R.D. Shannon. 1976. "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides." *Acta Cryst*. 1976(32) : 751-767.
- [35] Shun-ichi Yanagiya, Ngo Van Nong, Jianxiao Xu and Nini Pryds. 2010. "The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate." *Materials*. 2010(3) : 318-328.
- [36] Y.C. Liou, W.C. Tsai, W.Y. Lin and U.R. Lee. 2008. "Synthesis of Ca₃Co₄O₉ and CuAlO₂ Ceramics of the Thermoelectric Application Using A Reaction-sintering Process." *J. Australian ceramic society*. 2008(44) : 17-22.
- [37] M.K.M. Ali, K. Ibrahim and E.M. Mkawi. 2013. "Ag-Al alloy thin film on plastic substrate by screen printing for solar cell back contact application." *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2013(16) : 593-597.
- [38] S. K. Vasheghani Farahani, T. D. Veal, P. D. C. King, J. Zuniga-Perez, V. Munoz-Sanjose and C. F. McConville. 2011. "Electron mobility in CdO films." *Journal of applied physics*. 2011(19) : 1-5.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อได้เปรียบของการกำจัดโครงสร้าง CuO ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$
ดีลาฟอสไฟต์

The Advantage of Eliminating CuO Structure on Thermoelectric Properties of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ delafossite

นางสาวกนกพร ศรีกุล ผู้วิจัย , คร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษา

สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงข้อได้เปรียบของการกำจัดโครงสร้าง CuO ออกจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ผง CuO, Al_2O_3 และ Fe_2O_3 ถูกบดรวมกัน โดยใช้ครกบดสารนาน 4 ชั่วโมง และนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกให้เป็นแท่งสี่เหลี่ยมมีขนาดความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 4 มิลลิเมตร นำแท่งสารไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K นาน 8 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 รอบ จากการวิเคราะห์ SEM พบว่า สารตัวอย่างประกอบด้วยโครงสร้าง CuO กระจายอยู่ในโครงสร้างดีลาฟอสไฟต์ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โครงสร้าง CuO ถูกกำจัดโดยการทำละลายในสารละลายกรดไนตริกเข้มข้น นำชิ้นงานไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, สภาพนำไฟฟ้า และคำนวณค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 973 K และเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ [9] พบว่า $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ไม่มีโครงสร้าง CuO จะมีสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นกว่า 3 เท่า และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเท่ากับ $2.54 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ซึ่งมากกว่างานวิจัยของ K. Park และคณะ [9] กว่า 2 เท่า

คำสำคัญ: $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, สภาพนำไฟฟ้า, สัมประสิทธิ์ซีเบค, เพาเวอร์แฟกเตอร์, เทอร์โมอิเล็กทริกส์

Abstract

This research is to study the advantage of eliminating the CuO structure from the thermoelectric material $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$. CuO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 powdered were crushed together using a mortar for 4 h and the mixture was pressed using a hand press to prepare the rectangular bar of $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$. Substance bar was heated at 1473 K for 8 h and repeated for 2 times. SEM analysis found that the samples was a CuO composite spread in the delafossite structure of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$. CuO structure was eliminated by the solvent in nitric acid solution. The samples were taken to be measured for the seebeck coefficient, electrical conductivity and calculated the power factor at room temperature up to 973 K. Then, it was compared with the research of K. Park et al. [9]. It was found that for $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ with unstructured CuO the electrical conductivity was increased by more than 3 times. And the maximum power factor was $2.54 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ which is more than the research of K. Park et al. [9] 2 times.

Key World (s): $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, electrical conductivity, seebeck coefficient, power factor, thermoelectric

บทนำ

เนื่องจากในปัจจุบันพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานที่สำคัญเป็นอย่างมากในการดำเนินชีวิต ซึ่งพลังงานไฟฟ้าโดยส่วนใหญ่ได้มาจากวิธีการเผาไหม้ก๊าซธรรมชาติที่ปล่อยก๊าซคาร์บอนไดร้ออกไซด์ออกมาเป็นหลัก จึงทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น ภาวะโลกร้อนเพิ่มมากขึ้น จึงมีการแก้ปัญหาโดยหนึ่งในนั้นคือการวิจัย และพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาด และไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ และการใช้ประโยชน์จากพลังงานความร้อน โดยอาศัยหลักการของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งเป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยเมื่อปลายด้านหนึ่งของวัสดุร้อน และอีกด้านหนึ่งเย็นจะเกิดความต่างศักย์ขึ้น และสามารถนำไปสู่กำลังไฟฟ้าได้ ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ กำหนดโดยตัวแปรพื้นฐานคือ เพาเวอร์แฟกเตอร์ $PE = S^2\sigma$ โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งจะมีค่าสูงในกรณีที่วัสดุเป็นฉนวน และมีค่าต่ำในกรณีที่เป็นโลหะ, σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) จากปริมาณที่กล่าวในข้างต้นจะเห็นว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพดีควรมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันนี้มีหลายชนิด ซึ่งแต่ละชนิดมีทั้งข้อดีและข้อเสีย เช่น PbTe, SiC, Si-Ge มีข้อดีคือ มีประสิทธิภาพสูงที่อุณหภูมิต่ำ ข้อเสียคือ เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และมีราคาแพง [1] เพื่อแก้ปัญหาข้างต้นจึงได้มีการนำวัสดุที่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นดีลาฟอสเฟตมาใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เช่น CuAlO_2 ซึ่งเป็นโครงสร้างดีลาฟอสเฟตที่มีความเสถียร และสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ [2] ดังนั้น CuAlO_2 จึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เนื่องจากมีข้อดีหลายประการ คือ สารตั้งต้นมีราคาถูก สามารถเตรียมได้ในบรรยากาศและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยาก [3] โครงสร้างผลึกของ CuAlO_2 ได้มีการศึกษาอย่างกว้างขวางโดย Ishiguro และคณะ [4] พวกเขาเสนอว่าไอออนของ Cu^+ จับกับ 2 ไอออนของ O^{2-} ในรูปแบบคัมเบล O-Cu-O ขนานไปกับแกน C แต่ทว่าไอออนของ Al^{3+} เป็นออกตะฮีดรอลจับกับ 6 ไอออนของ O^{2-} โดยอะตอม O ของ O-Cu-O คัมเบลเชื่อมกับทุกชั้น Cu กับชั้น AlO_2

โดยมีงานวิจัยหลายงานวิจัยที่มีการศึกษาเรื่องสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 เช่น K. Park และคณะ [5] ได้มีการพัฒนาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 โดยการเจือ Ca แทนที่ Al ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) มีโครงสร้างรอมโบฮีดรอล, $R\bar{3}m$ พบว่า การเจือ Ca ในตัวอย่าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ทำให้มีขนาดเกรนเพิ่มขึ้น จาก 0.94 ไมโครเมตร เป็น 3.01 ไมโครเมตร และความพรุนตัวลดลงจาก 29.3% เป็น 6.8% การเจือ Ca เมื่อ $x = 0.1$ ใน Al ทำให้ทั้งสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตาม การเจือ Ca ในปริมาณมาก ($x \geq 0.15$) ทำให้ทั้งสภาพการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง และที่สารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$ จะมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ที่สูงที่สุดคือ $7.82 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K ต่อมา K. Park และคณะ [6] ได้มีการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 โดยการเจือ Mg แทนที่ Al ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่า สารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 1073 K จะให้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดคือ $3.47 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ Takuya Kurotori และ Sunao Sugihara [7] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 โดยการเจือ Zn และ Ca แทนที่ Al ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ โดยที่ M คือ Zn และ Ca พบว่า สารตัวอย่างที่เจือ $\text{CuAl}_{0.999}\text{Zn}_{0.001}\text{O}_2$ และ สารตัวอย่างที่เจือ $\text{CuAl}_{0.999}\text{Ca}_{0.001}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K จะเป็นโครงสร้างดีลาฟอสเฟต มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ที่อุณหภูมิ 850 K เป็น $6.8 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และ $7.4 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ตามลำดับ ต่อมา Yi-Cheng Liou และคณะ [8] ได้ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าโดยการเจือ Fe แทนที่ Al ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $x = 0, 0.1$ และ 0.2 โดยเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1473 K ที่ $x = 0.1$ มีค่าสภาพนำไฟฟ้า $3.143 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค $418 \mu\text{V/K}^{-1}$ และมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ $5.49 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K K. Park และคณะ [9] ได้มีการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ CuAlO_2 โดยการเจือ Fe ตั้งแต่ $x = 0.1$ แทนที่ Al ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่า ในสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1140 K มีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงถึง $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

จากงานวิจัยข้างต้นพบว่า เราสามารถที่จะปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ได้โดยการเติมสารเจือที่เหมาะสม เช่น Mg, Ca, Zn หรือ Fe เป็นต้น ซึ่งพบว่าการเติมสารเจือที่เป็น Fe ปริมาณ 10% ทำให้ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงสุดถึง $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ แต่อย่างไรก็ตามในกระบวนการสังเคราะห์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จะทำให้เกิดโครงสร้างของ CuO ขึ้น ซึ่งโครงสร้างนี้มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ($1.54 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) [10] จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยปฏิกิริยาของแข็ง และกำจัดโครงสร้างของ CuO ที่เกิดขึ้นในระหว่างการสังเคราะห์ โดยนำไปทำละลายในกรดไนตริกเข้มข้นเพื่อปรับปรุงการนำไฟฟ้าของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ สูดท้ายคำนวณค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ และเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ [9]

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยปฏิกิริยาของแข็ง
2. เพื่อกำจัดโครงสร้างของ CuO ที่เกิดขึ้นในระหว่างสังเคราะห์
3. เพื่อปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

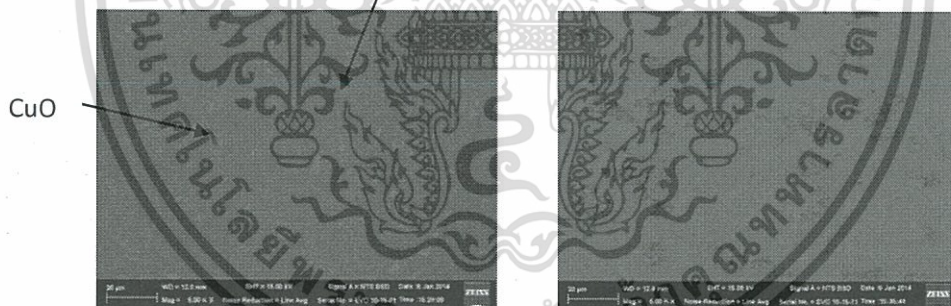
วิธีการวิจัย

เตรียมสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยใช้ปฏิกิริยาของแข็ง เริ่มจากนำผงของสาร CuO (99.0%), Al_2O_3 (99.99%) และ Fe_2O_3 (99.0%) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วนแล้วบดด้วยครกบดสาร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำมาอัดให้เป็นเม็ดวงกลมโดยการใช้เครื่องอัดไฮดรอลิกให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร หนา 2 มิลลิเมตร นำสารตัวอย่างที่อัดเม็ดแล้วเข้าเตาเผาที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 8 ชั่วโมงในอากาศ ทำซ้ำ 2 ครั้ง นำสารตัวอย่างที่ได้ไปวัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope, (SEM) นำเม็ดของสารตัวอย่างที่เผาและวัดสมบัติเชิงโครงสร้างแล้วมาบดให้ละเอียดอีกครั้งด้วยครกบดสาร นำสารตัวอย่างที่บดละเอียดแล้วทำละลายลงในกรดไนตริกเข้มข้น เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อทำลายโครงสร้าง CuO นำผงของสารตัวอย่างไปอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 4 มิลลิเมตร และเป็นเม็ดวงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร หนา 2 มิลลิเมตร โดยเครื่องอัดไฮดรอลิก นำเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 773 K เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อที่จะระเหยกรดไนตริกออก นำสารตัวอย่างไปวัดสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค Scanning Electron

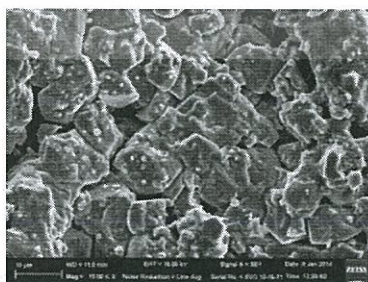
Microscope, (SEM) และเทคนิค X-ray diffractometer, (XRD) และวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพต้านทานไฟฟ้า ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 973 K ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, (ZEM-3, Ulvac, Inc.) จากนั้นคำนวณค่า Power factor

ผลการวิจัย

รูปที่ 1(a) แสดงภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ของพื้นผิวสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ก่อนการทำละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น จากรูป 1(a) พบว่ามี 2 โครงสร้างเกิดขึ้น บริเวณที่เป็นสีขาว จากการวิเคราะห์ด้วย EDS จะตรงกับโครงสร้างของ CuO ในขณะที่บริเวณสีดำจะเป็นโครงสร้างของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ และเมื่อนำสารตัวอย่างไปทำละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น พบว่า โครงสร้างของ CuO หายไป ดังแสดงให้เห็นในรูป 1(b) รูป 1(c) เป็นภาพถ่ายที่แสดงขนาดของเกรนของสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่กำลังขยาย 1000 เท่า จากภาพพบว่า เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดมากกว่า 5 ไมโครเมตร

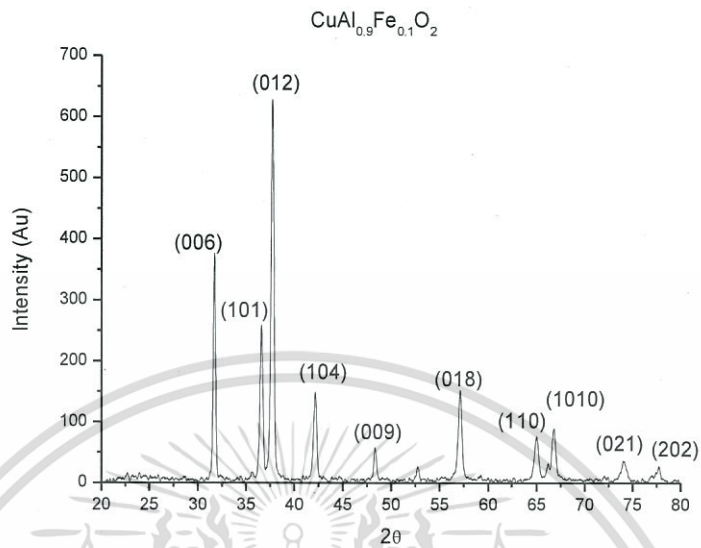


(a) สารตัวอย่างก่อนทำละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น (b) สารตัวอย่างหลังทำละลายด้วยกรดไนตริกเข้มข้น



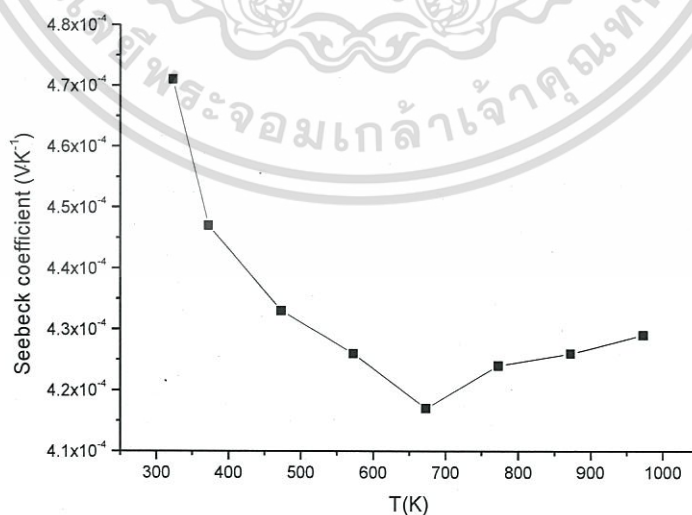
(c) ลักษณะพื้นผิว และขนาดเกรนของสารตัวอย่าง

รูปที่ 1 ภาพ SEM ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ก่อน และหลังทำละลายด้วยกรดไนตริก



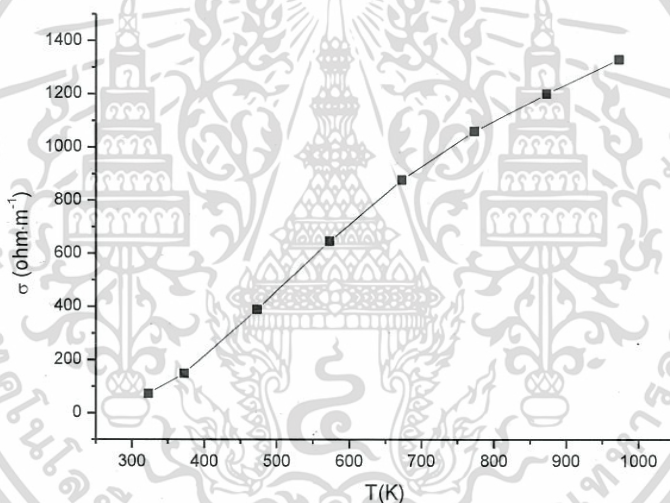
รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้น

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งวัดที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20-80 องศา จากภาพพบว่า โครงสร้างของสารตัวอย่างที่ได้จะเป็นโครงสร้างของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เทียบกับฐานข้อมูล JCPDF 75-2356 จากผลของ XRD ช่วยยืนยันผลจากการวิเคราะห์ SEM ว่าชิ้นงานที่เตรียมได้จะมีเพียงโครงสร้างของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$



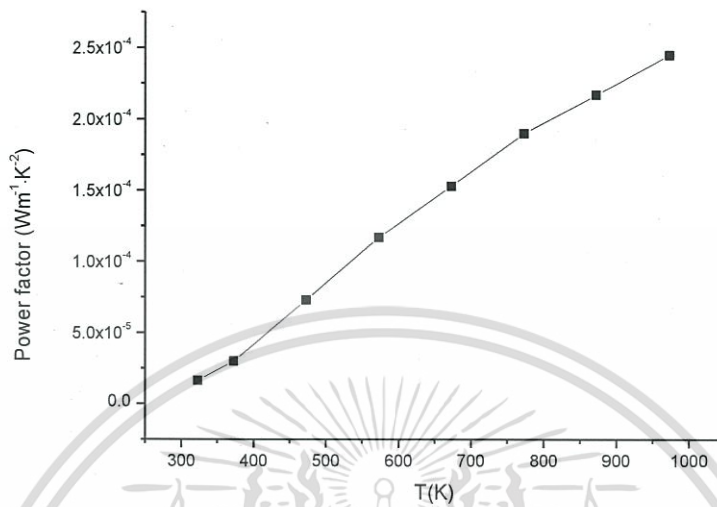
รูปที่ 3 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 973 K ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้น

จากรูปที่ 3 แสดงค่าของสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงานที่เตรียมได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง อุณหภูมิ 973 K ที่ได้จากเครื่อง ZEM-3 จากค่าที่ได้พบว่า เครื่องหมายของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก บ่งบอกว่าพาหะการนำส่วนใหญ่เป็นโฮล และสารตัวอย่างมีสมบัติเป็น P-Type และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สูงสุดที่อุณหภูมิ 973 K คือ $4.29 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$ จากกราฟของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับอุณหภูมิพบว่า ที่ อุณหภูมิ 323-673 K ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นของ พาหะเพิ่มมากขึ้น และที่อุณหภูมิ 773-973 K ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น มาก ๆ ความหนาแน่นของพาหะจะมากขึ้น จึงทำให้เกิดการชนกันของพาหะกับอะตอมของสารเจือ พาหะ จึงเกิดการกระเจิงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 973 K ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้น

รูปที่ 4 แสดงสภาพนำไฟฟ้าของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้น ตั้งแต่ อุณหภูมิห้องถึง 973 K จากรูปพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของสาร กึ่งตัวนำ จากงานวิจัยของ K. Park และคณะ [9] ที่สารตัวอย่างที่เจือ Fe 10% จะมีสภาพการนำไฟฟ้าสูงสุด $4.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K เปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ที่สารตัวอย่างที่เจือ Fe 10% จะมีสภาพนำไฟฟ้า สูงสุด $13.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 973 K ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ทำละลายกับกรด ไนตริกเข้มข้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นกว่าสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ยังไม่ทำละลายกับกรด ไนตริกเข้มข้น



รูปที่ 5 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 973 K ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้น

ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) คำนวณได้จาก ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และค่าสภาพนำไฟฟ้า (σ) จากรูปที่ 5 จะพบว่า ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์จะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากงานวิจัยของ K. Park และคณะ [9] สารตัวอย่างที่เจือ Fe 10% จะมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุด $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เหนืออุณหภูมิ 1473 K ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้นมีค่าสูงสุดคือ $2.54 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 973 K จากค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่ได้สามารถสรุปได้ว่า สารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เหนืออุณหภูมิ 1473 K ที่ทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้นสามารถกำจัดโครงสร้างของ CuO ได้ และทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงขึ้นจากเดิมที่ไม่ได้กำจัดโครงสร้างของ CuO

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เป็นโครงสร้างรวมโบฮีตโร , R3m จะเกิดโครงสร้างของ CuO ทำการกำจัดโครงสร้าง CuO ด้วยการทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้นพบว่า หลังจากทำละลายกับกรดไนตริกเข้มข้นทำให้โครงสร้างของ CuO หายไป และมีขนาดเกรนมากกว่า 5 ไมโครเมตร มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดที่อุณหภูมิ 973 K คือ $4.29 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$ และมีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงสุดที่อุณหภูมิ 973 K คือ $13.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งมากกว่าสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ยังไม่ทำละลายกับกรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไนตริกเข้มข้น ถึง 3 เท่า [9] และมีค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เหนือที่อุณหภูมิ 1473 K สูงสุดคือ $2.54 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ การเจือ Fe 10% ในสารประกอบ CuAlO_2 และกำจัดโครงสร้างของ CuO ทำให้สารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ มีประสิทธิภาพสูงขึ้น 2 เท่า เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ [9]

บรรณานุกรม

- [1] C. M. Bhandari and D. M. Rowe. (1995). "CRC handbook of thermoelectrics." Boca Raton: CRC Pres.
- [2] M. Ito, W.-S. Seo and K. Koumoto. (1999). "Thermoelectric properties of PbTe thin films prepared by gas evaporation method." J. Mater. Res.14, 209–212.
- [3] Kenjiro Fujita, Tadashi Mochida, Kazuo Nakamura. (2001). "High-temperature thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ single crystals." J. Appl. Phys.40, 4644–4647.
- [4] Ishiguro T., Kitazawa A., Mizutani N., Kato M. (1918). "Single-crystal growth and crystal structure refinement of CuAlO_2 ." J. Solid State Chem. 40, 170–174.
- [5] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo. (2006). "Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO_2 ." Materials Science and Engineering B 129, 1–7.
- [6] K. Park, K.Y. Ko, J.K. Seong, S. Nahm. (2007). "Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ceramics." Journal of the European Ceramic Society 27, 3735–3738.

- [7] Takuya Kurotori and Sunao Sugihara. (2005). "Thermoelectric Properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ca}$)." Materials Transactions 46, 1462-1465.
- [8] Yi-Cheng Liou, Li-Shin Chang, Yang-Ming Lu, Hong-Chou Tsai, Uang-Ru Lee. (2012). "Effects of mechanical milling on preparation and properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ thermoelectric ceramics." Ceramics International 38(5), 3619–3624.
- [9] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm. (2007). "Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 ." Journal of Alloys and Compounds 437, 1–6.
- [10] V. Saravanakannan and T. Radhakrishnan. (2014). "Structural, Electrical and Optical Characterization of CuO Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique." International Journal of ChemTech Research 6, 306-310.

ME-6-02

การปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ โดยวิธี Liquid Phase Sintering

Improvement the Thermoelectric Properties of Delafossite CuAlO_2 by Liquid Phase Sintering Method

กนกพร ศรีกุล^{1*}, อภาภรณ์ สกุลกระเวก², ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ³

^{1,2}ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

³วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เลขที่ 1 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

*kanokporn.kmitl@gmail.com, 087-8709671

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 โดยการเติม Ag_2O ปริมาณในช่วง 0.0-6.0% โดยน้ำหนัก โดยเทคนิค Solid State Reaction จากการผสมผง Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O เข้ากันและอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยม สารตัวอย่างก่อนการเผาถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) พบว่าการผสมเติม Ag_2O เข้าไปในสารตัวอย่าง จะเกิดการหลอมเหลวของโลหะ Ag ในช่วงอุณหภูมิ 1203-1233 K ตามด้วยการเกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่ช่วงอุณหภูมิ 1300-1325 K จากนั้นสารตัวอย่างถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 K ในอากาศ จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM) พบว่าสารตัวอย่างมีโครงสร้างหลักเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ CuAlO_2 และผลการเติม Ag_2O จะพบโครงสร้างของ Ag แยกออกจากโครงสร้าง CuAlO_2 โดยสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O จะมีขนาดเกรนใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O ซึ่งกลไกของการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering จากการวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ พบว่าสารตัวอย่างที่เติม Ag_2O มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O โดยสารตัวอย่างมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) มากที่สุด เท่ากับ $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

คำสำคัญ: วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์, CuAlO_2 , Liquid Phase Sintering

Abstract

In this research, thermoelectric properties of CuAlO_2 compounds in various compositions were developed by addition of Ag_2O in the range 0.0–0.6 %wt., using solid state reaction technique. The compounds were prepared from mixtures of Cu_2O , Al_2O_3 and Ag_2O powders which were ground and then pressed into rectangular bar samples. Thermal properties of the Ag_2O additional samples were analyzed by Differential Scanning Calorimeters (DSC). Two



reaction temperatures were found from DSC, i.e. Ag melted reaction in 1203–1233 K and CuAlO₂ delafossite formation in 1300-1325 K. After that the samples were sintered in the atmosphere at 1373 K. The crystalline structure of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The main structure of the samples were CuAlO₂ delafossite and the samples were found the segregation of Ag surround CuAlO₂ structure. The samples with addition of Ag₂O show a larger grain size compared with that of the sample without addition of Ag₂O. The grain growth mechanism of the sample can be explained by liquid phase sintering phenomena. Thermoelectric properties of the samples were then performed. The samples with addition of Ag₂O yield the higher electrical conductivity and the lower seebeck coefficient than that of the sample without addition of Ag₂O. The highest power factor (PF) of the sample was $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ at measuring temperature of 873 K.

Keywords: thermoelectric material, CuAlO₂, Liquid Phase Sintering

1. บทนำ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ จากหลักการดังกล่าว จึงนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาใช้เป็นวัสดุตัวในการผลิตอุปกรณ์สำหรับผันกลับความร้อนที่เหลือทิ้งจากภาคอุตสาหกรรม หรือแม้แต่ภายในครัวเรือนให้กลับมาเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยไม่มีมลพิษ จึงนับได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันนี้มีหลายชนิด เช่น PbTe, Bi₂Te₃ มีข้อดีคือ มีประสิทธิภาพสูงที่อุณหภูมิต่ำ ข้อเสียคือ เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย และมีราคาแพง [1] เพื่อแก้ปัญหาข้างต้นจึงได้มีการนำวัสดุที่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างดีลาฟอสไซด์มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เช่น CuFeO₂ [2] และ CuAlO₂ [3-6] ซึ่งเป็นวัสดุที่

มีความเสถียรสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ สารตั้งต้นมีราคาถูก สามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยาก [7,8] ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ถูกกำหนดโดยตัวแปรพื้นฐานคือ เพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) นิยามดังสมการ (1)

$$PF = S^2\sigma \quad (1)$$

โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งจะมีค่าสูงในกรณีที่วัสดุเป็นฉนวน และมีค่าต่ำในกรณีที่ เป็นโลหะ, σ คือสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) จะพบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพดีควรมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง

งานวิจัยที่มีการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO₂ คือ K.Park และคณะ [3] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO₂ โดยทำการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 1433 K และ 1473 K พบว่าสารตัวอย่างเผาที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่



คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

อีกทั้งงานนี้ให้ออกมาลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 1473 K มีการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1433 K K.Park และคณะ [4] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAlO_2 โดยการเจือ Fe_2O_3 แทนที่ Al เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่าสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ มีค่าการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 1140 K คือ $4.8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และ $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ตามลำดับ K.Park และคณะ [5] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAlO_2 โดยการเจือ Mg แทนที่ Al เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) พบว่าสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$ จะมีการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 1073 K คือ $1.3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และ $3.47 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ตามลำดับ T.Kurotori และคณะ [6] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ โดยที่ M คือ Zn และ Ca พบว่าสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.999}\text{Ca}_{0.001}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดคือ $1.72 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และมีค่า PF สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 850 K คือ $7.4 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

จากงานวิจัยที่กล่าวมาในข้างต้นพบว่าการเติมสารเจือที่เหมาะสมเพื่อแทนที่อะตอมของ Al จะทำให้การนำไฟฟ้าของ CuAlO_2 เพิ่มขึ้น และส่งผลทำให้ค่า PF สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ CuAlO_2 คือ 1473 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ ใช้กระบวนการ Liquid Phase Sintering เพื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ และปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2

2. วิธีการวิจัย

เตรียมสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 โดยปฏิกิริยาของแข็ง โดยนำผงของ Cu_2O (99.0%), Al_2O_3 (99.99%) และ Ag_2O (99.0%) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วนแล้วบดด้วยครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งนำผงของสารตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1) ส่วนที่สองนำผงสารตัวอย่างอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 5 มิลลิเมตร นำสารตัวอย่างที่อัดแล้วเผาที่อุณหภูมิ 1373 K เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอากาศ บดและเผาซ้ำอีกครั้ง นำสารตัวอย่างที่ได้ไปวัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM, EVO-MA10) และเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance) วัดค่าความหนาแน่นด้วยเทคนิคอาร์คิมิดีส (ASTM C373-88) วัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำไฟฟ้า ตั้งแต่ 300 K ถึง 873 K ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, (ZEM-3, Ulvac, Inc.) จากนั้นคำนวณค่า PF

3. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

รูปที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ DSC ในบรรยากาศของสารประกอบ Ag_2O และ $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ โดยกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$ รูปที่ 1(a) แสดงกราฟ DSC ของสารประกอบ Ag_2O พบว่าเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 623-663 K โดยจากงานวิจัยของ R. Roy และคณะ [9] ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยา



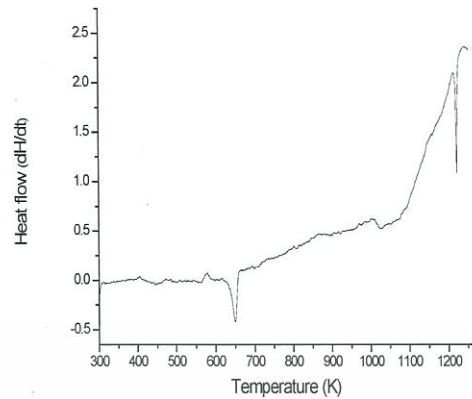
และในช่วงอุณหภูมิ 1203–1233 K จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอีกครั้ง ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว [10]

รูปที่ 1(b) แสดงกราฟ DSC ของสารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$ พบว่าเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1223–1263 K จากรูปที่ 1(a) พบว่าเป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว และเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1300–1325 K จากงานวิจัยของ K.Park และคณะ [3] พบว่า ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาของแข็งถึงความสัมพันธ์

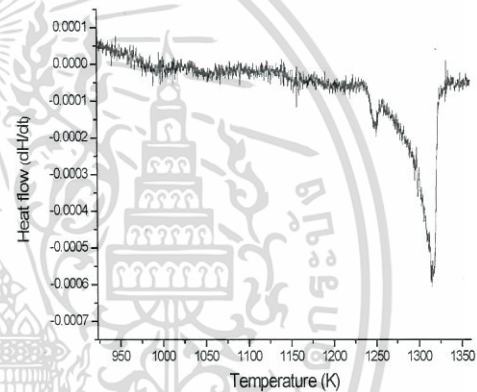


จากการวิเคราะห์กราฟ DSC ของสารประกอบ Ag_2O และ $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$ สรุปได้ว่าการเติม Ag_2O เข้าไปใน CuAlO_2 จะเกิดการหลอมเหลวของ Ag ตามด้วยการเกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ CuAlO_2

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เเผที่อุณหภูมิ 1373 K ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งวัดที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20–80 องศาเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35–1401 พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างหลักเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ (CuAlO_2) และเกิดโครงสร้างของ CuO เล็กน้อย ที่อัตราส่วนการเจือ $x = 4.0$ จะพบโครงสร้างของ Ag และพบมากขึ้นเมื่อ $x = 6.0$ ในกรณีของ $x = 2.0$ ไม่พบโครงสร้างของ Ag อาจเนื่องจากข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วย XRD

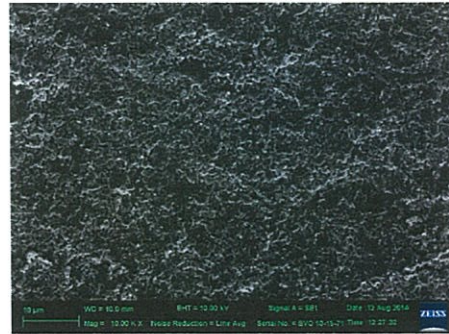
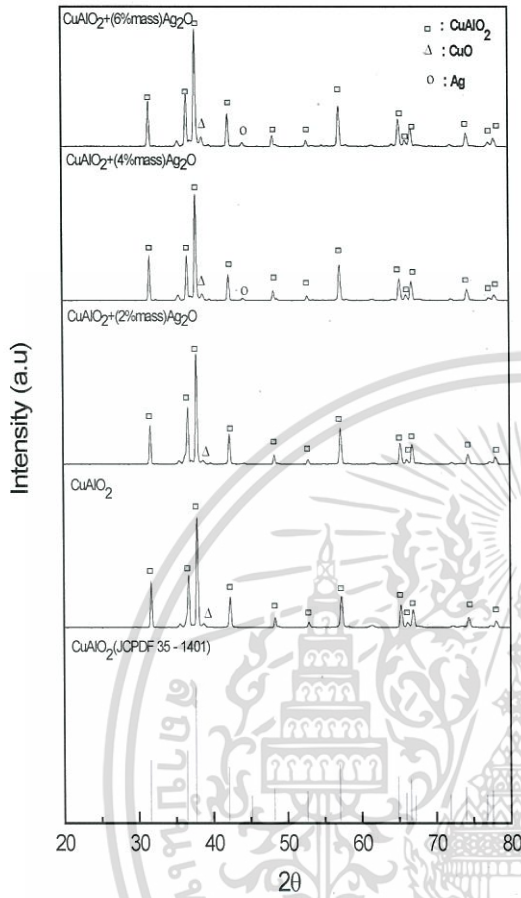


(a)

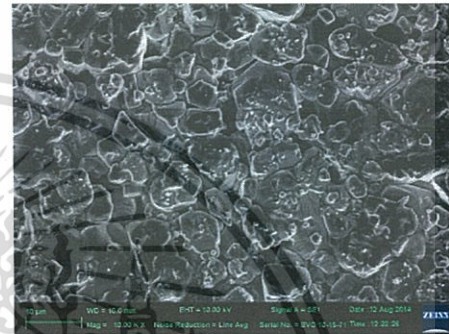


(b)

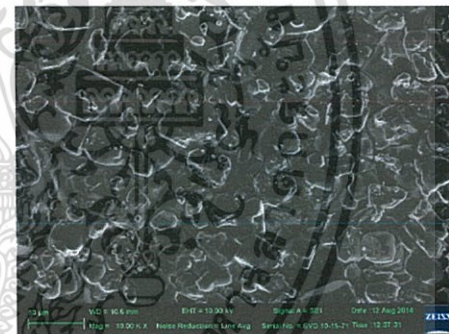
รูปที่ 1 กราฟ DSC ของสารประกอบ (a) Ag_2O และ (b) $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$



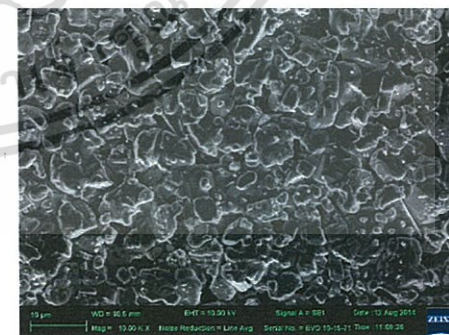
(a)



(b)



(c)



(d)

รูปที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0

รูปที่ 3 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 เผาที่อุณหภูมิ 1373 K จากรูปที่ 3(a) พบว่าสารประกอบ CuAlO_2 มีขนาดเกรนเล็กกว่า $2 \mu\text{m}$ และเมื่อเติมสาร Ag_2O ทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นสามารถอธิบายโดยใช้หลักการของการเกิด Liquid Phase Sintering ดังแสดงในรูปที่ 4

รูปที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของสารประกอบ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$

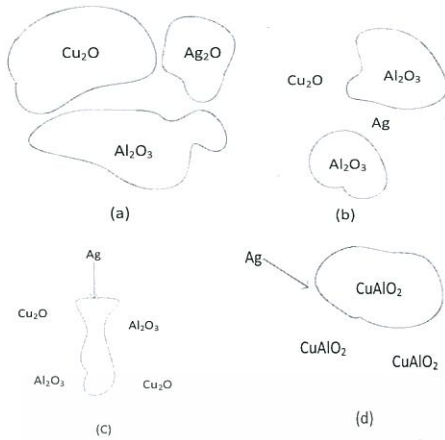
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่า



คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

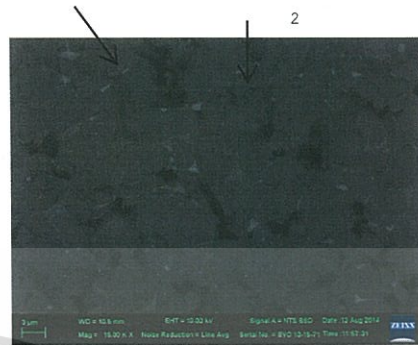
ออกทั้งหมดนี้เพื่อจุดประสงค์เพื่อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4 แบบจำลองแสดงการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ $CuAlO_2+(x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 แต่ละช่วงอุณหภูมิ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) ช่วงอุณหภูมิ 623-633 K, (c) ช่วงอุณหภูมิ 1203-1233 K และ (d) ช่วงอุณหภูมิ 1273-1355 K

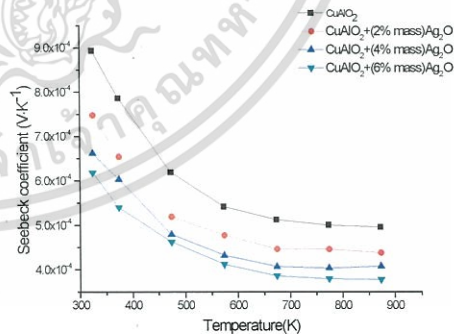
Liquid Phase Sintering เป็นวิธีที่มีการเติมสารบางชนิดเข้าไปในสารตัวอย่าง และเมื่อให้ความร้อนถึงจุดที่สารที่เติมเข้าไปเกิดการหลอมเหลว ของเหลวที่เกิดขึ้นจะดึงให้สารตัวอย่างที่ต้องการสังเคราะห์เข้าใกล้กันทำให้เกิดเกรนขนาดใหญ่ขึ้นความหนาแน่นมากขึ้น และรูพรุนน้อยลง [11] จากรูปที่ 4(a) เป็นการผสมผงของสาร Cu_2O , Al_2O_3 และสารที่เติมเข้าไปคือ Ag_2O รูปที่ 4(b) ที่ช่วงอุณหภูมิ 623-633 K จะเกิดปฏิกิริยา $2Ag_2O \rightarrow 4Ag + O_2$ และที่ช่วงอุณหภูมิ 1203-1233 K Ag จะเกิดการหลอมเหลวดังแสดงในรูปที่ 4(c) ซึ่งของเหลวที่เกิดขึ้นจะดึงให้ชิ้นงานใกล้กันทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง และเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นความหนาแน่นมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4(d) การวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่างโดยหลักการของอาร์คิมิดีสโดยที่สารตัวอย่าง $CuAlO_2$ มีความหนาแน่นน้อยที่สุด คือ 0.98 g/cm^3 และสารตัวอย่างที่เติม

Ag_2O ในอัตราส่วน $x = 2.0, 4.0, 6.0$ มีความหนาแน่น 4.44, 4.41 และ 3.89 g/cm^3 ตามลำดับ



รูปที่ 5 ภาพ SEM ในโหมด Back scattered electron ของสารประกอบ $CuAlO_2+(x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0

รูปที่ 5 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่างในโหมด Back scattered electron จากภาพจะพบบริเวณส่วนใหญ่เป็นสีเทา มีสีขาวกระจายอยู่ทั่วไปจากการวิเคราะห์ด้วย EDS พบว่าบริเวณสีเทามีอัตราส่วนของ $Cu:Al:O$ เท่ากับ 1:1:2 ซึ่งตรงกับ $CuAlO_2$ บริเวณสีขาวพบอะตอมของ Ag เท่านั้น



รูปที่ 6 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $CuAlO_2+(x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0

รูปที่ 6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $CuAlO_2+(x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x =$



0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300 K ถึง 873 K พบว่าทุกปริมาณการเติม และทุกช่วงอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงค่าเป็นบวก ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดพี โดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นโฮลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการที่ (2)

$$s(T) = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (2)$$

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

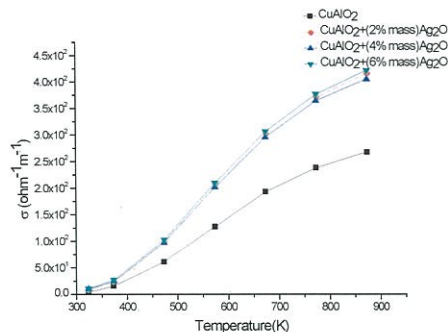
N คือ ความหนาแน่นของพาหะ

c_e คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

k_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

$N(E)$ คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

จากสมการ(2) แสดงให้เห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ (เทอมที่ 1) และแปรผันตรงกับอุณหภูมิ (เทอมที่ 2) ในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณาอิทธิพลของความหนาแน่นของพาหะมีผลโดดเด่นกว่าอิทธิพลของอุณหภูมิ ทำให้เมื่ออุณหภูมิเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเนื่องจากความหนาแน่นของพาหะมากขึ้น นอกจากนี้ จากรูปที่ 6 ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่อปริมาณของ Ag_2O เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดโครงสร้างของ Ag กระจายในโครงสร้างของ $CuAlO_2$ (รูปที่ 1 และรูปที่ 5) ซึ่ง Ag มีสมบัติเป็นโลหะจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำเมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำ และฉนวน



รูปที่ 7 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873K ของ $CuAlO_2 + (x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0

รูปที่ 7 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 300-873 K พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงลักษณะของสารกึ่งตัวนำ สภาพการนำไฟฟ้าของชิ้นงานเมื่อเติมสาร Ag_2O เข้าไปในสารประกอบ $CuAlO_2$ ที่ปริมาณ $x = 2.0, 4.0, 6.0$ มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกัน และสูงกว่าขณะยังไม่เติมในทุกช่วงของอุณหภูมิ และที่ปริมาณการเติม $x = 6.0$ มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดถึง $4.23 \cdot \Omega^{-1}cm^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 873 K จากรูปที่ 7 สามารถนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้น (E_σ) ได้จากสมการที่ (3)

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_\sigma}{kT} \quad (3)$$

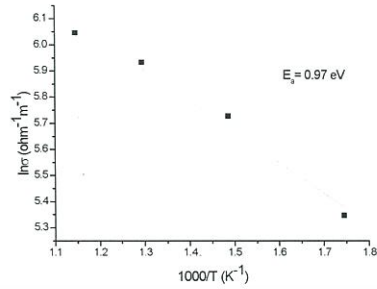
จากกราฟ $\ln \sigma$ กับ $1000/T$ ดังแสดงในรูปที่ 8 พบว่า พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $CuAlO_2 + (x\% \text{ mass})Ag_2O$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 คือ 1.07, 1.00, 0.96 และ 0.97 eV ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเติม Ag_2O พาหะต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อยกว่าสารที่ยังไม่เติม

ค่า PF คำนวณได้จากสมการที่ (1) จากรูปที่ 9 จะพบว่าค่า PF ของทุกปริมาณการเติมจะ

เพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปริมาณการเติม Ag_2O ที่ $x = 2.0$ พบว่ามีค่า PF มากที่สุด คือ $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

จากตารางที่ 1 พบว่างานวิจัยที่ 4-6 ใช้ อุณหภูมิในการสังเคราะห์ $CuAlO_2$ คือ 1473 K ได้ค่า PF สูงสุด $7.80 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ในขณะที่ งานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1373 K ได้ ค่า PF สูงสุด $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ แสดงให้เห็นว่า การสังเคราะห์ $CuAlO_2$ โดยการเติม Ag_2O เพื่อ ทำให้เกิดปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ และ ปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ ได้

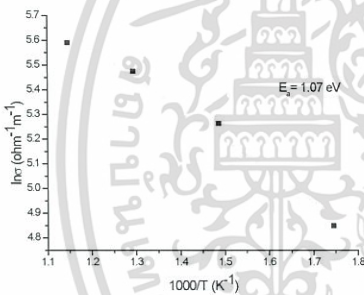
(c)



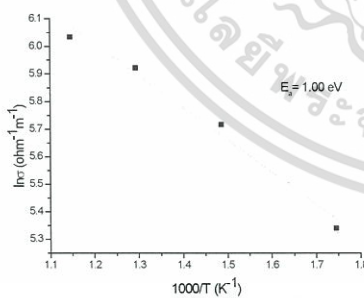
(d)

รูปที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln \sigma$ กับ $1000/T$ ของสารตัวอย่าง $CuAlO_2 + (x\% \text{ mass})Ag_2O$ (a) $x = 0.0$, (b) $x = 2.0$, (c) $x = 4.0$ และ (d) $x = 6.0$

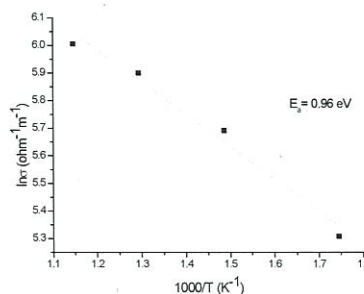
ตารางที่ 1 ตารางเปรียบเทียบค่าสภาพนำไฟฟ้า และค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ที่อุณหภูมิ 873 K ของงานวิจัยนี้ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



(a)



(b)

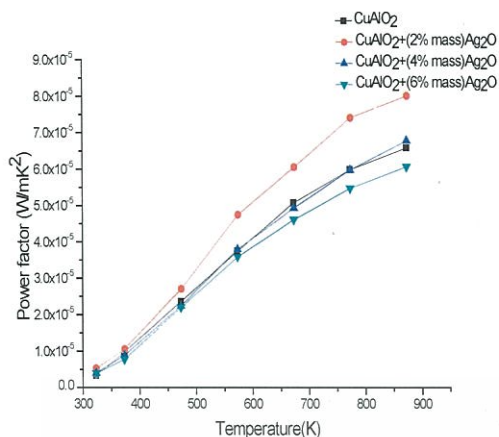


งานวิจัย	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	ค่า PF ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)
K.Parkและคณะ [4]	4.30	7.80×10^{-5}
K.Parkและคณะ[5]	0.85	2.25×10^{-5}
T. Kurotoriและคณะ [6]	1.72	7.40×10^{-5}
งานวิจัยนี้	4.18	8.03×10^{-5}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับรับการดำเนินงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่า... คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
 อีกทั้งงานนี้เพื่อจุดประสงค์เพื่อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
 และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์





รูปที่ 9 ค่า PF ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0

4. สรุปผลการวิจัย

จากการสังเคราะห์สารตัวอย่าง $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$; $x = 0.0, 2.0, 4.0$ และ 6.0 โดยปฏิกิริยาของแข็งที่อุณหภูมิ 1373 K ผลการวิเคราะห์ พบว่าเกิดโครงสร้างของ CuAlO_2 และ Ag โดยที่การเติม Ag_2O ที่ $x = 2.0, 4.0$ และ 6.0 สารตัวอย่างจะมีขนาดเกรนใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O อธิบายได้โดยใช้หลักการ Liquid Phase Sintering สารตัวอย่างที่เติม Ag_2O มีค่าการนำไฟฟ้าสูง และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม Ag_2O สารตัวอย่างที่เติม Ag_2O ที่ $x = 2.0$ มีค่า PF สูงที่สุดคือ $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

5. เอกสารอ้างอิง

- [1] C. M. Bhandari and D. M. Rowe, (1995). *CRC handbook of thermoelectrics*, Taylor & Francis, Boca Raton.
- [2] Chalernpol Rudradawong, Aree Wichainchai, Aparporn Sakulalavek, Yuttana Hongaromkid and Chesta Ruttanpun, (2014). Method of high active

preparation and electrical properties of CuFeO_2 , *Advanced Materials Research*, vol. 979, Jun 2014, pp. 302-306.

[3] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo. (2005).

Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, March 2005, pp. 2219-222.

[4] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm.(2006). Improvement in

thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 437, September 2006, pp. 1-6.

[5] K. Park, K.Y. Ko, J.K. Seong, S. Nahm. (2007). Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, March 2007, pp. 3735-3738.

[6] Takuya Kurotori and Sunao Sugihara. (2005). Thermoelectric Properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M=\text{Zn}, \text{Ca}$). *Materials Transactions*, vol. 46, July 2005, pp.1462-1465.

[7] M. Ito, W.-S. Seo and K. Koumoto. (1999). Thermoelectric properties of PbTe thin films prepared by gas evaporation method, *Journal and Materials Research*, vol.14, pp. 209-212.

[8] Kenjiro Fujita, Tadashi Mochida, Kazuo Nakamura.(2001). High-temperature thermoelectric properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่า... คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี



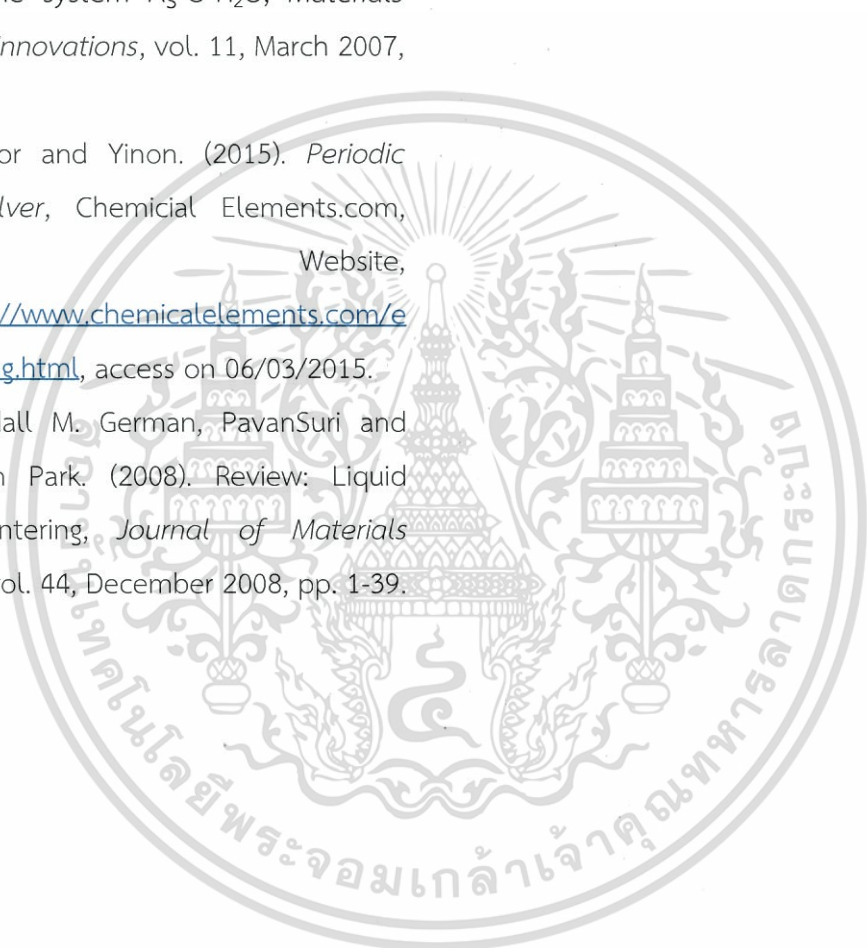
อีกทั้งงานนี้เพื่อลดแหล่งไม่เอา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้ และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

single crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 4644–4647.

[9] R. Roy, M. R. Hoover, A. S. Bhalla, T. Slawewski, S. Dey, W. Cao, J. Li and S. Bhaskar. (2007). Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag-O-H₂O, *Materials Research Innovations*, vol. 11, March 2007, pp. 3-18.

[10] Bentor and Yinon. (2015). *Periodic Table: Silver*, Chemical Elements.com, MLA's Website, URL: <http://www.chemicalelements.com/elements/ag.html>, access on 06/03/2015.

[11] Randall M. German, Pavan Suri and Seong Jin Park. (2008). Review: Liquid Phase Sintering, *Journal of Materials Science*, vol. 44, December 2008, pp. 1-39.



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นางสาวกนกพร ศรีกุล
วัน เดือน ปีเกิด	10 กรกฎาคม 2533
ที่อยู่ปัจจุบัน	717-719 ถ.ชยางกูร ต.ในเมือง อ.เมือง จ.อุบลราชธานี 34000
ประวัติการศึกษา	ปี 2555 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกردเฉลี่ย 2.66 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานทางวิชาการ	1. การประชุมวิชาการบัณฑิตศึกษาระดับชาติและนานาชาติ ครั้งที่ 4 ชื่อ บทความวิจัย “ข้อได้เปรียบของการกำจัดโครงสร้าง CuO ต่อสมบัติทาง เทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ดีลาฟอสไซด์ ” 2. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานครั้งที่ 11 ชื่อบทความวิจัย “การ ปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAlO_2 ดีลาฟอสไซด์ โดยวิธี Liquid Phase Sintering”



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้