



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาระบบสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

Development of Spark Plasma Sintering System for
Synthesizing Thermoelectric Materials

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชรณัฐ รัตนพันธ์

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน **149117**
วันเดือนปี - 4 ส.ค. 2561

b. 00266523
i.

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2560

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาระบบสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

Development of Spark Plasma Sintering System for
Synthesizing Thermoelectric Materials

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2560

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การพัฒนาระบบสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....
แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้ประจำปี 2560 คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประจำปีงบประมาณ..... 2560..... จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน..... 700,000..... บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย..... 1..... ปี ตั้งแต่ 1 ต.ค. 2559 ถึง..... 30 ก.ย. 2560.....

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

1) หัวหน้าโครงการวิจัย

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย) ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เชรชฐา รัตนพันธ์
คณะ วิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2) ผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ-สกุล (ภาษาไทย) อ. ภูมิินทร์ จินดาจิธาวัฒน์
คณะ วิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



Research Title: Development of Spark Plasma System for Synthesizing Thermoelectric Materials

Researcher: Asst. Dr. Chesta Ruttanapun

Faculty: Science **Department:** Physics

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

III

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการออกแบบและสร้างระบบสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยออกแบบให้ระบบเตามีโครงการประกอบด้วย 7 ส่วนหลักๆ คือ 1) ชุดโครงเหล็กและโครงประกอบส่วนส่งกำลังอัดไฮดรอลิก 2) ส่วนห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีช่องให้ส่วนส่งกำลังอัดช่องสายไฟและช่องน้ำหล่อเย็น 3) ส่วนจ่ายกระแสตรงแบบพัลส์ 4) ส่วนส่งกำลังอัด ไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนวัด ต่อเข้ากัน ติดตั้งมาตรวัดแรงกด และแกนวัดภายในตัว 5) ส่วนน้ำหล่อเย็น และติดตั้งปั้มน้ำเย็น และติดตั้งตัว สร้างน้ำเย็น แล้วทดสอบส่วน การไหลของน้ำหล่อเย็น 6) ส่วนท่อก๊าซเฉื่อยสำหรับส่งผ่านก๊าซ พร้อมมาตรวัดความดันห้องสุญญากาศ 7) ส่วนอัดขึ้นรูปชิ้นงาน แกรไฟต์และสแตนเลส โดยในงานวิจัยได้ดำเนินการจนแล้วเสร็จในระยะเวลาตามโครงการซึ่งทำให้ได้ระบบสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้จริง

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก, สปาร์คพลาสมา, การสังเคราะห์วัสดุ



กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย งบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ ประเภทส่งเสริมนักวิจัย ประจำปี งบประมาณ พ.ศ. 2560



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป.....	V
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	7
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	13
3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	13
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	26
4.1 การออกแบบและสร้าง.....	26
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	29
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	29
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	29
บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย.....	30
6.1 สรุปรายชื่อและรายละเอียดผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้.....	30
เอกสารอ้างอิง.....	31
ภาคผนวก.....	32
ภาคผนวก ก.....	32
ประวัตินักวิจัย.....	66

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุวิธีแบบอัดเย็น	1
รูปที่ 2.1 แสดงปัจจัยที่ผลต่อการเพิ่มของค่า ZT	7
รูปที่ 2.2 กระบวนการ สปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง	10
รูปที่ 2.3 กลไกการหลอมรวมผลึก	11
รูปที่ 2.4 กลไกกระบวนการสังเคราะห์แบบสปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง	11
รูปที่ 2.5 กระบวนการหลอมเป็นเกรนเดียวกัน	12
รูปที่ 3.1 โครงสร้างภาพรวมของต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	13
รูปที่ 3.2 แบบโครงสร้างสำหรับระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง (วัสดุ: เหล็กกล้า)	14
รูปที่ 3.3 แบบฐานสำหรับวาง โครงระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง (วัสดุ: เหล็กกล้า)	15
รูปที่ 3.4 ฐานวางและ โครงเหล็กของระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง ที่สร้างจริง	15
รูปที่ 3.5 การประกอบฐานวางและ โครงของระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริงที่พินสี	16
รูปที่ 3.6 แบบภาพรวมห้องสุญญากาศ (วัสดุ: สแตนเลส)	16
รูปที่ 3.7 แบบฝาปิดห้องสุญญากาศ (วัสดุ: สแตนเลส)	17
รูปที่ 3.8 การสร้างห้องสุญญากาศพร้อมห้องล่อน้ำเย็น ขึ้นจริงจากวัสดุสแตนเลส	17
รูปที่ 3.9 การนำห้องสุญญากาศประกอบเข้ากับ โครงเหล็ก	18
รูปที่ 3.10 ระบบควบคุมและจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงแบบพัลส์	19
รูปที่ 3.11 แบบฐานกระบอกอัดแกนอัดส่งกำลัง	20
รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบชุดส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด	20
รูปที่ 3.13 ประกอบชุดส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ติดตั้งมาตรวัดแรงกด	21
รูปที่ 3.14 แบบระบบนำหล่อเย็นรอบระบบห้องสุญญากาศและรอบแกนอัด	22
รูปที่ 3.15 การประกอบระบบนำหล่อเย็นจากตัวทำความเย็นไประบายความร้อนรอบห้องสุญญากาศ	

VII

และรอบแกนอัด	22
รูปที่ 3.16 การประกอบบีมสุญญากาศและท่อก๊าซเฉื่อยสำหรับส่งผ่านก๊าซพร้อมมาตรวัดความดัน ห้องสุญญากาศ	23
รูปที่ 3.17 การประกอบ กระจบออด แกรไฟต์ และสแตนเลส อัดขึ้นรูปเข้ากับห้องสุญญากาศต้น แบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง	24
รูปที่ 3.18 การประกอบตัวอัดขึ้นรูป ด้วย ระบบอัด ไฮดรอลิก เพาเวอร์ยูนิต พร้อมมาตรวัดความดัน	24
รูปที่ 3.19 ขั้นตอนการสังเคราะห์สำหรับระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง	25
รูปที่ 4.1 ระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสุญญากาศสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	26
รูปที่ 4.2 โครงสร้างภายในระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง	26
รูปที่ 4.3 ด้านข้างและด้านหน้าเป็นกระจกใสทนความร้อน ของระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมา ซินเตอร์ริงและการต่ออุปกรณ์ต่อพ่วงต่างๆ	27
รูปที่ 4.4 ผู้ทำความเย็น	27
รูปที่ 4.5 โครงสร้างระบบเตาเผาอัดร้อน ด้านหน้า ด้านใน ด้านหลัง	27
รูปที่ 4.6 การต่อสายบีมสุญญากาศและบีมสุญญากาศ	28
รูปที่ 4.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมา ซินเตอร์ริงสุญญากาศ ได้เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและทำการต่อขั้วไฟฟ้า	28

บทที่ 1

บทนำ

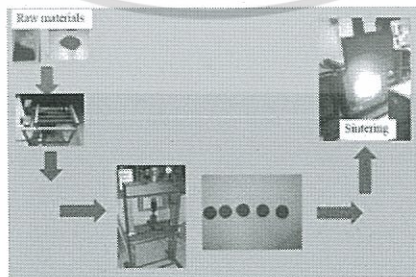
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จาก ยุทธศาสตร์การวิจัยของชาติรายประเด็น (ปี 2560) ได้กำหนดให้ ด้านพลังงานทดแทน อยู่ลำดับที่ 5 ซึ่งเป็นสิ่งที่สะท้อนให้เห็นว่า ด้านพลังงานพลังงานทดแทนนั้นเป็นสิ่งสำคัญระดับประเทศ ดังนั้น ข้าพเจ้าและคณะผู้ร่วมวิจัย จึงสนใจที่จะวิจัยและพัฒนา ด้านพลังงานทดแทน ซึ่งคณะผู้วิจัยก็ได้ดำเนินงาน พัฒนาเทอร์โมอิเล็กทริก มาเป็นเวลา 3 ปีกว่า โดยในปัจจุบันได้พัฒนา องค์ความรู้ด้านการสังเคราะห์วัสดุ การสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถทนความร้อนได้เกิน 1000 C โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกดังกล่าวได้ ถูกนำมาทำต้นแบบคอนกรีตบล็อกทนความร้อนแบบฝังแท่งผลิตเทอร์โมอิเล็กทริกใน จนสามารถขอจดสิทธิ บัติตามเลขที่คำขอ 1601000523 เรื่อง “คอนกรีตบล็อกชนิดทนความร้อนที่มีแท่งผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน”

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเป็นอุปกรณ์ ที่สามารถเปลี่ยนความแตกต่างของอุณหภูมิความร้อนที่เกิดขึ้นในตัวเองให้เป็นไฟฟ้าได้ทันทีเลยในตัวเอง จึงสามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวกำเนิดพลังงานไฟฟ้าจาก ความร้อนต่างๆได้ ด้วยเหตุผลดังกล่าว คณะข้าพเจ้าจึงสนใจต่อยอดองค์ความรู้มาพัฒนาต้นแบบระบบเทอร์โมอิเล็กทริกผลิตไฟฟ้าจากการเผาชีวมวล โดยอยู่ระหว่างหาแหล่งทุนสนับสนุนการทำวิจัย

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเองได้ เลยจึงสามารถประยุกต์เป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกค้นไฟฟ้าจากความร้อนได้หลายแบบเช่น ประยุกต์ เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากความร้อนจากแสงแดด หรือเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์

ในงานวิจัยของคณะข้าพเจ้าได้ทำการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธี solid state reaction โดยมี ขั้นตอนประกอบด้วย การเตรียมผสมผงสารตั้งต้น จากนั้นไปอัดขึ้นรูปด้วยการอัดเย็นแบบแกนเดี่ยวแล้วนำ ก้อนสารที่ผ่านการอัด ไปสังเคราะห์ในเตาเผา มีขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุวิธีแบบอัดเย็น

ซึ่งวิธีการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีการดังกล่าวนั้น เป็นการอัดเย็นแบบแกนเดี่ยว จะทำให้มีช่องว่างภายในก้อนชิ้นงาน ส่งผลให้ชิ้นงานมีรูพรุนสูง เป็นผลให้มีค่าความหนาแน่นต่ำ ทำให้ได้ชิ้นงานหลังการเผาสังเคราะห์แล้วมีการเรียงตัวของผลึกได้ขนาดไม่ดี ซึ่งไม่เหมาะสำหรับการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เพราะมีผลให้ค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ผันพลังงานได้ไม่สูงนัก นำมาซึ่งการผันไฟฟ้าจากความร้อนได้ไม่ดี

เมื่อพิจารณาถึงค่าซึ่งบ่งถึงการผันไฟฟ้าจากความร้อนนั้น ค่าประสิทธิภาพการผันพลังงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจะแปรผันกับค่าประจำตัววัสดุต่างๆ ที่เรียกว่า ค่า Dimensionless of Figure of merit (ZT) โดยเป็นค่าที่ไม่มีหน่วย ซึ่งถ้าค่า ZT ในวัสดุใดมีค่ามาก เมื่อนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกแล้วก็จะสามารถผันพลังงานไฟฟ้าจากความร้อนได้มากด้วย สำหรับ ZT ตามทฤษฎีนั้นจะมีค่าได้ไม่จำกัด แต่ในปัจจุบันวัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริกมีค่าอยู่ที่ ไม่เกิน 2 สำหรับค่า ZT ในเชิงตัวเลข สามารถคำนวณจากสมการ $ZT = \sigma S^2 T / K$ เมื่อ σ คือ ค่าสภาพความนำไฟฟ้า S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค T คือค่าอุณหภูมิ และ K คือ ค่าสภาพนำความร้อน โดยค่า σ , S และ K ทั้ง 3 ค่านี้ คือค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ โดยที่ค่า K เป็นผลรวมของค่าสภาพนำความร้อนของพาหะนำไฟฟ้า (K_e) และค่าสภาพนำความร้อนของโฟนอน (โครงผลึก) (K_p) ตามสมการ $K = K_e + K_p$ จะเห็นได้ว่าค่า ZT จะแปรผันตรงกับค่า สัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูง และ สภาพการนำไฟฟ้ามีค่าสูง แต่จะแปรผกผันกับ ค่าสภาพนำความร้อนคือต้องมีค่าต่ำมากๆ เมื่อพิจารณาพฤติกรรมของค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ แต่ละตัว มีรายละเอียดดังนี้

สัมประสิทธิ์ซีเบค มีสมการเป็นคือ

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3 q} k_B T \left\{ \frac{d[\ln \sigma(E)]}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1.1)$$

จะเห็นได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถจัดการให้มีค่าสูงได้ ผ่านเทอม $\frac{d \ln \sigma(E)}{dE}$ ซึ่งสามารถเขียนในรูปแบบของค่าความหนาแน่นประจุไฟฟ้าเป็น $\frac{dn(E)}{dE}$ โดยที่ค่า $\left(\frac{dn(E)}{dE} \right)$ จะทำให้มีค่าสูงขึ้นได้ ผ่าน Density of States (DOS) ตามสมการ $\left(\frac{dg(E)}{dE} \right)$ โดยค่า DOS ที่มีค่าสูงขึ้น เมื่อมีรูปร่างในมิติของวัสดุมีค่าต่ำลง โดย DOS จะมีรูปร่างเป็นแบบ แคมและคมขึ้น ค่า DOS แบบดังกล่าวจะเกิดขึ้นในวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นแบบ Nano-Structure โดยกระบวนการเกิด Nano-Structure สามารถทำให้เกิดได้ โดยการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธี Spark Plasma Sintering โดยกลไกการเกิด Nano-Structure ด้วยวิธี Spark Plasma Sintering จะได้กล่าวถึงต่อไปในหัวข้อการทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

สภาพการนำความร้อน (K) มีความสัมพันธ์ตามสมการ $K = K_e + K_{ph}$ โดยการทำให้ค่า K ลดต่ำลงแบบที่ไม่ส่งผลกระทบต่อค่าซีเบคและค่าสภาพการนำไฟฟ้านั้น ควรที่จะจัดการกับเทอมของโฟนอนดังสมการ

$$K_{ph} = \frac{1}{3} c \rho \langle v_{ph} \rangle l_{ph} \quad (1.2)$$

โดย c คือ ค่าความจุความร้อนของวัสดุ

ρ คือ ความหนาแน่น

$\langle v_{ph} \rangle$ คือความเร็วเฉลี่ยของโฟนอน และ

l_{ph} คือ phonon mean free path

จะเห็นได้ว่า ถ้าค่า l_{ph} ค่าลดลงจะส่งผลให้ค่า K_{ph} ลดลงด้วย โดยค่า l_{ph} จะมีค่าแปรผันตามขนาดของ boundary impurity ของวัสดุ ซึ่งถ้าสามารถทำให้วัสดุมีขนาดระดับนาโน ได้แล้ว ก็จะทำให้ค่า l_{ph} ลดลง ซึ่งการทำให้เกิด boundary impurity ขนาดระดับนาโน สามารถทำให้เป็นได้จากหลายรูปแบบเช่น Nano grain boundary, Nano grain size, naon powder โดยกระบวนการทำให้เกิด Nano grain boundary, Nano grain size สามารถทำให้เกิดได้ผ่านการสังเคราะห์วัสดุด้วยวิธี Spark Plasma Sintering โดยกลไกการเกิดจะได้กล่าวถึงต่อไปในหัวข้อ การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

จะเห็นได้ว่าเครื่องสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธี Spark Plasma Sintering นั้นสำคัญต่อการทำให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้คุณภาพสูงมาก เครื่องมือดังกล่าวนี้ ดังแสดงในรูปข้างล่าง จะมีราคา ประมาณ 5,000 ถึง 1,000,000 US



ดังนั้นเพื่อให้มีเครื่องสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแบบ Spark Plasma Sintering ในห้องปฏิบัติการ ของคณะวิทยาศาสตร์ เพราะเป็นประโยชน์ต่อการ พัฒนาวัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริก และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์อื่นที่เกี่ยวข้อง แล้วยังเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยพื้นฐานที่จะมีผลกระทบต่อวงการพัฒนาวัสดุศาสตร์ ด้านพลังงานทดแทน การสร้างต้นแบบ และการประดิษฐ์อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก และอุตสาหกรรมพลังงาน และการเรียนการสอนในวิชาปฏิบัติการพลังงานทดแทน ในระดับปริญญาตรี และวิชา Thesis ในระดับบัณฑิตศึกษา และ การวิจัยในหัวข้อ พัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ดังนั้นคณะวิจัยและข้าพเจ้าจึงสนใจออกแบบและสร้าง เครื่อง spark plasma sintering ขึ้นเพื่อใช้ในการวิจัยด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งจะต้องค้ความรู้จากการสร้างระบบดังกล่าว สามารถยกระดับเทคโนโลยีให้สามารถพึ่งพาตนเองและนำไปสู่การพัฒนาประเทศที่ยั่งยืนได้ รวมไปถึงการพัฒนาบุคลากรด้านการสร้าง เครื่องมือ การเรียนการสอนการวิจัย การส่งบทความประชุมเชิงวิชาการ และวารสารนานาชาติ สำหรับการศึกษาทั้งระดับปริญญาตรี โท และ เอก ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อออกแบบและสร้างต้นเครื่อง spark plasma sintering สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

เพื่อออกแบบและสร้างต้นแบบเครื่อง spark plasma sintering ซึ่งมีส่วนของระบบประกอบด้วย ส่วนป้อนก๊าซเฉื่อย ส่วนหล่อเย็น ส่วนจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรง ส่วนวัดอุณหภูมิ ส่วนวัดความดันของก๊าซ และส่วนไฮโดรลิก

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

มีวิธีดำเนินการวิจัยสำหรับการออกแบบ และ สร้างต้นแบบระบบ spark plasma sintering

1. ค้นข้อมูล สอบราคา ติดต่อผู้ขาย วัสดุที่เกี่ยวข้องที่จะต้องซื้อในการสร้างต้นแบบ
2. ออกแบบชุด โครงเหล็กและ โครงประกอบส่วนส่งกำลังอัดไฮดรอลิก
3. ออกแบบแบบส่วนห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีช่องให้ส่วนส่งกำลังแกนอัด ช่องสายไฟ และช่องน้ำหล่อเย็น
4. ออกแบบและสร้างส่วนจ่ายกระแสตรงแบบพัลส์
5. ติดตั้งส่วนสุญญากาศพร้อมมาตรวัดความดัน
6. ออกแบบและสร้างส่วนส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ต่อเข้ากัน ติดตั้งมาตรวัดแรงกด และแกนอัดภายในตัว

7. ออกแบบ และติดตั้งท่อส่งน้ำหล่อเย็น และติดตั้งปั๊มน้ำเย็น และติดตั้งตัว สร้างน้ำเย็น แล้วทดสอบ ส่วน การไหลของน้ำหล่อเย็น
8. ออกแบบและสร้างส่วนท่อป้อนก๊าซเฉื่อย สำหรับส่งผ่านก๊าซ
9. ออกแบบและสร้าง ส่วนอัดขึ้นรูปชิ้นงาน แกรไฟต์
10. ทดสอบการตั้งคราะห์วัสดุ
11. ตรวจสอบและแก้ไขจุดผิดพลาด
12. เขียนรายงานสรุป

การดำเนินงาน	ระยะเวลา											หมายเหตุ		
	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.		ก.ย.	
1 คั้นข้อมูล สอบ ราคา ติดต่อผู้ขาย	←												→	
2 ออกแบบชุด โครง เหล็กและ โครง ประกอบส่วนส่ง กำลังอัด ไฮดรอลิก	←			→										
3 ออกแบบแบบห้อง สุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีช่องให้ ส่วนส่งกำลังแกนอัด ช่องสายไฟและช่อง น้ำหล่อเย็น	←			→										
4 ออกแบบและสร้าง ระบบจ่าย กระแสตรงแบบพัลส์	←							→						
5 ติดตั้งส่วน สุญญากาศพร้อม มาตรวัดความดัน		←		→										
6 ออกแบบและสร้าง ส่วนส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และ					←		→							

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วัสดุที่สามารถเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเองได้ เรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [1] โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเป็นวัสดุที่สามารถผันพลังงานความร้อนที่เกิดจากความแตกต่างของอุณหภูมิที่เกิดขึ้นบนวัสดุเป็นให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเอง โดยสามารถประยุกต์เป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกได้หลายแบบเช่น ประยุกต์เทอร์โมอิเล็กทริกสร้างไฟฟ้าจากความร้อนจากแสงแดดหรือเป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์

ประสิทธิภาพการผันพลังงานของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นจะแปรผันกับค่าประจำวัสดุโดยเรียกว่า ค่า Dimensionless of Figure of merit (ZT) [2] เป็นค่าที่ไม่มีหน่วย โดยถ้าค่า ZT ในวัสดุใดมีค่ามาก เมื่อนำมาสร้างเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกก็จะสามารถผันพลังงานได้มากด้วย สำหรับ ZT ตามทฤษฎีนั้นจะมีค่าได้ไม่จำกัด แต่ในปัจจุบันวัสดุ เทอร์โมอิเล็กทริกมีค่าอยู่ที่ ประมาณ 1 ถึง 2 สำหรับค่า ZT นั้นสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ $ZT = \sigma S^2 T / K$ เมื่อ σ คือ ค่าสภาพความนำไฟฟ้า S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค T คือ ค่าอุณหภูมิ และ K คือ ค่าสภาพนำความร้อน โดยค่า σ S และ K ทั้ง 3 ค่านี้ คือค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับวัสดุนั้นๆ สำหรับค่า K นั้น เป็นผลรวมของค่าสภาพนำความร้อนของพาหะนำไฟฟ้า (K_e)และค่าสภาพนำความร้อนของโฟนอน (โครงผลึก) (K_{ph}) คือ $K = K_e + K_{ph}$ เมื่อ K_e คือ the thermal conductivity of electronic contribution และ K_{ph} คือ the thermal conductivity of the phonon ดังนั้นค่า ZT มีความสัมพันธ์ใหม่เป็นดังนี้
$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_e + K_{ph}}$$

ในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้มีประสิทธิภาพสูงนั้นสามารถทำได้โดยการพัฒนาวัสดุให้มีค่า ZT สูงขึ้น โดยมีปัจจัยที่จะให้ค่า ZT สูงขึ้นได้ เป็นไปตามพฤติกรรมดังแสดงในรูปที่ 2.1

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K} \quad K = K_e + K_{ph}$$

- High Seebeck coefficient
- High electrical conductivity
- Low thermal conductivity

รูปที่ 2.1 แสดงปัจจัยที่ผลต่อการเพิ่มของค่า ZT

จากรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่า ค่า ZT ของวัสดุจะมีสูงขึ้นไปได้ เมื่อค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุนั้น มีค่า S และ σ มีค่าสูงมากๆ แต่ค่า K ต้องมีค่าน้อยมากๆ และต้องมีค่า T สูงมากๆด้วย (คือสามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆได้) เมื่อพิจารณาพารามิเตอร์ทั้ง 3 ตัวซึ่งมีความสัมพันธ์เป็นดังนี้

สัมประสิทธิ์ซีเบค (S)

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{n}{N_0}\right)$$

และสามารถเขียนในสมการของ

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{q} k_B T \left\{ \frac{d[\ln \sigma(E)]}{dE} \right\}_{E=E_F}$$

ซึ่งจะมีค่าสูงมากในวัสดุโครงสร้างแบบ nano structure

ค่าสภาพความนำไฟฟ้า (σ)

$$\sigma = e\mu n$$

ค่าสภาพความนำความร้อน ($K=K_e+K_{ph}$)

$$K_e = L_o \sigma T$$

K_{ph} นั้นจะเกี่ยวข้องกับโฟนอน (จะได้กล่าวถึงในย่อหน้าต่อไป)

เมื่อ e คือ the electronic charge,

k_B คือ the Boltzmann's constant,

μ คือ electronic mobility,

n คือ carrier density,

N_0 คือ total host atom site,

L_o คือ Lorenz factor ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)

จากความสัมพันธ์ของพารามิเตอร์ทั้ง 3 ตัว จะเห็นได้ว่า S σ และ K_e มีความผูกพันเชื่อมโยงไปยังค่า n ดังนั้นถ้าต้องการเพิ่ม ZT ด้วยการเลือกเพิ่ม S และ σ ก็จะส่งผลให้เกิดการลดค่า K_e ด้วย หรือ ถ้าต้องการเพิ่ม ZT ด้วยการเลือกลด ค่าของ K_e ลง ก็จะส่งผลต่อการลดค่าของ σ และ S ด้วย ดังนั้นวิธีที่ดีที่สุดที่ทำให้การเพิ่ม ZT ที่ไม่ส่งผลต่อตัวอื่นก็คือ การเลือกลด ค่า K_{ph} ซึ่งเกี่ยวข้องกับโครงผลึก ซึ่งไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่า σ และ S และเลือกการเพิ่มค่า S ด้วยการทำให้เป็นวัสดุโนโครงสร้างแบบ nano structure ซึ่งไม่มีผลต่อการลดค่า σ ด้วย

สำหรับการลดค่า K ด้วยการลดค่า K_{ph} ซึ่งเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการควบคุมค่า K_{ph} [3] สามารถพิจารณาได้จาก กระบวนการกระเจิงโฟนอน phonon scattering processes ซึ่งสามารถแสดงในรูปของ relaxation times โดยมีสมการ combination relaxation time (τ_C) เป็น $\frac{1}{\tau_C} = \frac{1}{\tau_P} + \frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_B}$ เมื่อ τ_P คือ the relaxation time depending on phonon-phonon scattering (normal and umklapp processes), $\tau_D (=C_D\omega^4)$ คือ the relaxation time depending on point-defect scattering, $\tau_B (=Vs/L)$ คือ the relaxation time depending on boundary scattering

เมื่อ ω คือ ความถี่โฟนอน V_s คือ ความเร็วเสียง และ L คือ characteristic length

สำหรับการคาดเดาค่าต่ำสุดของ lattice thermal conductivity ของวัสดุต่าง ๆ นั้นสามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ของ callaway [3] ดังนี้

$$K_{ph(min)} = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^{\Theta_D/T} \int_0^{\Theta_D/T} \tau_C(x) \left(\frac{x^4 e^x}{e^x - 1} \right) dx$$

เมื่อ k_B คือ the Boltzmann's constant

v_s คือ the average phonon group velocity (two transverse and one longitudinal modes)

Θ_D คือ the Debye temperature

$x = \hbar\omega/k_B T$ คือ dimensionless with Planck's constant

ω คือ the frequency of excitations

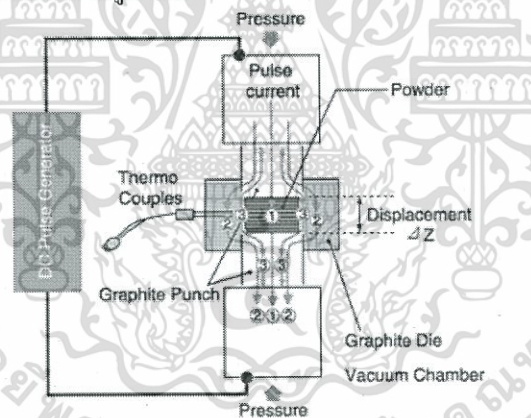
τ_C คือ the total phonon relaxation time

จากสมการ $K_{ph(min)}$ จะเห็นได้ว่าจะเกี่ยวข้องกับค่าคงที่เป็นส่วนใหญ่ ค่าที่สามารถจัดการได้คือค่า τ_C , v_s , ω และเมื่อพิจารณา ค่า τ_D จะเห็นได้ว่า ค่า relaxation time ขึ้นกับค่า ความถี่โฟนอน ดังนั้นการจัดการกับสมการของ callaway จะเกี่ยวข้องกับการจัดการค่า ความถี่โฟนอน ซึ่งก็จะไปสัมพันธ์กับค่าความเร็วเสียง ส่วนค่า τ_B (the relaxation time depending on boundary scattering) นั้นจะเกี่ยวข้องกับค่าความเร็วเสียง และค่า characteristic length (L) ซึ่งสามารถจัดการค่าดังกล่าวโดยทำให้เกิดการกระเจิงที่ขอบ และต้องทำให้เกิดค่า L น้อย ซึ่งสามารถทำให้เกิดการกระเจิง และค่า L น้อย ได้ในโครงสร้างวัสดุที่มี boundary grain size ขนาดเล็ก ยังมีขนาดของ boundary grain size เล็กระดับ nano ได้ยิ่งดี ดังนั้นการจัดการกับค่า K_{ph} ให้มีค่าน้อยลงทำได้

โดยต้องจัดการให้เกิดการกระเจิงโฟนอน โดยการสร้างขนาด boundary grain size ที่เล็กระดับ nano ขึ้นในวัสดุ

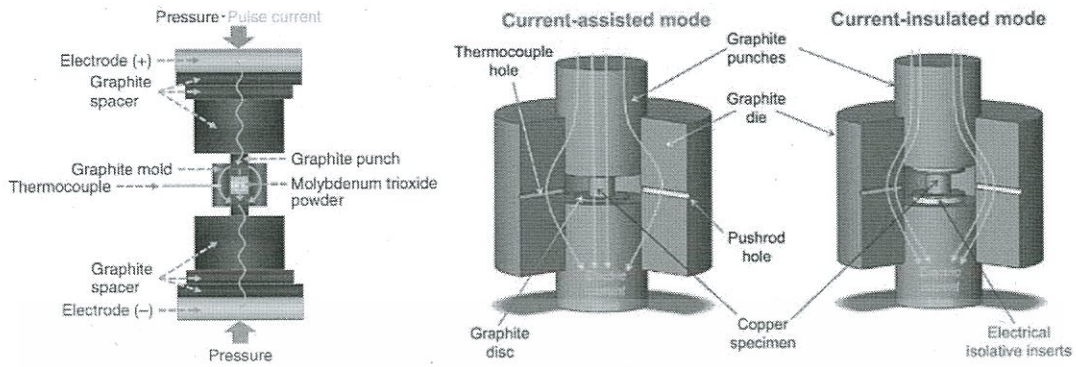
สำหรับการสังเคราะห์วัสดุให้ได้ผลึกแบบก้อนและได้ grain size ระดับ nano นั้น สามารถสังเคราะห์ด้วยวิธีการแบบสปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง มีรายละเอียดดังนี้

การสังเคราะห์วัสดุด้วย สปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง [4] เป็นการสังเคราะห์วัสดุด้วยการอาศัยหลักการจากปรากฏการณ์ สปาร์ก ดีสชาร์จด้วยไฟฟ้า ซึ่งเป็นการกระบวนการที่ใช้พลังงานสูง จาก การสปาร์กด้วยแรงดันไฟฟ้าต่ำของพัลส์กระแส ที่สามารถทำให้เกิดการสปาร์กให้อุณหภูมิสูงเกิดขึ้นเฉพาะที่ โดยสามารถทำให้มีอุณหภูมิ สูงถึง 2000 C เกิดกับสารตั้งต้นวัสดุที่ใช้สังเคราะห์สารในเวลาอันสั้นเพียง 5 ถึง 20 นาที โดยกระบวนการสังเคราะห์สารนั้นเกิดขึ้นจากการได้รับความร้อนและการแพร่ของไฟฟ้าด้วยพลังงานที่สูงมาก โดยกระบวนการที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์ด้วยวิธี สปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง ประกอบด้วย (1)การระเหย (Vaporization), (2)การหลอม (melting) และ(3)การหลอมผนึก (sintering) ที่ใช้เวลาการสังเคราะห์จนเสร็จสมบูรณ์ เพียง 5 ถึง 20 นาที ดังแสดงในรูป 2.2



รูปที่ 2.2 กระบวนการ สปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง

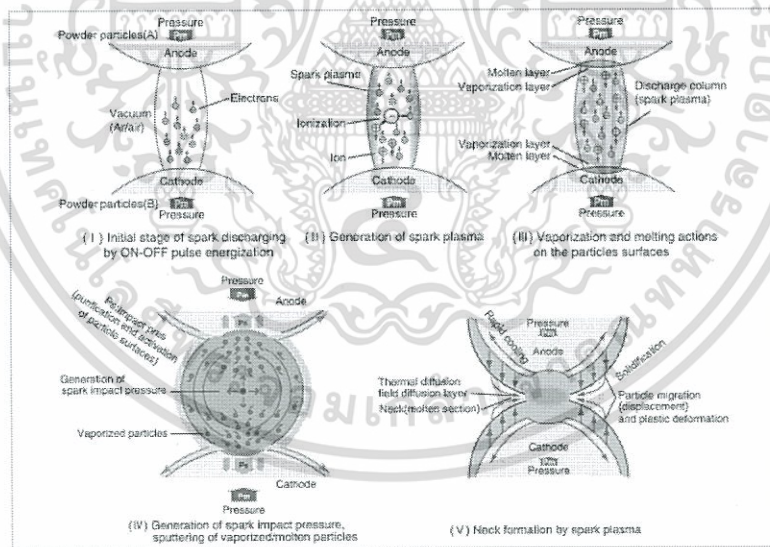
เป็นการสังเคราะห์ที่มีการใช้แรงดันคัสตารตั้งต้นช่วยในการสังเคราะห์ด้วย และใช้พัลส์ของกระแสไฟฟ้าตรงที่มีการ เปิด-ปิด เป็นพัลส์ ดังนั้นการสังเคราะห์วัสดุสารตั้งต้นจะเกิดจุดสปาร์กดีสชาร์จ และจุดความร้อนขึ้นจากความร้อนแบบจุดฮีดติง ทำให้เกิดการส่งผ่านความร้อน แบบกระจายไปยังสารตัวอย่างอย่างทั่วถึง ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงมากในการสังเคราะห์สารแต่ใช้พลังงานต่ำ โดยมีองค์ประกอบส่วนต่างๆสำหรับการเกิด สปาร์ก พลาสมา ดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.3 กลไกการหลอมรวมผลึก

กลไกการหลอมรวมผลึก

เมื่อ สปาร์ก ดีสชาร์จ เกิดขึ้นในระหว่างช่องว่างของผงวัสดุ จะเกิดความร้อนสูงมากมีอุณหภูมิสูงถึงหลายพันในช่องว่างนั้น นี่เป็นสาเหตุทำให้เกิด การระเหย การหลอมบนผิวของผงวัสดุ จากนั้นเกิดการหลอมรวมติดกันของผงที่อยู่ติดกันขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.3

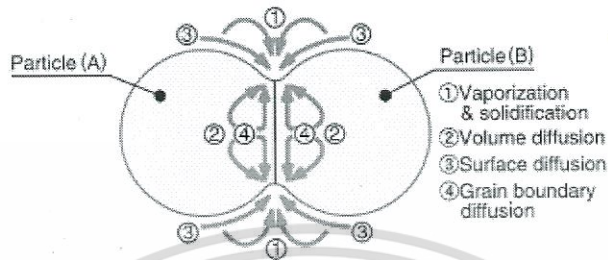


รูปที่ 2.4 กลไกกระบวนการสังเคราะห์แบบสปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง

จากกระบวนการสังเคราะห์แบบสปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง ซึ่งประกอบด้วย (1)การระเหย (Vaporization), (2)การหลอม (melting) และ(3)การหลอมผนึก (sintering) จะเกิดการสร้างผลึกของวัสดุตามขั้นตอนดังนี้ i)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดการเชื่อมกันของผงสารวัสดุ (ii) เกิดการแพร่ปริมาตรตัวของผงวัสดุเข้าติดกัน (ii) เกิดการแพร่หลอมรวมผิวของผงวัสดุเข้าเป็นเนื้อเดียวกัน และ (iv) แพร่หลอมรวมเป็นเกรนเดียวกัน ดังแสดงในรูป



รูปที่ 2.5 กระบวนการหลอมเป็นเกรนเดียวกัน

ข้อดีของการสังเคราะห์วัสดุด้วยสปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง คือ

- 1) วัสดุได้ความหนาแน่นถึง 99%เนื่องจากการหลอมรวมผิวของผงวัสดุที่ติดกัน
- 2) ใช้เวลาสั้นมากในการสังเคราะห์ 5 ถึง 20 นาที เพราะเกิดความร้อนสูงขึ้นรวดเร็ว
- 3) สามารถสังเคราะห์วัสดุแบบก้อนได้ (bulk fabrication) ไม่เกิดโครงสร้างแบบ amorphous
- 4) สามารถเกิด nano-crystallization ภายในก้อนวัสดุได้

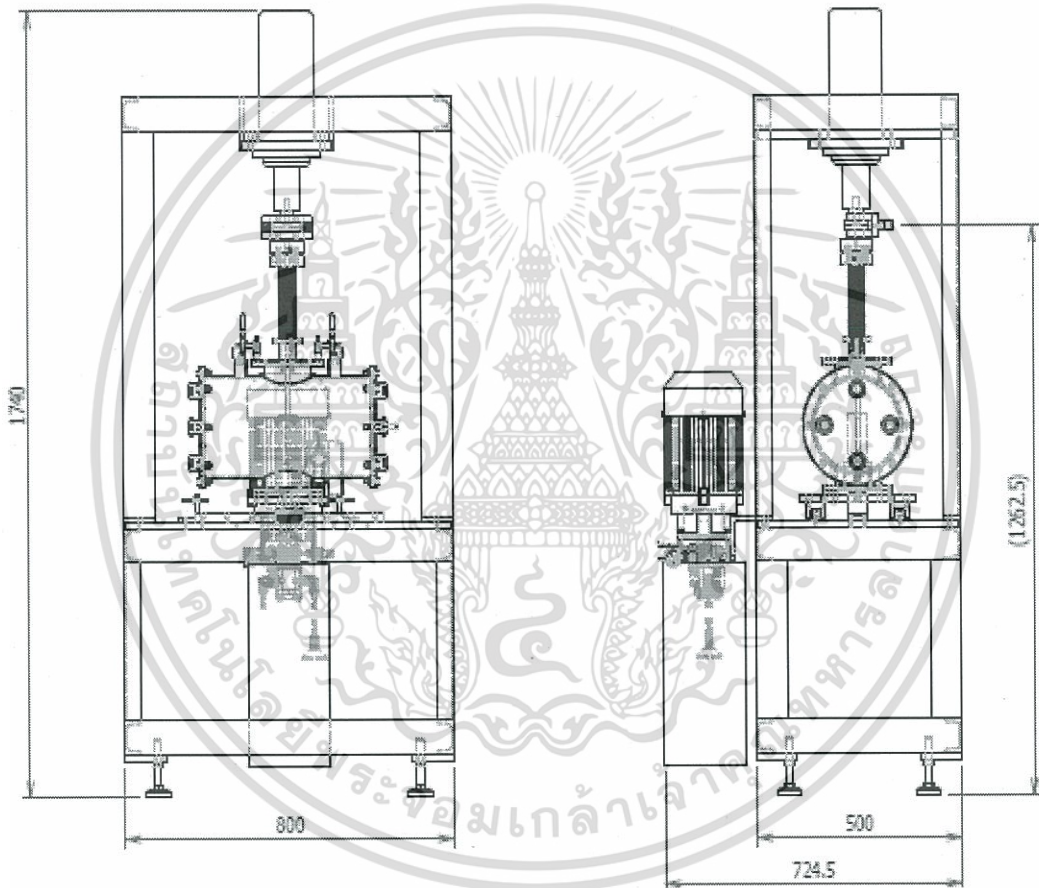
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจออกแบบและสร้าง ต้นแบบเครื่องสปาร์ก พลาสมา ซินเตอร์ริง สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีดำเนินการวิจัย

การออกแบบและสร้าง ต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก มีโครงสร้างภาพโดยรวมแสดงดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 โครงสร้างภาพรวมของต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง สำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

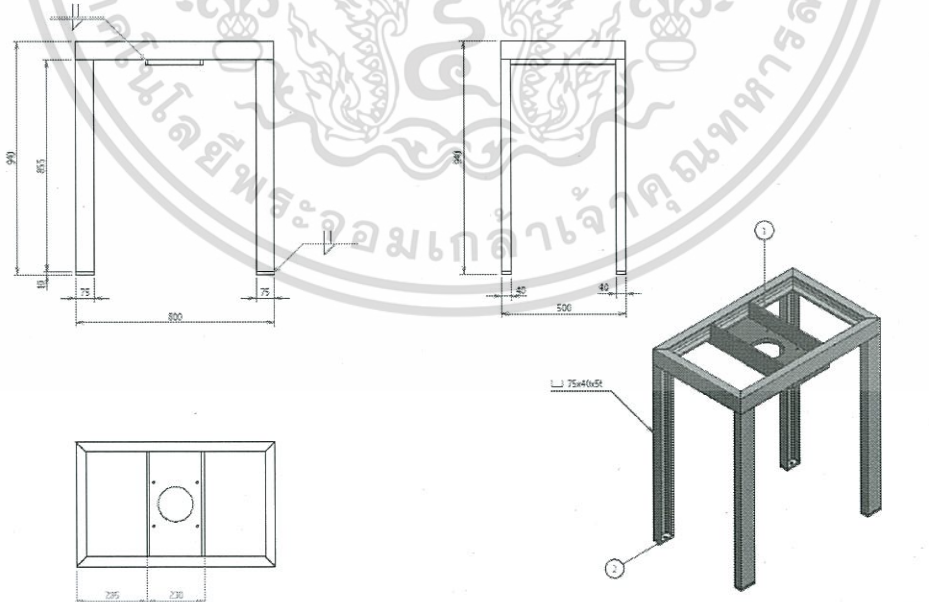
มีขั้นตอนการสร้างและออกแบบเป็นแยกเป็น ส่วนประกอบย่อยได้ 8 ขั้นตอน ดังนี้

1. ออกแบบชุดโครงเหล็กและ โครงประกอบส่วนส่งกำลังอัดไฮดรอลิก
2. ออกแบบเบบส่วนห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีช่องให้ส่วนส่งกำลังแกนอัด ช่องสายไฟ และช่องน้ำหล่อเย็น
3. ออกแบบและสร้างส่วนจ่ายกระแสตรงแบบพัลส์
4. ออกแบบและสร้างส่วนส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ต่อเข้ากัน ติดตั้งมาตรวัดแรงกด และแกนอัดภายในตัว
5. ออกแบบ และติดตั้งท่อส่งน้ำหล่อเย็น และติดตั้งปั้มน้ำเย็น และติดตั้งตัว สร้างน้ำเย็น แล้วทดสอบ ส่วน การไหลของน้ำหล่อเย็น
6. ออกแบบและสร้างส่วนท่อก๊าซเพื่อส่งผ่านก๊าซพร้อมมาตรวัดความดันห้องสุญญากาศ
7. ออกแบบและสร้างส่วนอัดขึ้นรูปชิ้นงาน แกรไฟต์และสแตนเลส
8. ทดสอบการสังเคราะห์วัสดุ

รายละเอียดแต่ละขั้นตอนการสร้างและออกแบบดังนี้

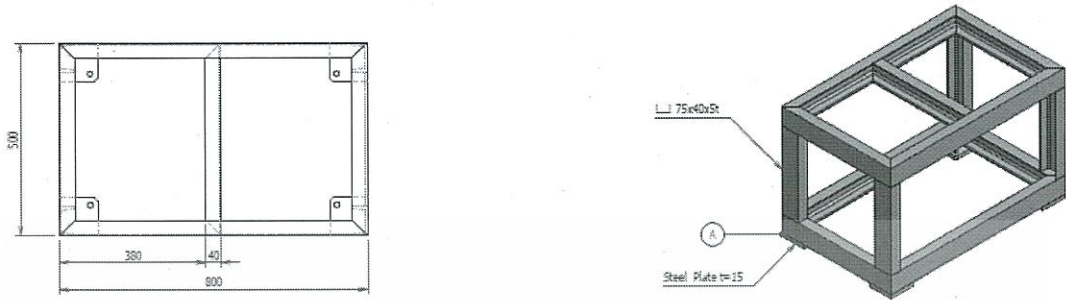
3.1) การออกแบบและสร้างระบบอัดไฮดรอลิกและมาตรวัดความดันการอัด

3.1.1) แบบโครงสร้าง



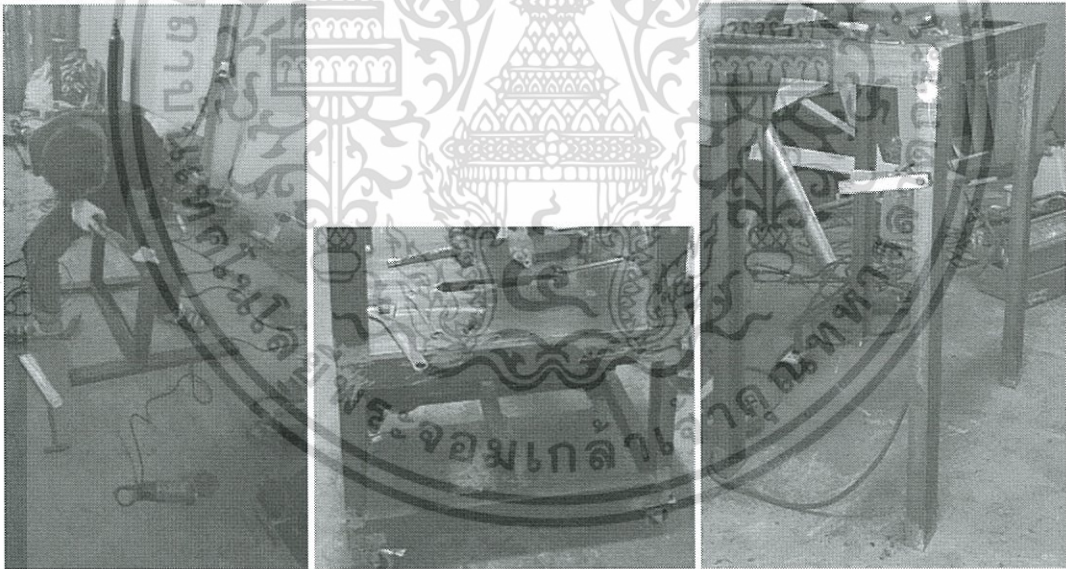
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.2 แบบโครงสำหรับระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง (วัสดุ: เหล็กกล้า)



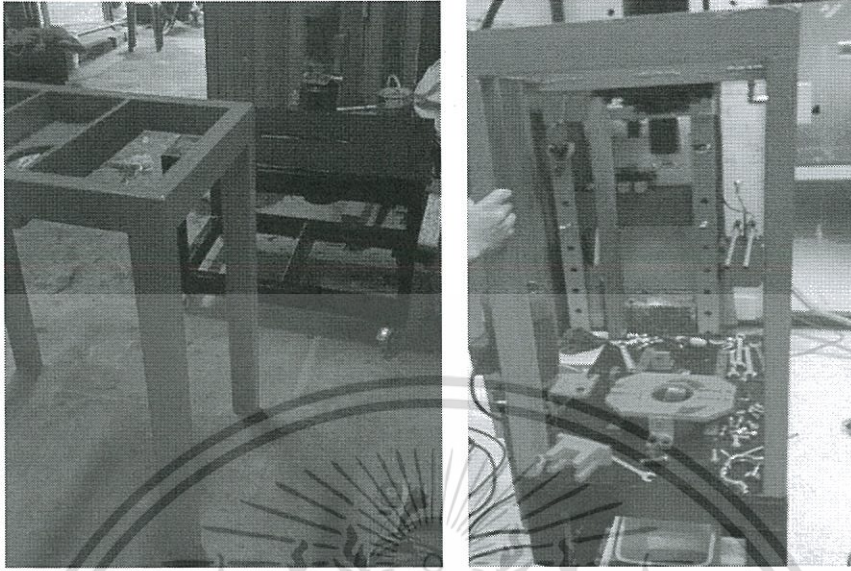
รูปที่ 3.3 แบบฐานสำหรับวางโครงระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง (วัสดุ: เหล็กกล้า)

3.1.2) การสร้างและการประกอบขึ้นโครงสร้าง



รูปที่ 3.4 ฐานวางและโครงเหล็กของระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง ที่สร้างจริง

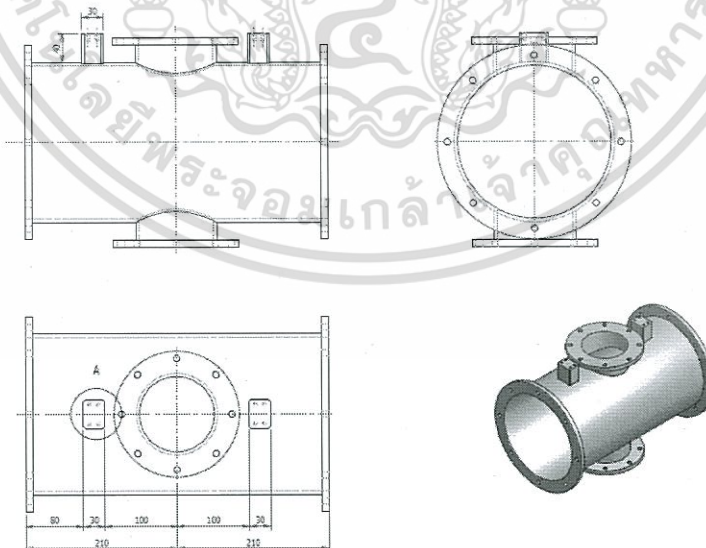
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 การประกอบฐานวางและ โครงเหล็กของระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงที่พ้นสี่แล้ว

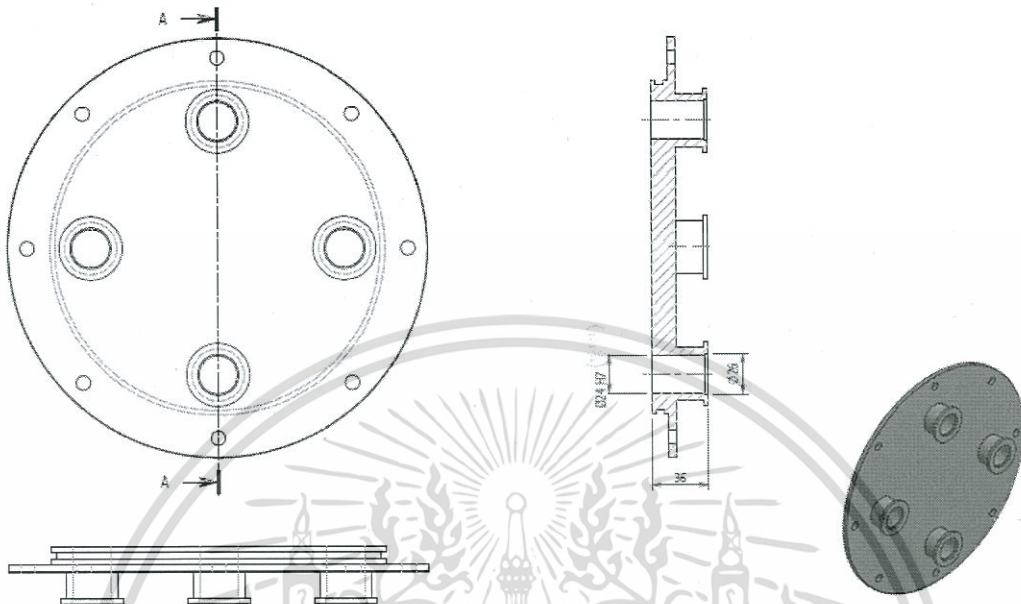
3.2) ออกแบบแบบส่วนห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีช่องให้ส่วนส่งกำลังแกนอัด ช่องสายไฟและ ช่องนำหล่อเย็น

3.2.1) แบบห้องสุญญากาศ (vacuum chamber)



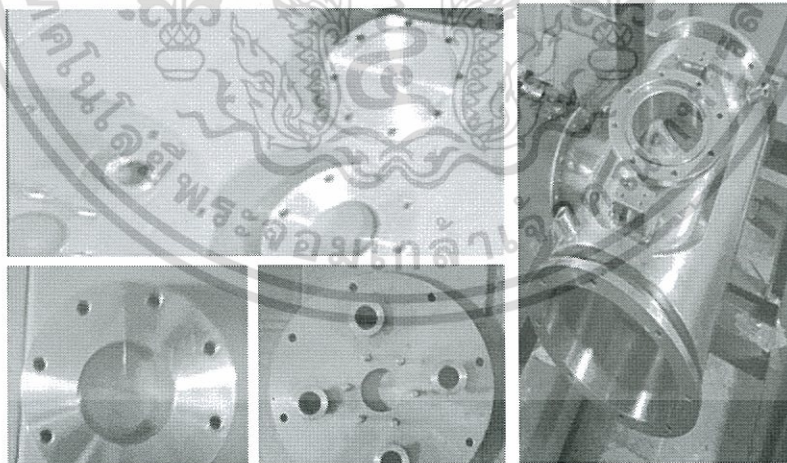
รูปที่ 3.6 แบบภาพรวมห้องสุญญากาศ (วัสดุ: สแตนเลส)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



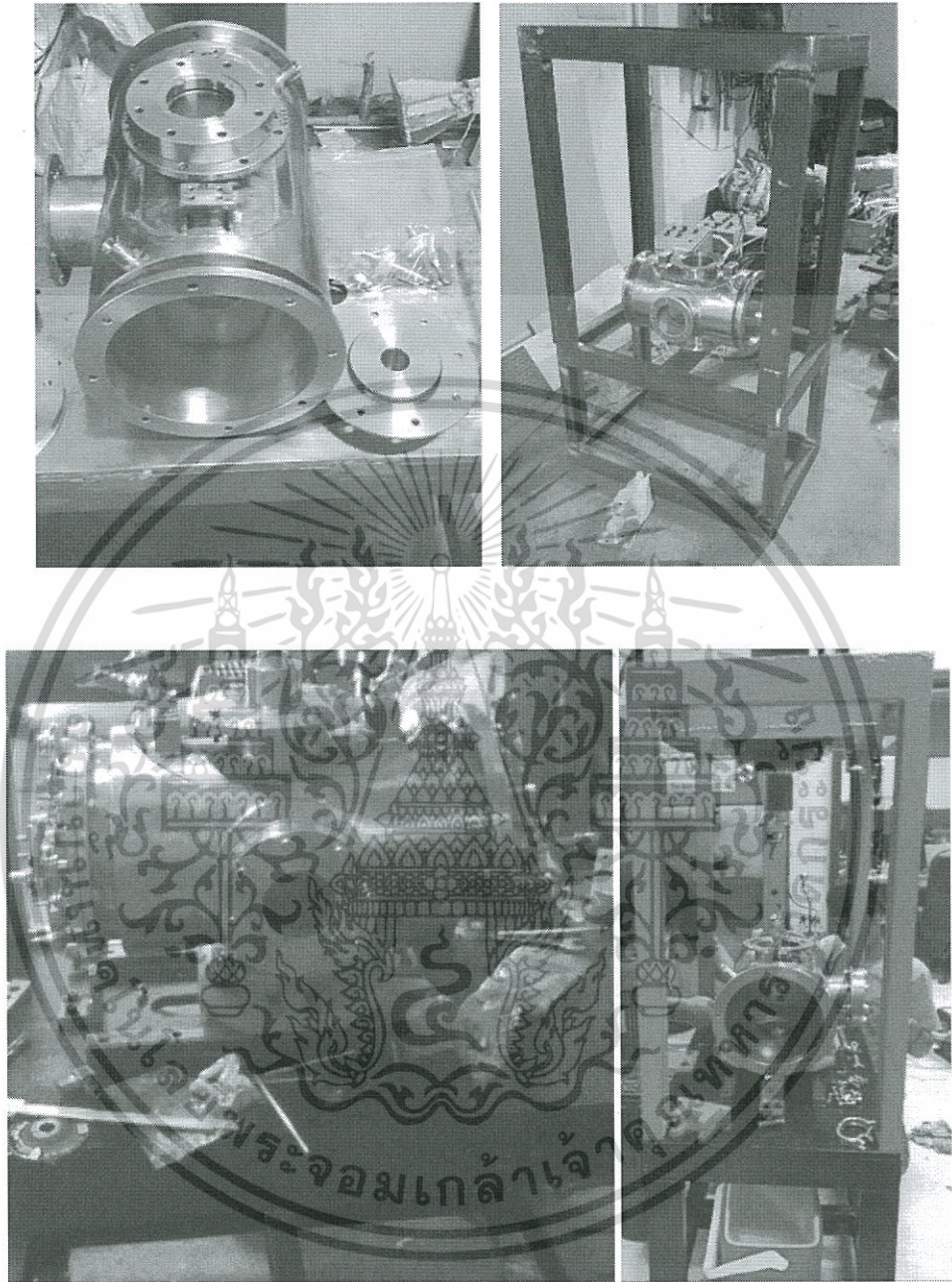
รูปที่ 3.7 แบบฝาปิดห้องสุญญากาศ (วัสดุ: สแตนเลส)

3.2.2 การสร้างและการประกอบชิ้นโครงห้องสุญญากาศ



รูปที่ 3.8 การสร้างห้องสุญญากาศพร้อมห้องหล่อเย็น ชิ้นจริงจากวัสดุสแตนเลส

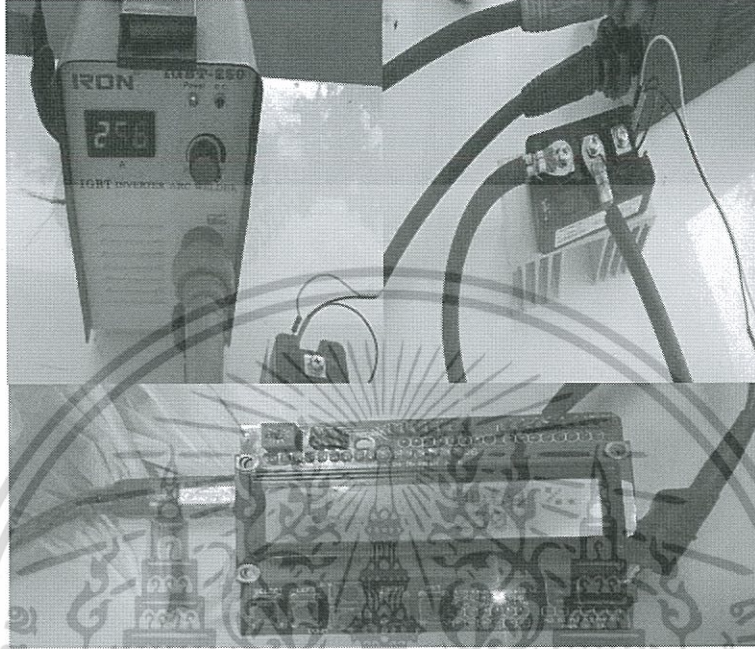
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 การนำห้องสุญญากาศประกอบเข้ากับโครงเหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

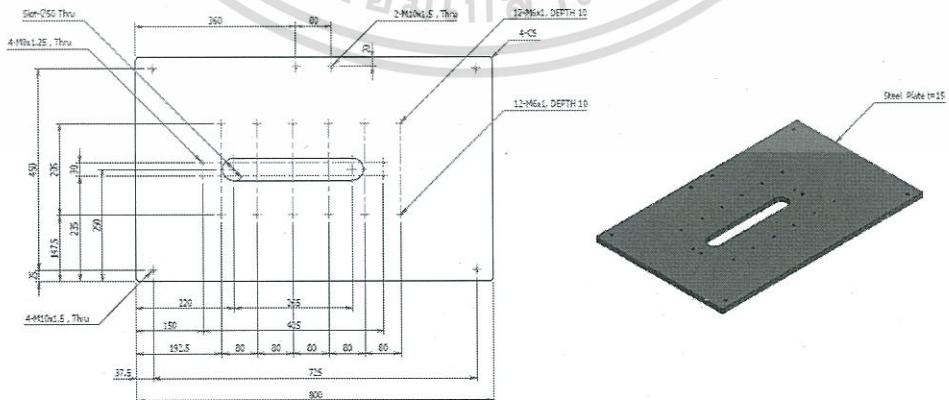
3.3) ออกแบบและสร้างส่วนจ่ายกระแสตรงแบบพัลส์



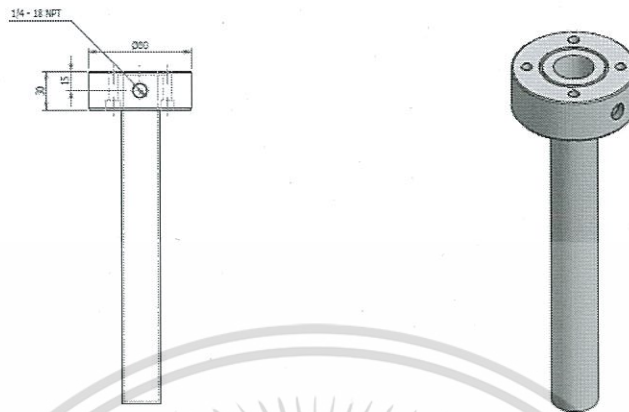
รูปที่ 3.10 ระบบควบคุมและจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงแบบพัลส์

3.4) ออกแบบและสร้างส่วนส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ต่อเข้ากัน ติดตั้งมาตรวัดแรงกด และแกนอัดภายในตัว

3.4.1) แบบฐานกระบอกอัดแกนอัดส่งกำลัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



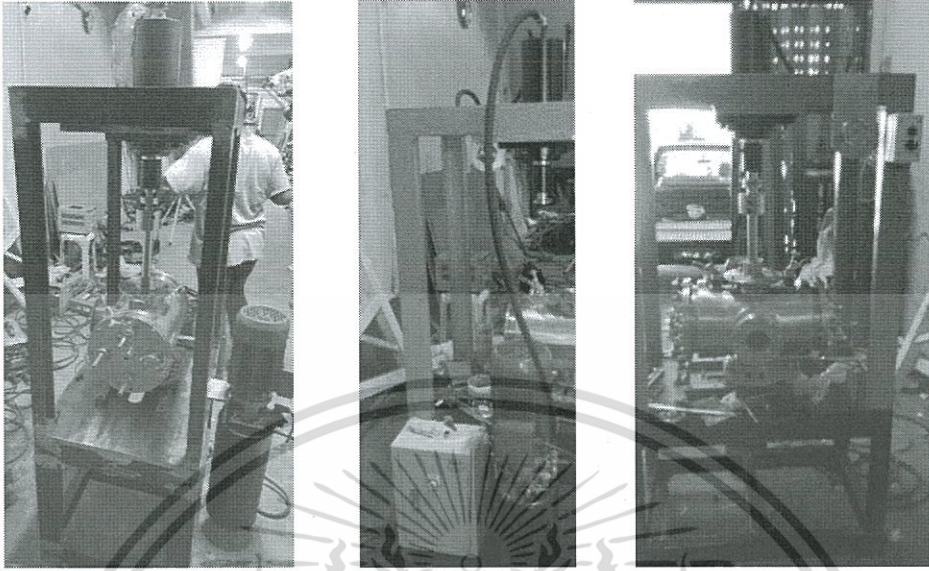
รูปที่ 3.11 แบบฐานกระบอกอัดแกนอัดส่งกำลัง

3.4.2) สร้างและประกอบส่วนส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ต่อเข้ากัน ติดตั้งมาตรวัดแรงกด และแกนอัดภายในตัว



รูปที่ 3.12 ส่วนประกอบชุดส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด

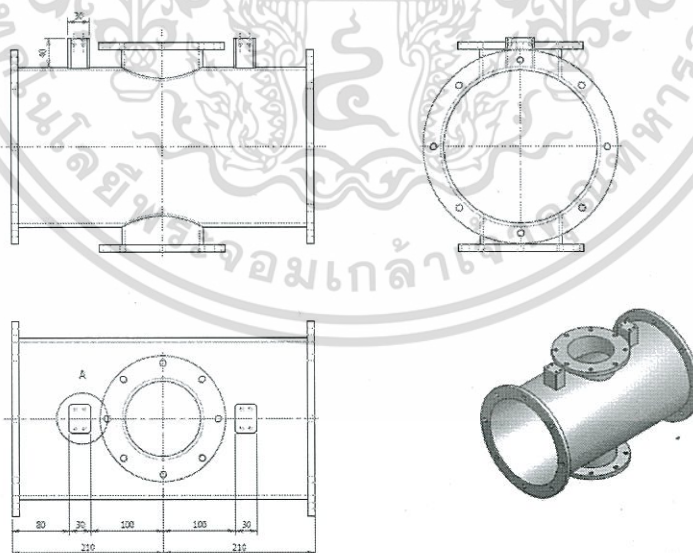
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



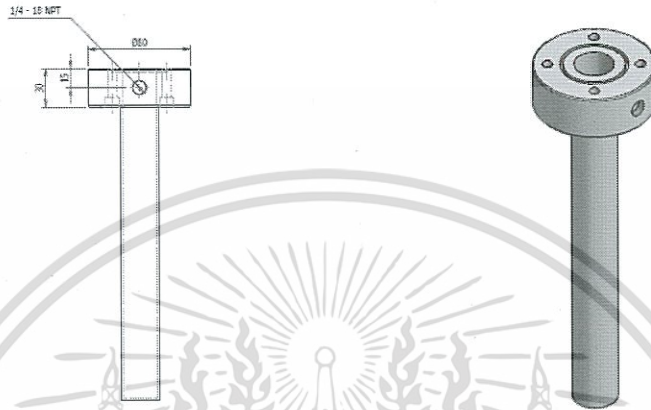
รูปที่ 3.13 ประกอบชุดส่งกำลังอัด อัด ไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ติดตั้งมาตรวจวัดแรงกด

3.5) ออกแบบและติดตั้งท่อส่งน้ำหล่อเย็น และติดตั้งปั้มน้ำเย็น และติดตั้งตัว สร้างน้ำเย็น แล้วทดสอบ ส่วน การไหลของน้ำหล่อเย็น

3.5.1 แบบโครงสร้าง

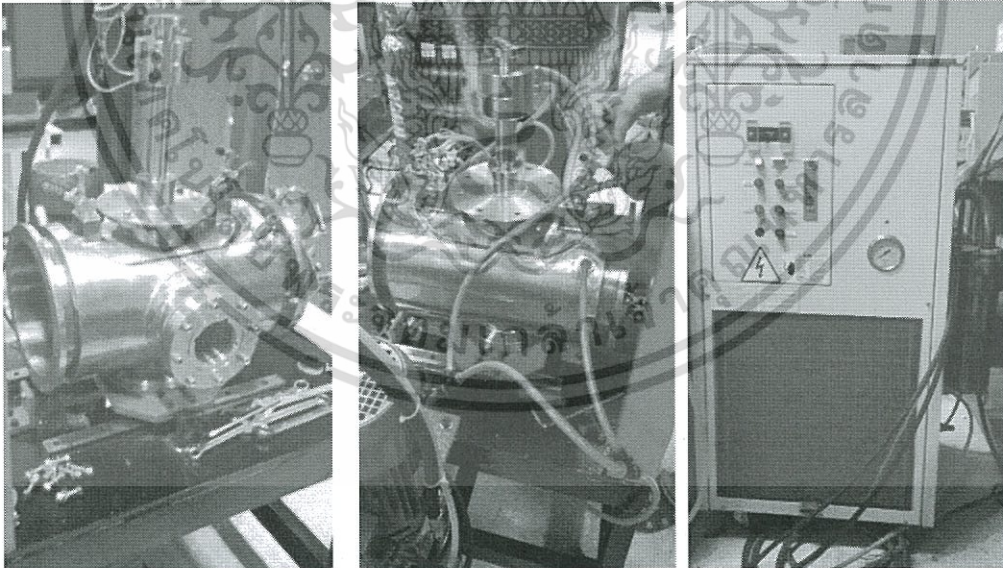


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.14 แบบระบบน้ำหล่อเย็นรอบระบบห้องสุญญากาศและรอบแกนอัด

3.5.2 การสร้างและประกอบ

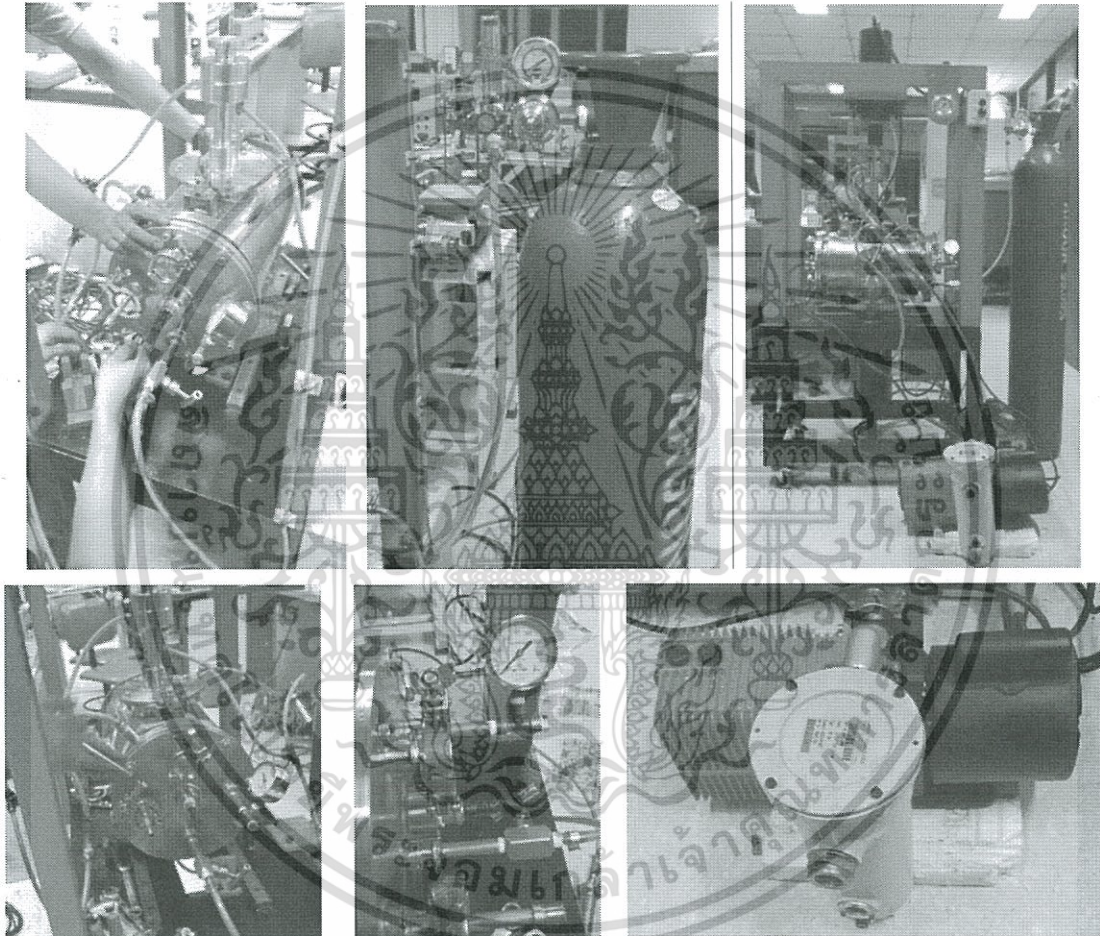


รูปที่ 3.15 การประกอบระบบน้ำหล่อเย็นจากตัวทำความเย็นไประบายความร้อนรอบห้องสุญญากาศและรอบแกนอัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6) ออกแบบและสร้างส่วนท่อก๊าซเฉื่อยสำหรับส่งผ่านก๊าซพร้อมมาตรวัดความดันห้องสุญญากาศ

การประกอบตัวจริงของระบบปั๊มสุญญากาศ มาตรวัดความดันและท่อก๊าซเฉื่อยสำหรับส่งผ่านก๊าซพร้อมมาตรวัดความดันห้องสุญญากาศ

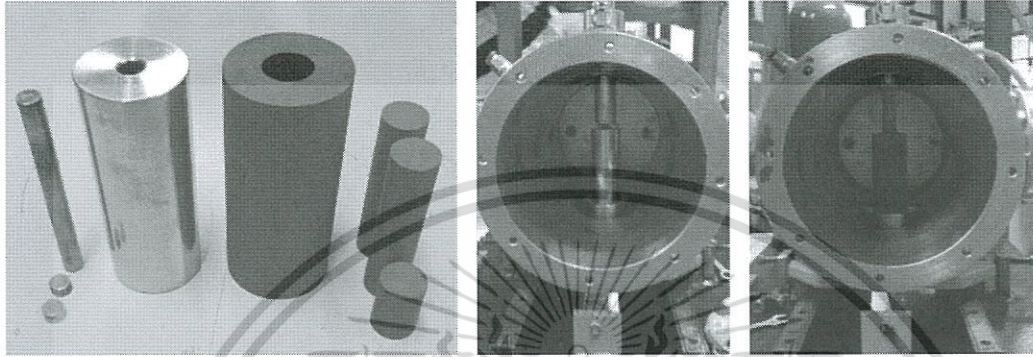


รูปที่ 3.16 การประกอบปั๊มสุญญากาศและท่อก๊าซเฉื่อยสำหรับส่งผ่านก๊าซพร้อมมาตรวัดความดันห้องสุญญากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

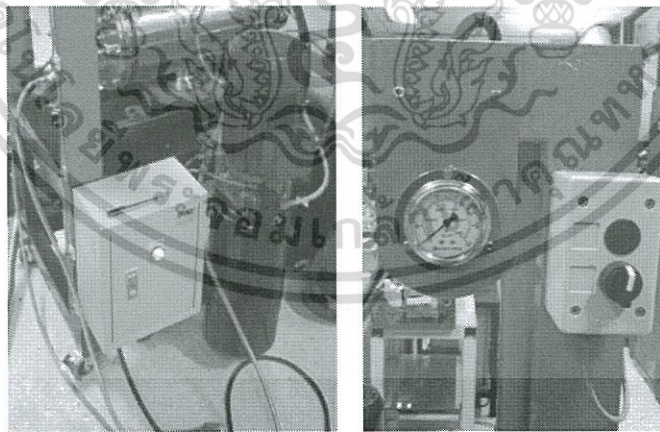
3.7) ออกแบบและสร้างส่วนอัดขึ้นรูปชิ้นงาน แกรไฟต์ และสแตนเลส

3.7.1 สร้างและประกอบตัวอัดขึ้นรูปเข้ากับห้องสุญญากาศต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง



รูปที่ 3.17 การประกอบ ครอบอัด กราไฟต์ และสแตนเลส อัดขึ้นรูปเข้ากับห้องสุญญากาศต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง

3.7.2 สร้างและประกอบระบบอัดขึ้นรูปด้วยระบบอัดไฮดรอลิก เพาเวอร์ยูนิต เข้าต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง

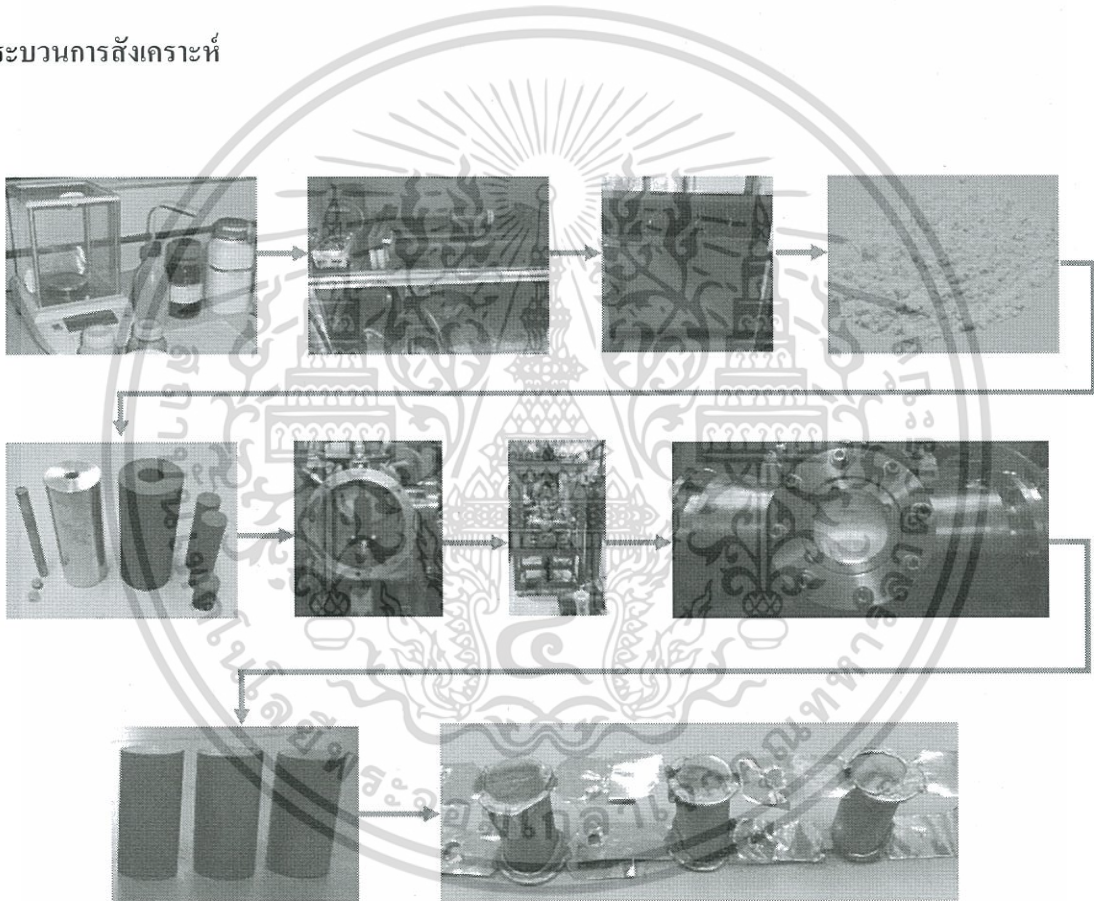


รูปที่ 3.18 การประกอบตัวอัดขึ้นรูป ด้วย ระบบอัดไฮดรอลิก เพาเวอร์ยูนิต พร้อมมาตรวัดความดัน

3.8) ทดสอบการสังเคราะห์วัสดุ

กระบวนการสังเคราะห์เริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นที่เป็นผงซึ่งตามสัดส่วน โมลและผสมให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำมาบรรจุในขวดพลาสติกเพื่อหมุนด้วยระบบหมุนผสมชนิด ball milling ที่มีเม็ดเซอร์โคเนียร์เป็นตัวควบคุมอยู่ในขวดและมีแอลกอฮอล์ช่วยในการบด จากนั้นนำผงเคมีที่ถูกผสมบดเป็ยกด้วยแอลกอฮอล์ไปอบจนได้ผงเคมีที่แห้งสนิท แล้วเอาเข้าในกระบอกอัดขึ้นรูปนำเข้าไปสังเคราะห์ในระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง

กระบวนการสังเคราะห์



รูปที่ 3.19 ขั้นตอนการสังเคราะห์สำหรับระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง

บทที่ 4

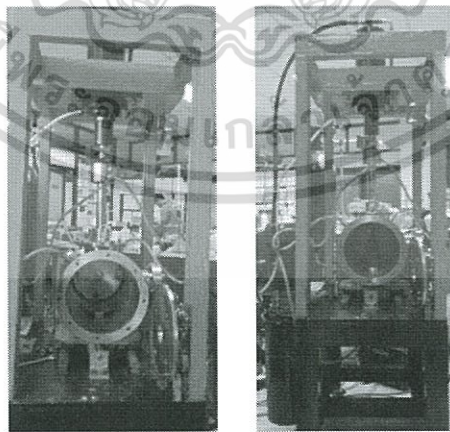
ผลการวิจัย

4.1 การออกแบบและสร้าง

ระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริงสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเมื่อทำการสร้างสำเร็จมีโครงสร้างดังรูปที่ 4.1-4.7

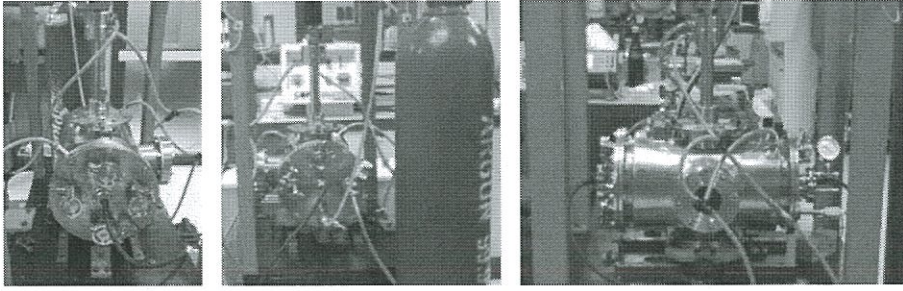


รูปที่ 4.1 ระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริงสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

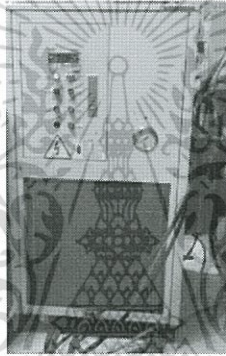


รูปที่ 4.2 โครงสร้างภายในระบบต้นแบบเครื่องสปาร์กพลาสมาซินเตอร์ริง

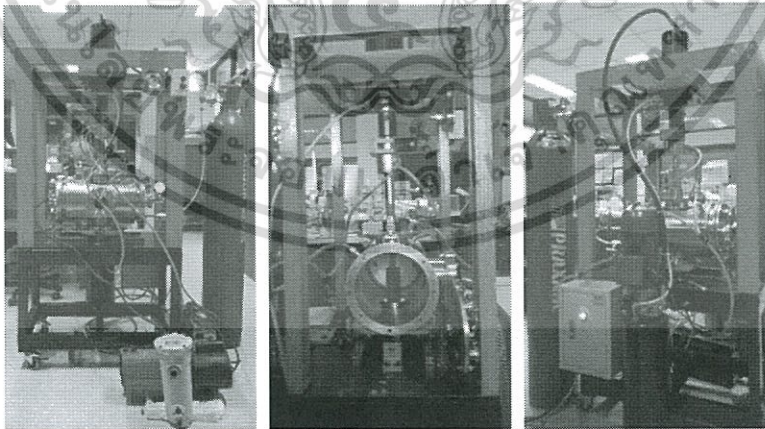
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ด้านข้างและด้านหน้าเป็นกระจกใสทนความร้อน ของระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์
ริงและการต่ออุปกรณ์ต่อพ่วงต่างๆ

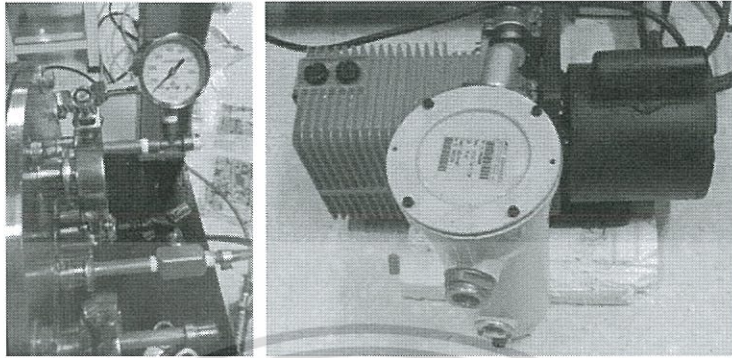


รูปที่ 4.4 ตู้ทำความเย็น

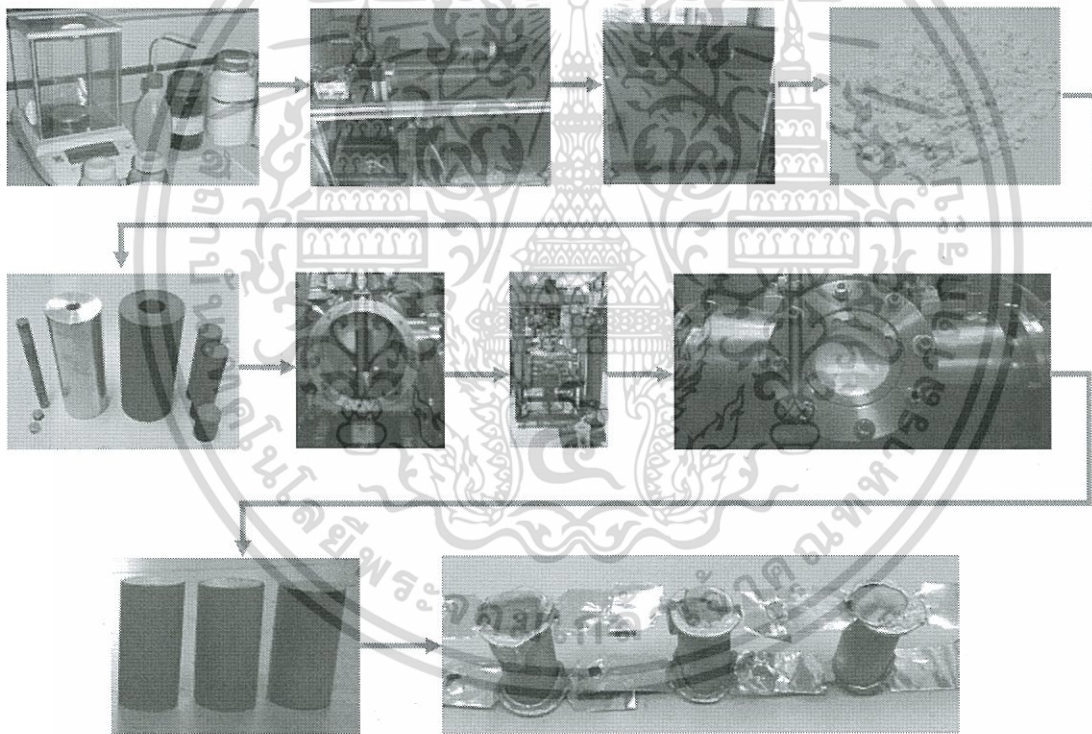


รูปที่ 4.5 โครงสร้างระบบเตาเผาอาร์คร้อน ด้านหน้า ด้านใน ด้านหลัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 การต่อสายปั๊มสุญญากาศและปั๊มสุญญากาศ



รูปที่ 4.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในระบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสุญญากาศ ได้เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและทำการต่อขั้วไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ประสบความสำเร็จในการพัฒนาระบบเตาสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งในการพัฒนาได้แบบขั้นตอนดังนี้

1. การพัฒนาชุดโครงเหล็กและโครงประกอบส่วนส่งกำลังอัดไฮดรอลิก
2. การพัฒนาส่วนห้องสุญญากาศ (vacuum chamber) ที่มีช่องให้ส่วนส่งกำลังแกนอัด ช่องสายไฟและช่องน้ำหล่อเย็น และส่วนท่อป้อนก๊าซเฉื่อย
3. การพัฒนาส่วนจ่ายกระแสตรงแบบพัลส์
4. การพัฒนาส่งกำลังอัด อัดไฮดรอลิก และส่วนส่งกำลังแกนอัด ต่อเข้ากัน ติดตั้งมาตรวัดแรงกด และแกนอัดภายในตัว
5. การพัฒนาท่อส่งน้ำหล่อเย็น และติดตั้งปั้มน้ำเย็น และติดตั้งตัว สร้างน้ำเย็น แล้วทดสอบส่วน การไหลของน้ำหล่อเย็น
6. และสร้างส่วนท่อป้อนก๊าซเฉื่อย ส่วนอัดขึ้นรูปชิ้นงาน แกรไฟต์

จึงได้ระบบเตาสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงที่มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก คือ สำหรับสังเคราะห์เทอร์โมอิเล็กทริกให้ความหนาแน่นมากกว่า 80 % เนื่องจากมีการหลอมรวมผนังของผิววัสดุที่ติดกัน ใช้เวลาสั้นมากในการสังเคราะห์ในเวลาสั้น ประมาณ 5 ถึง 20 นาที เพราะเกิดความร้อนสูงขึ้นรวดเร็ว สังเคราะห์วัสดุแบบก้อนได้ (bulk fabrication) ไม่เกิดโครงสร้างแบบ amorphous และสามารถเกิด nano-crystallization ภายในก้อนวัสดุได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ยังต้องมีการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากระบบเตาสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริงดังกล่าวเพิ่มขึ้นอีก เพื่อให้ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพในการผันพลังงาน

บทที่ 6 สรุปผลผลิตที่ได้จากงานวิจัย

6.1 สรุปรายชื่อและรายละเอียดผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้

รายงานผลผลิตจากโครงการวิจัยที่ได้รับการจัดสรรเงินวิจัย

1) การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ (Publications)

1.1) วารสาร ระดับนานาชาติ (International Journal) 2 เรื่อง

[1] C.Rudradawong, C. Ruttanapun, “effect of excess oxygen for CuFeO₂.06 Delafossite on Thermoelectric and optical properties”, Physica B: Condensed Matter, Volume 526, 1 December 2017, Pages 21-27. (ISI IF(2017):1.386)

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

1.2 ประชุมวิชาการระดับชาติ

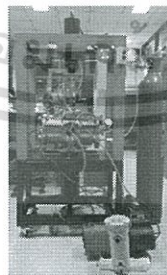
[1] ศฤงคาร จันทร์ประทีป และเชษฐา รัตนพันธ์, “เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็กจากวัสดุ Zn_{1-x}yAl_xMn_yO” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 วันที่ 31 พฤษภาคม- 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่

[2] ชัยวัฒน์ พรหมเพชร, จักรกฤษ กอบพันธ์ และเชษฐา รัตนพันธ์, “ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 วันที่ 31 พฤษภาคม- 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่

2) ต้นแบบ

2.1 ระดับห้องปฏิบัติการ (Lab Prototype)

ได้ต้นแบบต้นแบบเครื่องสปาร์คพลาสมาซินเตอร์ริง



3) สิทธิบัตร เรื่อง “กรรมวิธีการผลิตซิงค์อะซิเตท (Zn(O₂CCH₃)₂·2H₂O) จากกลุ่มสารประกอบซิงค์และกรดอะซิติก(CH₃COOH)และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว”

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] A. F. Ioffe, Infosearch limited, London, 1957; D.M. Rowe (ed), CRC Handbook of thermoelectrics, CRC, Boca Raton, 1995.
- [2] D.M. Rowe (ed), "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC, Boca Raton, 1995.
- [3] J-C Zheng, Front. Phys. China. 2008, 3(3): 269-279.
- [4] M. Suarez et.al., Challenges and opportunities for spark plasma sintering: A key technology for a new generation of materials, Chapter 13, Sintering Application, Intech. 2013.



ภาคผนวก ก

บทความเผยแพร่

บทความนานาชาติ

[1] Chalernpol Rudradawong, **Chesta Ruttanapun**, “effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.06}$ Delafossite on Thermoelectric and optical properties”, Physica B: Condensed Matter, Volume 526, 1 December 2017, Pages 21-27. (ISI IF(2017):1.386)

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

ประชุมวิชาการนานาชาติ

[1] ศฤงคาร จันทร์ประทีป และเชษฐา รัตนพันธ์, “เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็กจากวัสดุ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{O}$ ” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 วันที่ 31 พฤษภาคม- 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่

[2] ชัยวัฒน์ พรหมเพชร, จักรกฤษ กอบพันธ์ และเชษฐา รัตนพันธ์, “ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 วันที่ 31 พฤษภาคม- 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่

- [1] Chalernpol Rudradawong, **Chesta Ruttanapun**, “Effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.06}$ Delafossite on Thermoelectric and optical properties”, Physica B: Condensed Matter, Volume 526, 1 December 2017, Pages 21-27. (ISI IF(2017):1.386)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.06}$ delafossite on thermoelectric and optical properties



Chalermpol Rudradawong, Chesta Ruttanapun*

Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrang Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

Copper iron oxide
Excess oxygen
Thermoelectric oxide
Optical properties
Mixed valence

ABSTRACT

This work presents the role of excess oxygen in $\text{CuFeO}_{2.06}$ compounds on thermoelectric and optical properties. The $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimens were synthesized by solid state reaction method. X-ray diffraction technique has confirmed the CuFeO_2 structure for the specimens. In particularly, $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen revealed the structural extension of lattice parameter: a and c . Also, the specimen found increasing excess oxygen of approximately 3% as a resulted enhancement of mixed valence state of Cu^+ and Cu^{2+} ions. XPS showed mixed valence state of the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ions, and Fe^{3+} and Fe^{2+} ions was also found in the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen. Mixed valence states contributed the co-existence of hole and electron carriers for conduction. Consequently, electrical conductivity of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen increased up to 23 S/cm at 873 K. Also, increasing Seebeck coefficient was shown to be approximately 302 $\mu\text{V}/\text{K}$ at 873 K. The $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen was found power factor to be approximately $2.1 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ at 873 K. The indirect optical gap of $\text{CuFeO}_{2.06}$ (2.40 eV) was lower than that of the CuFeO_2 (2.60 eV). Thus, thermoelectric and optical properties were governed by an existence of excess oxygen.

1. Introduction

Recently, semiconducting CuFeO_2 delafossite compounds are studied on thermoelectric materials. Previously [1,2], the thermoelectric properties of the CuFeO_2 compounds reveals the high Seebeck coefficient in the range of 230–300 $\mu\text{V}/\text{K}$ by increasing temperature. The low thermal conductivity decreases with the temperature from the finding in the range of 3–1 $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$. However, the disadvantage of the CuFeO_2 compounds is low electrical conductivity of approximately 2 to 12 S/cm while it increased with the temperature. Inversely, a good thermoelectric material requires high electrical conductivity similar to how it requires high Seebeck coefficient. The performance of thermoelectric materials can be considered using power factor ($PF=S^2\sigma$) where S is the Seebeck coefficient and σ is the electrical conductivity. Thus, the CuFeO_2 compounds received an improvement on the thermoelectric properties at high temperature [1,3–5].

An unit cell of hexagonal CuFeO_2 delafossite structure with space group: $R\bar{3}m$ is produced by alternative stacking layers in the c -axis of linear Cu^{1+} ion and octahedral Fe^{3+} ion. The Cu^+ ion is connected by linearly two O^{2-} ions (O–Cu–O). The Fe^{3+} ion is connected to six O^{2-} ions which occupies the middle of the octahedral $[\text{FeO}_6]$. A space of the Cu^{1+} – Cu^{1+} ions (3.035 Å) is large enough for oxygen ion (1.36 Å) insertion of occupy the triangular Cu planes as the oxygen ion cannot occupies the Fe planes because the space of the Fe^{3+} – Fe^{3+} ions as

smaller than the size of the oxygen ion. The oxygen insertion in the Cu plane as a result the Cu^+ ion is oxidized as Cu^{2+} ion in the Cu planes. Consequently, valence state of Cu^+ and Cu^{2+} ions are mixed in the Cu plane of the CuFeO_2 structure. Accordingly [6–8], several works found mixing valence state of the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ions corresponding to the chemical formula $\text{Cu}^{1-2\delta}\text{Cu}^{2+2\delta}\text{FeO}_{2-8\delta}$. Zhao et al. [9] and Mugnier et al. [10] studied an oxygen non-stoichiometry (δ) of the $\text{CuFeO}_{2-8\delta}$ compounds. Moreover, the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ions behavior were also created by a substitution of divalent M^{2+} (such as Ni^{2+} [1], Sn^{2+} [8] and Mg^{2+} [11]) in the Fe^{3+} ions site corresponding to chemical formula $\text{Cu}^{1-x}\text{Cu}^{2+x}\text{Fe}^{3+1-x}\text{M}^{2+x}\text{O}_2$. In previous works [8,11,12], the $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ behaviors showed significant role for a control of the electrical properties. The valence electron of $\text{Cu}^+ d^{10}$ was oxidized as $\text{Cu}^{2+} d^9$ according to a creation of hole carrier for electrical conduction. Thus, the CuFeO_2 compounds could improve the electrical conductivity by enhancing of the mixed valence state of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ions as controlled by increasing excess oxygen. As a result, the free carrier was enhanced in the $\text{CuFeO}_{2-8\delta}$ structure. By literature, He et al. [13] synthesized Cu_xFeO NPs by using $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and Fe metal for starting materials as resulting from the Fe formed a complicated redox reaction with the Cu^{2+} ion causing to highly mixed of Cu^+ and Cu^{2+} ions. In same way, the excess oxygen in CuFeO_2 compounds can be produced by using metallic Cu and Fe_2O_3 powders as starting materials as affecting from the metallic Cu actively reaction with Fe_2O_3 by convenient solid state

* Corresponding author.

E-mail addresses: chesta.ru@kmitl.ac.th, chesta.ruttanapun@gmail.com (C. Ruttanapun).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2017.09.046>

Received 22 July 2017; Received in revised form 2 September 2017; Accepted 13 September 2017

Available online 15 September 2017

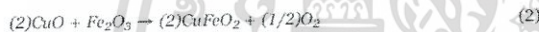
0921-4526/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

reaction method under air atmosphere. This method does not differ from classical method, but it can increase a mixture of Cu^+ and Cu^{2+} ions as effecting in thermoelectric power properties. The excess oxygen behavior was often found by doping a divalent cations method. However, there is no report of excess oxygen effect in CuFeO_2 delafossite on thermoelectric and optical properties.

Therefore, this paper investigated the effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.5}$ delafossite compounds on thermoelectric and optical properties. The crystal structure was characterized using X-ray diffractometer (XRD) while excess oxygen was measured using thermogravimetric analysis (TGA). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used for an investigation of valence electron state. Moreover, optical band gap was analyzed using UV-VIS spectrophotometer. The electrical conductivity and Seebeck coefficient were measured similar to how the power factor was reported. The mixed valence state was observed on the thermoelectric power factor.

2. Experimental

Excess oxygen CuFeO_2 (as $\text{CuFeO}_{2.5}$) specimen was synthesized by solid state reaction method. Starting powder Cu (99%) and Fe_2O_3 (99%) were mixed and crushed in an agate mortar following Eq. (1). On the other hand, the CuFeO_2 (as classical CuFeO_2) specimen was synthesized by method of mixed the CuO (99%) and Fe_2O_3 (99%) powders using Eq. (2). The mixed powders were calcined at 1323 K under air atmosphere for 20 h. Then, the calcined powders were rapidly quenched at ambient temperature. After that, it was crushed and pressed into a pellet. Finally, the pellet was sintered at 1323 K for 20 h under air atmosphere.



Structural CuFeO_2 was characterized using X-ray diffractometer (XRD: Rigaku, Miniflex, Cu K-alpha radiation) by the scanning 2θ in the range of $10\text{--}80^\circ$ degree using stepping interval of 0.02° degree. Lattice parameter a and c were calculated using the Miller indices of a peaks in the XRD following the d -spacing Eq. (3)

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

Thermogravimetric analysis (Netzsch: STA 449F3 Jupiter) analyzed changing weight in the specimens by the heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from 325 K to 1373 K in air atmosphere. The valence states and composition of each element were assigned by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Kratos, AXIS Ultra DLD. The chemical composition was again confirmed using energy dispersive X-ray analysis (EDX), Ziess EVO MA10. In addition, the absorbance was measured using a UV visible spectrometer. Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured using ZEM-3 Ulvac-riko from ambient temperature to 873 K under helium gas. Lastly, power factor was reported.

3. Results and discussion

3.1. Structural properties

Fig. 1 shows XRD pattern of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen. Major peaks revealed the characteristic of the CuFeO_2 delafossite phase which was confirmed by a standard reference of JCPDS card number 39-0246 relating to a space group $R\bar{3}m$. A small amount of the CuFe_2O_4 (JCPDS card number 25-0283) phase was found in the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen, as well as the classical method. However, the XRD pattern of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen not displayed in the metallic Cu phase, because it perfectly reacted and formed into the CuFeO_2 delafossite structure. Lattice parameters of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen was calculated approxi-

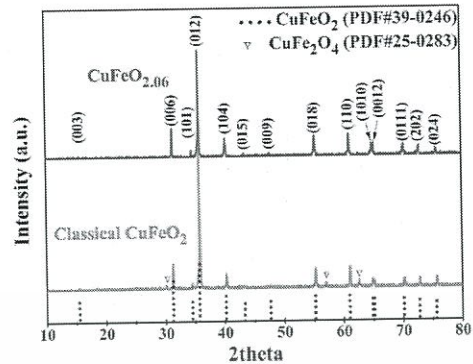


Fig. 1. XRD patterns of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ and CuFeO_2 specimens.

mately $a = 3.05$ and $c = 17.26$ Å, which was enhanced from the CuFeO_2 of $a = 3.03$ and $c = 17.14$ Å. The result revealed structural extension and corresponded with increasing lattice strain (ϵ) from 0.00043 to 0.00054 of the CuFeO_2 and $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimens, respectively. The lattice strain result was given by using the Williamson-Hall equation as expression by

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

where ϵ , β_{hkl} , D , λ and K are the lattice strain, the full with at half maximum (FWHM) intensity of the diffraction peak, the grain size, wavelength of $\text{CuK}\alpha$ and the Scherrer constant, respectively [14]. The Cu powder could directly reacted with oxygen in an air atmosphere at high temperature (> 773 K) [15]. As a result, the Cu atom was oxidized into the Cu^+ ion [16]. A strong reducing agent of Cu atom could also react with the Fe_2O_3 . As a result, the Fe^{3+} ion was reduced to a small portion into Fe^{2+} ion in the Fe layer, which showed evidence in the XPS result. Therefore, the structure was expanded due to the radius of the Fe^{2+} ion (0.78 Å) being bigger than the Fe^{3+} ion (0.64 Å) [17]. In addition, the excess oxygen was defined by using the TGA, which is shown in the Fig. 2.

Fig. 2 displays TGA curves of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen. Initially, there was a weight loss due to the loss of humidity and hydroxyl in the specimens. The weight in the range of 550 K and 1300 K of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen increased approximately 3% as corresponding to $\delta = 0.06$, while the weight of the CuFeO_2 remained a constant. Above 1300 K, the weight sharply decreased due to being near melting point at 1363 K. The result showed that the increasing of excess oxygen is $\delta =$

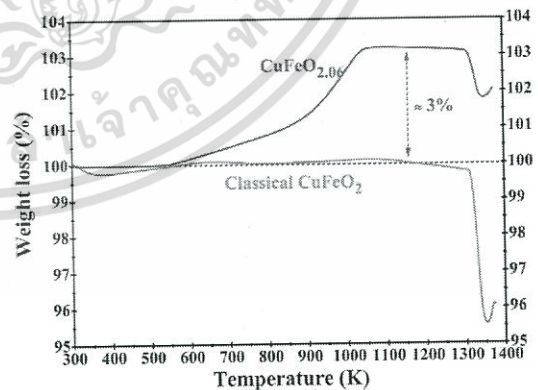


Fig. 2. TGA curves of the $\text{CuFeO}_{2.5}$ specimen by comparing to CuFeO_2 specimen.

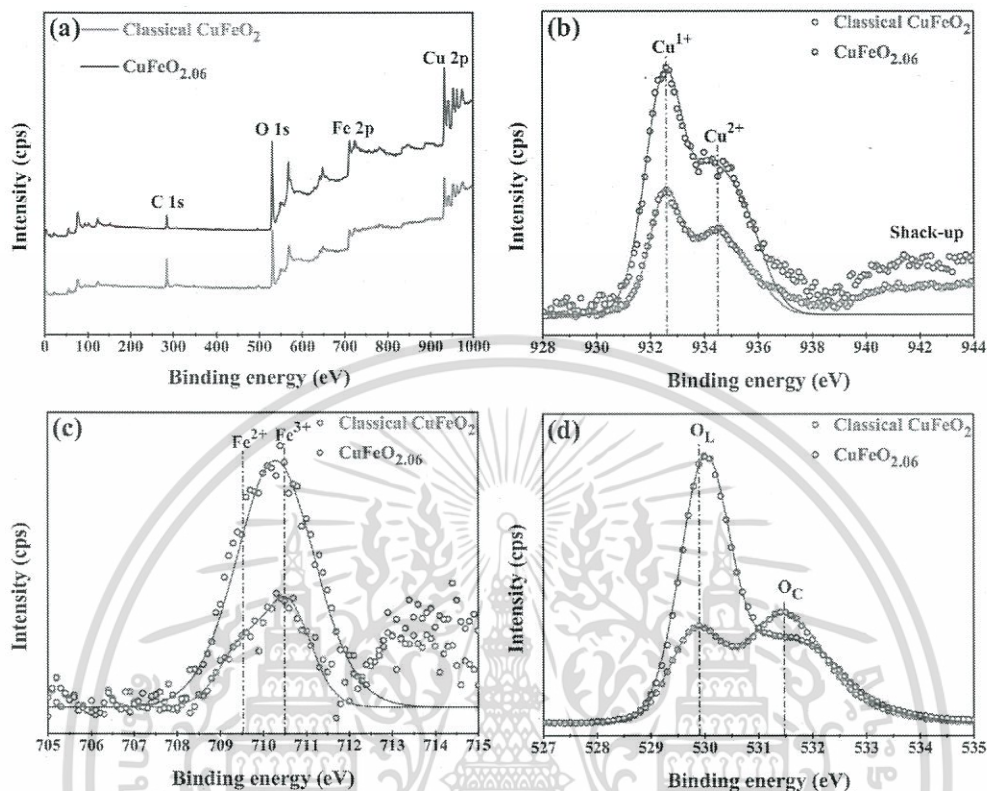


Fig. 3. XPS spectra of (a) survey (b) Cu 2p (c) Fe 2p and (d) O 1s of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen by comparing to CuFeO_2 specimen.

3% as relating to $\text{CuFeO}_{2.06}$ for the chemical formula of this specimen. Previous works found a mixture of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ions due to excess oxygen in triangular Cu, according to a chemical formula $\text{Cu}_{1-2x}\text{Cu}^{2+}_{2x}\text{O}_{2+8}$ [6–8]. The enhancement of excess oxygen also affected to structural extension. Because the Cu^+ ion was oxidized into the Cu^{2+} ion and the radius of the Cu^{2+} ion (0.57 Å) is bigger than the Cu^+ ion (0.46 Å) [17], the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen absorbed excess oxygen in the triangular Cu layer more than the CuFeO_2 specimen. The charge compensation could be presented in chemical formula $\text{Cu}_{1-(x+2y)}\text{Cu}^{2+}_{x+2y}\text{Fe}^{3+}_{1-x}\text{Fe}^{2+}_x\text{O}_{2+8}$ [18]. The valence states of the Cu and Fe ions were shown in the XPS result.

XPS measurement was performed to investigate the elemental composition and valence electron state of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ and CuFeO_2 specimens. Fig. 3 shows XPS spectra of the Cu 2p, Fe 2p and O 1s core levels for both specimens. Fig. 3(a) shows the survey spectra in the range of 0–1000 eV, which is assigned a combination of the Cu, Fe and O for the both specimens. These compositions were corresponded with a calculated ratio of the Cu/Fe, which is approximately 1 for the ratio. In addition, the ratio of Cu/Fe also was investigated using EDX, as shown in Table 1 and Fig. 4.

Fig. 3(b) shows the binding energy (BE) in the range of 928 and 944 eV. All specimens showed Cu^+ ion strongly at 932.6 eV while it also revealed a mixture of Cu^{2+} ion at 934.5 eV [19]. In particular, there was strong mixture of the Cu^+ and Cu^{2+} ions states in the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen. Fig. 3(c) shows the BE in the range of 705–715 eV while assigns for the Fe 2p core level. The BE peak of both specimens attributed the valence state of the Fe^{3+} ion approximately 710.5 eV

Table 1
Atomic ratio of $\text{CuFeO}_{2.06}$ and CuFeO_2 specimens by XPS and EDX measurements.

Specimens	Molar ratio (atomic weight %)					
	XPS			EDX		
	Cu 2p	Fe 2p	O 1s	Cu K	Fe K	O K
$\text{CuFeO}_{2.06}$	0.72 (18.12)	0.75 (18.64)	2.53 (63.24)	0.99 (24.84)	0.98 (24.61)	2.02 (50.56)
CuFeO_2	0.73 (18.13)	0.76 (19.12)	2.51 (62.76)	1.04 (26.12)	1.00 (25.08)	1.95 (48.80)

[20]. In addition, the BE showed the valence state of the Fe^{2+} ion while contributed to the BE of 709.6 eV [20]. Consequently, there was a mixture of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in the structure. The $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen showed clear mixture because the center peak of $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen decreased at BE of 710.3 eV. Fig. 3(d) shows the O 1s spectrum in a range of 527–535 eV by a consideration into two peaks. First, the BE peak showed the O^{2-} ion in the CuFeO_2 lattice (O_1) corresponding to the BE of 529.9 and 530.0 eV for the CuFeO_2 and $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimens, respectively. Second, the BE peak assigned to an absorption of hydroxyl groups on surface (O_2) while corresponded with the BE of 531.5 (CuFeO_2) and 531.7 ($\text{CuFeO}_{2.06}$) eV [21]. The OH could be absorbed strongly in the CuFeO_2 specimen. Thus, the result indicated that the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen is more stable than the CuFeO_2 specimen in atmosphere.

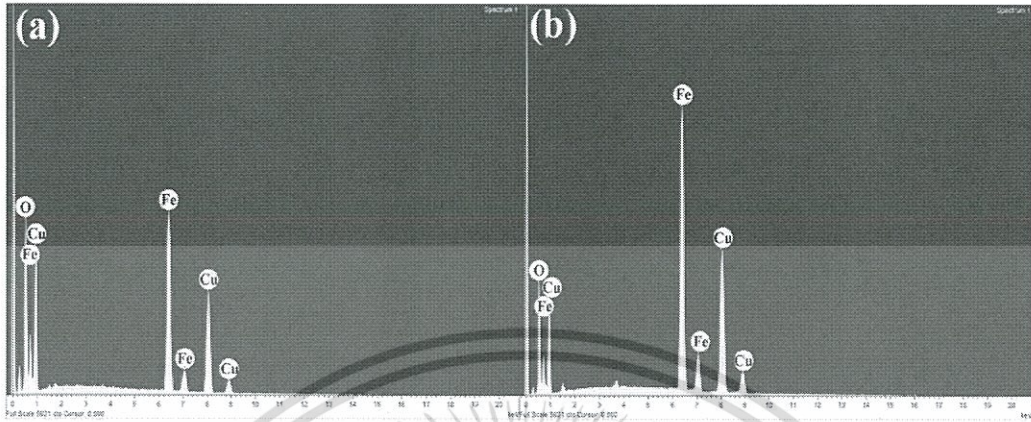


Fig. 4. EDX spectra of (a) CuFeO₂ and (b) CuFeO_{2.06} specimens.

3.2. Optical properties

Fig. 5 presents the optical energy gap (E_g) of the CuFeO_{2.06} specimen with comparing to CuFeO₂ specimen. The E_g was assigned using the Tauc relation, $(\alpha hv)^n = B(hv - E_g)$ where α is the absorption coefficient, B is a constant, $h\nu$ is photon energy and the exponent $n = 0.5$ and 2 for the optical indirect band gap and optical direct band gap, respectively. Fig. 5(a), the direct E_g in near ultraviolet range shows excitation energy from the valence band edge (O 2p) to conduction band edge. The CuFeO_{2.06} specimen found a direct E_g approximately 3.45 eV while the CuFeO₂ specimen showed approximately 3.60 eV. Similarly, Fig. 5(b) shows the indirect E_g with the excitation energy in the visible range from the valence band edge (Cu 3d) to conduction band edge. The indirect E_g of CuFeO_{2.06} (2.40 eV) is shown to be lower than the CuFeO₂ (2.60 eV) specimens. The high Cu²⁺ and Fe²⁺ ions level were created in the band gap of the CuFeO_{2.06} specimen, contributing to a reduction of the optical band gap. These results were in good agreement to previous works of Ruttanapun and Maensiri [19], Benko and Koffyber [12], and Ong, et al. [22].

3.3. Thermoelectric properties

Fig. 6(a) shows temperature dependence of the electrical conductivity. The CuFeO₂ specimen showed the electrical conductivity in range of 3.6–11 S/cm from 303 to 873 K. The obtained electrical

conductivity is close to a value of polycrystalline CuFeO₂ from previous work [18]. The CuFeO_{2.06} specimen displayed a behavior of semiconductor as contributing to electrical conductivity slightly increasing with increasing temperature. The electrical conductivity of the CuFeO_{2.06} specimen was higher than that of the CuFeO₂ specimen of all temperature ranges. The highest value of CuFeO_{2.06} specimen was obtained approximately 23 S/cm at 873 K. The activation energy of electrical conductivity ($E_\sigma = E_V - E_A$) was estimated from the slope of Arrhenius plot. The electrical conductivity is expressed as following

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_\sigma}{k_B T}\right) \tag{5}$$

where σ_0 is a constant of the electrical conductivity, E_σ is the activation energy, k_B is the Boltzmann constant and T is the absolute temperature. Fig. 6(b) shows the E_σ from a plot of $\ln \sigma$ versus inverse temperature. The CuFeO_{2.06} specimen showed low E_σ of approximately 0.027 eV, while CuFeO₂ specimen required for E_σ of approximately 0.050 eV. The E_σ results clearly indicated that the CuFeO_{2.06} specimen required an activation energy lower than approximately 2 times of the CuFeO₂ specimen. The electrical conductivity was depended on the concentration and mobility of the carriers ($\sigma = nq\mu$). The equation can be expressed as

$$\sigma = qN \exp\left(\frac{E_S}{k_B T}\right) B \exp\left(\frac{E_{sh,e}}{k_B T}\right) \tag{6}$$

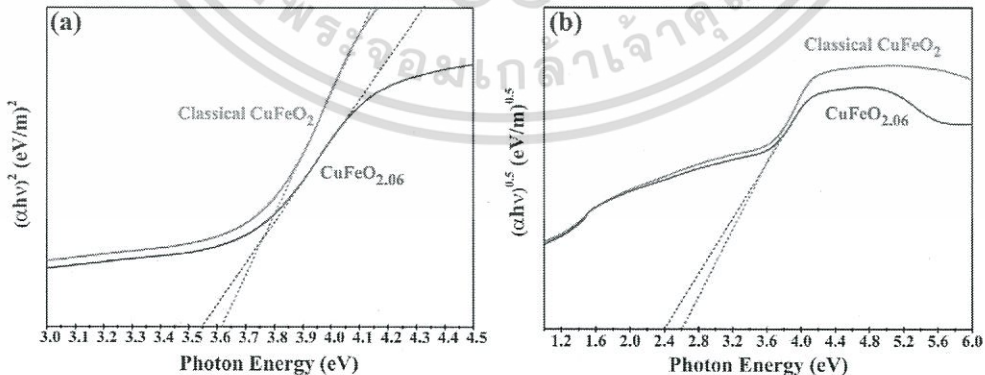


Fig. 5. Optical properties (a) direct band gap (b) indirect band gap of the CuFeO_{2.06} specimen comparing to CuFeO₂ specimen.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

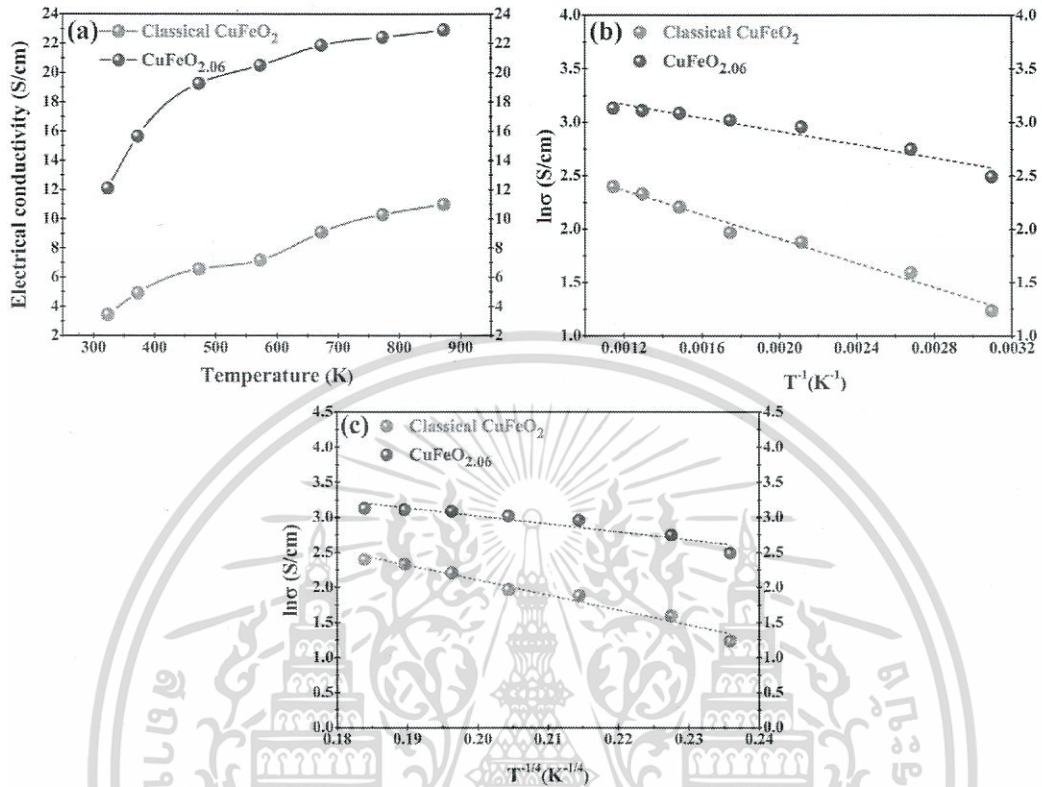


Fig. 6. (a) Temperature dependence of electrical conductivity, (b) lnσ versus T⁻¹ plot and (c) lnσ versus T^{-1/4} plot of the CuFeO_{2.06} and CuFeO₂ specimens.

Table 2
The activation energies of the CuFeO_{2.06} and CuFeO₂ specimens.

Specimens	Energy gap (eV)		Activation energy (eV)		
	Direct band gap	Indirect band gap	E _σ	E _s	E _{μ(h,c)}
CuFeO _{2.06}	3.45	2.40	0.027	0.023	0.004
CuFeO ₂	3.60	2.60	0.051	0.016	0.035

where *N* is the density of states, *B* is the mobility constant and *E_{μ(h,c)}* is the activation energy for carrier mobility [23]. The modified electrical conductivity equation indicated a sum of the activation energy (*E_σ* = *E_S* + *E_{μ(h,c)}*) for carrier conduction. Thus, the *E_{μ(h,c)}* was assigned from the difference of the *E_σ* and *E_S*, as shown in Table 2.

In previously, Benko and Koffyber [12] and Dordor, et al. [24], fabricated p- and n-type CuFeO₂ compounds. The p-type attributed an acceptor level of Cu²⁺ ion for a creation of hole carrier. As the n-type was formed by a donor level of Fe²⁺ ion for a creation of electron carrier. In this work, the Cu²⁺ and Fe²⁺ ions arise in the both specimens. However, the CuFeO_{2.06} specimen found a strong mixture of valence state for Cu²⁺ and Fe²⁺ ions. Therefore, a negative ionized acceptor ion (N_{Cu²⁺}⁻) formed near upper valence band edge. A positive ionized donor ion (N_{Fe²⁺}⁺) was formed near under conduction band edge. The ionized ions are considered as following Eqs. (7a) and (7b) [25]

$$N_{Cu^{2+}}^- = \frac{N_{Cu^{2+}}}{1 + \exp\left(\frac{E_A - E_F}{k_B T}\right)} \quad (7a)$$

$$N_{Fe^{2+}}^+ = \frac{N_{Fe^{2+}}}{1 + \exp\left(\frac{E_D - E_F}{k_B T}\right)} \quad (7b)$$

where *N_{Cu²⁺}⁻* is the acceptor ions, *N_{Fe²⁺}⁺* is the donor ions, *E_A* is the acceptor level, *E_D* is the donor level, *E_F* is the Fermi level, *k_B* is the Boltzmann constant and *T* is the absolute temperature. The equation shows that the *N_{Cu²⁺}⁻* (*N_{Fe²⁺}⁺*) inverse proportion of activation energy *E_{μ(h)}* = *E_A* - *E_F* (*E_{μ(e)}* = *E_F* - *E_D*) for carrier mobility. The *E_{μ(h,c)}* of the CuFeO_{2.06} (0.004 eV) is lower than CuFeO₂ (0.035 eV) specimen. Therefore, the carriers of CuFeO_{2.06} specimen moved more easily than that of the CuFeO₂ specimen. Consequently, the electrical conductivity of the CuFeO_{2.06} specimen increased highly. From the previous works [25], the carrier transport mechanism is dominated by variable range hopping between nearest neighbor atoms, which contributed the use of Mott's formula, $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$ in which *T₀* is the temperature relations with a localization length of charge carrier and density of state at Fermi level. Fig. 6(c) shows the natural log σ versus T^{-1/4} plot. The carrier conduction was controlled by variable range hopping mechanism. The carrier hopped between nearest neighbor atom in the Cu and Fe layer.

Fig. 7 shows temperature dependences of Seebeck coefficient of CuFeO_{2.06} while it is compared with CuFeO₂ specimens. The CuFeO_{2.06} specimens displayed the semiconducting p-type which was governed by hole carrier while the behavior is found in the CuFeO₂ as well. The CuFeO₂ specimen showed a ranging value from 261 to 288 μV/K by increasing temperature from 303 to 873 K. There was a value close to a polycrystalline CuFeO₂ in previous work [19]. The

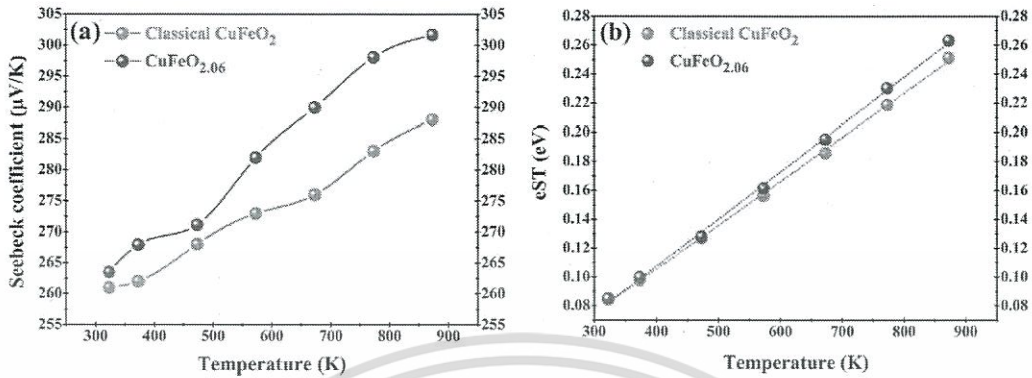


Fig. 7. (a) Temperature dependence of Seebeck coefficient specimens and (b) Fitting curves of temperature dependence of Seebeck coefficient of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ and CuFeO_2 specimens.

Seebeck coefficient of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen was enhanced from 263 to 302 $\mu\text{V/K}$ by increasing temperature from 303 to 873 K. This result displayed a little more than that of the CuFeO_2 specimen of all temperature ranges. The total Seebeck coefficient of the CuFeO_2 compounds was dominated by the carrier concentration (S_c) and the configuration entropy (S_g) terms as $S = S_c + S_g$. The Seebeck coefficient (S_g) of CuFeO_2 compounds was often described by configuration entropy, which was governed both the spin and the orbital degeneracy. The S_g was given by modified Heikes formula as following:

$$S_g = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_2} \frac{y}{1-y} \right) \quad (8)$$

where g_3 and g_2 are the spin and orbital degeneracy of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions and y is the concentration of the Fe^{2+} [26]. Increasing Fe^{2+} ions of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen should contribute to decreasing Seebeck coefficient. However, the Seebeck coefficient of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen showed higher than that of the CuFeO_2 specimen. All of the value increased with increasing temperature. Thus, the modified Heikes formula was not appropriated to consideration of the Seebeck coefficient behavior at high temperature (> 300 K).

In general, the semiconducting behavior was an enhancement of a carrier concentration with increasing temperature whereas the Seebeck coefficient and electrical resistivity were decreased with increasing temperature. However, both specimens showed the increasing Seebeck coefficient with increasing temperature. The XPS result represented a mixture of valence states of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ions affecting a coexistence of hole and electron carrier. The CuFeO_2 structure was consisted of linear Cu and octahedral Fe sub-lattices. The hole carrier was activated by Cu^{2+} ion in the linear Cu layer. As the octahedral Fe layer created electron carrier by Fe^{2+} ion. The both specimens showed higher than one type of free charge carriers. Thus, total Seebeck coefficient can be given by [27,28]

$$S = \sum_i \frac{\sigma_i}{\sigma} S_i \quad (9)$$

where subscript i is the type of carrier for partial electrical conductivity (σ_i) and partial Seebeck coefficient (S_i). The total Seebeck coefficient was not only contribution to a partial Seebeck coefficient, but also depending on partial electrical conductivity. The total Seebeck coefficient of $\text{Cu}_{1-(x+2\delta)}\text{Cu}_{x+2\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Fe}_{x+2\delta}\text{O}_{2+8}$ compounds can be given by

$$S = \frac{\sigma_{\text{Cu}(h)}}{\sigma_{\text{Cu}(h)} + \sigma_{\text{Fe}(e)}} S_{\text{Cu}(h)} + \frac{\sigma_{\text{Fe}(e)}}{\sigma_{\text{Cu}(h)} + \sigma_{\text{Fe}(e)}} S_{\text{Fe}(e)} \quad (10)$$

where h is the hole carrier and e is the electron carrier [19,29]. The Seebeck coefficient represented the enhancement with increasing

temperature because the electrical conductivity would increase faster than decreasing Seebeck coefficient. The activation energy was defined with slope from Seebeck coefficient formula in term of carrier concentration, which is shown in the Fig. 7(b). The Seebeck coefficient (S_c) of the p-type CuFeO_2 compounds is expressed by [26]

$$S_c = \frac{k_B}{e} \left(\frac{E_F - E_V}{k_B T} + A \right) \quad (11)$$

where E_V is the top edges of the valence band, E_F is the Fermi level, k_B is the Boltzmann constant, e is the carrier charge and A is the transport constant dependence of scattering mechanism and is assigned a value between 2 and 4. The S_c depended on difference of E_V and E_F or activation energy (E_S). The E_S of $\text{CuFeO}_{2.06}$ (0.023 eV) showed higher than CuFeO_2 (0.016 eV) specimen. The electron required minimum energy for transferring from valence band to acceptor level of 0.023 eV for $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen while CuFeO_2 specimen required 0.016 eV. The Fermi level of $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen was shifted to higher energy level because of increasing minority carrier (electron) which leads to the enhancement of Seebeck coefficient.

Fig. 8 shows the power factor variation with temperature. The result showed that the power factor of the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen is higher than that of the CuFeO_2 specimen in all range temperature and higher than that of approximately 4 times in the range of 303–573 K. In this work, most of the power factor was found to be approximately $2.1 \times 10^{-4} \text{ W/m K}^2$ at 873 K for the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen. The obtained value also was indicated similarity the high power factor of the CuFeO_2 doped by Ni

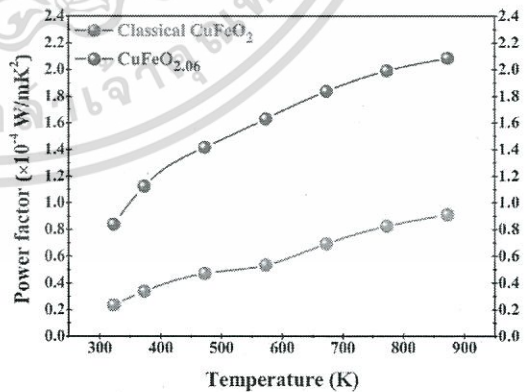


Fig. 8. Temperature dependence of power factor for the $\text{CuFeO}_{2.06}$ and CuFeO_2 specimens.

and Pt [1,23]. In addition, it also showed higher than that of the delafossite families without doping such as CuAlO_2 [30], CuCrO_2 [31] and CuRhO_2 [32]. Excess oxygen of $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen dominated an enhancement of mixed valence states of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ions. The behavior contributed an existence of bipolar carrier transports, as a resulting of increasing power factor in the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen.

4. Conclusions

The $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen showed the delafossite structure with an excess oxygen of approximately 3%. The $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen showed high mixture of valence state for $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ions which was examined using XPS. As a result, hole and electron carriers were activated for electrical conductivity. An enhancement of the mixed valence states dominated existence of bipolar carriers and increased hole and electron carriers for conduction. The indirect energy gap of $\text{CuFeO}_{2.06}$ was lower than that of the CuFeO_2 . The Seebeck coefficient and electrical conductivity increased more than that of CuFeO_2 specimen. The highest of Seebeck coefficient and electrical conductivity of $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimen were found at 873 K approximately 302 $\mu\text{V}/\text{K}$ and 23 S/cm, respectively. Consequently, the power factor was increased up to $2.1 \times 10^{-4} \text{ W}/\text{m}^2\text{K}^2$ at 873 K in the $\text{CuFeO}_{2.06}$ specimens.

Acknowledgements

C. Ruttanapun would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) (Contract Number: MRG6080236) for financial support. Also, we would like to thank the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) for providing funding a research grant.

References

- [1] K. Hayashi, T. Nozaki, T. Kajitani, Structure and high temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxide $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 5226–5229.
- [2] Y. Hongaromkij, C. Rudradawong, C. Ruttanapun, Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) on thermal conductivity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 6438–6444.
- [3] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Mn-substitution effect on thermal conductivity of delafossite-type oxide CuFeO_2 , *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 1798–1802.
- [4] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Electronic structure and thermoelectric properties of the delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1282–1286.
- [5] J. Zhai, et al., The phase structure and electrical performance of the limited solid solution $\text{CuFeO}_2\text{-CuAlO}_2$ thermoelectric ceramics, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 5053–5057.
- [6] M. Hasegawa, et al., Effects of oxygen nonstoichiometry on the stability of antiferromagnetic phases of CuFeO_2 , single crystals, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 184437.
- [7] M. Lalanne, A. Barnabe, F. Mathieu, Ph Tullhades, Synthesis and thermostructural studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite solid solution with $0 \leq x \leq 1$, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 6065–6071.
- [8] C. Ruttanapun, et al., Electrical and optical properties of p-type $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03, 0.05$) delafossite-oxide, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 023103.
- [9] T.R. Zhao, M. Hasegawa, H. Takei, Oxygen nonstoichiometry in copper iron oxide [CuFeO_{2+x}] single crystals, *J. Cryst. Growth* 181 (1997) 55–60.
- [10] E. Magnier, A. Barnabe, P. Tullhades, Synthesis and characterization of $\text{CuFeO}_{2.06}$ delafossite powders, *Solid State Ion.* 177 (2006) 607–612.
- [11] Z. Derg, et al., Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO_2 thin films prepared by sol-gel method, *J. Alloy. Compd.* 577 (2013) 658–662.
- [12] F.A. Benko, F.P. Koflyber, Opto-electronic properties of p and n-type delafossite, CuFeO_2 , *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 431–434.
- [13] H. He, Y. Liu, D. Wu, X. Guan, Y. Zhang, Ozonation of dimethyl phthalate catalyzed by highly active $\text{Cu}_2\text{O-Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles prepared with zero-valent iron as the innovative precursor, *Environ. Pollut.* 227 (2017) 73–82.
- [14] A.K. Zak, W.H. Majid, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williams-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 (2011) 251–256.
- [15] Y. Zhu, K. Mimura, M. Ishiki, Oxidation mechanism of copper at 623–1073 K, *Mater. Trans.* 43 (2002) 2173–2176.
- [16] I. Platzman, R. Brenner, H. Haick, R. Tannenbaum, Oxidation of polycrystalline copper thin films at ambient conditions, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1101–1109.
- [17] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751–767.
- [18] C. Ruttanapun, Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$ ($x = 0.01, 0.03$ and 0.05), *J. Solid State Chem.* 218 (2014) 43–49.
- [19] C. Ruttanapun, S. Maensiri, Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$), *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015) 497103.
- [20] T. Yamashita, P. Hayes, Analysis of XPS spectra of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oxide materials, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2441–2449.
- [21] J. Baltusaitis, D.M. Cwertyny, W.H. Grassian, Adsorption of sulfur dioxide on hematite and graphite particle surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 5542–5554.
- [22] K.P. Ong, K. Bai, P. Blaha, P. Wu, Electronic structure and optical properties of AlCuO_2 ($\text{Al} = \text{Ag, Cu}$) within GGA calculations, *Chem. Mater.* 19 (2007) 634–640.
- [23] C. Ruttanapun, et al., Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0.025 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide, *J. Alloy. Compd.* 539 (2011) 4588–4594.
- [24] P. Dordor, et al., Crystal growth and electrical properties of CuFeO_2 single crystals, *J. Solid State Chem.* 75 (1989) 105–112.
- [25] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley and Sons, New York, 1969, p. 34.
- [26] M.J. Han, et al., Electronic transition and electrical transport properties of delafossite $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 12\%$) films prepared by the sol-gel method: a composition dependence study, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 163526.
- [27] N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, Second edition, Clarendon press, Oxford, 1979.
- [28] A. Bhaskar, Y.W. Yang, Z.R. Yang, F.H. Lin, C.J. Liu, Fast fabrication and enhancement of thermoelectric power factor of p-type nanostructured $\text{CoSi}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($0 < x < 0.01$ and 0.02) using solvothermal synthesis and evacuating-and-encapsulating sintering, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7989–7995.
- [29] A. Bhaskar, Z.R. Yang, C.J. Liu, Electronic transport of co-doped misfit-layered cobaltites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 9463–9469.
- [30] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *J. Alloy. Compd.* 487 (2007) 1–6.
- [31] Y. Ono, K.-I. Satoh, T. Nozaki, T. Kajitani, Structural, Magnetic and Thermoelectric Properties of Delafossite-type Oxide $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.05$), *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (2007) 1071–1075.
- [32] A. Magnier, et al., Electronic structure and thermoelectric properties of $\text{CuRh}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, *Phys. Rev. B* 80 (2009) 115103.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Closed-form formulae of effective parameters of hyperbolic metamaterial made by stacked hole-array layers working at terahertz or microwave radiation

PIYAWATH TAPSANIT,^{1,*} MASATSUGU YAMASHITA,² CHIKO OTANI,² SRIPRAJAK KRONGSUK,³ AND CHESTA RUTTANAPUN¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²RIKEN Center for Advanced Photonics, Sendai 980-0845, Japan

³Integrated Nanotechnology Research Center and Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

*Corresponding author: p_epsilon@yahoo.com

Received 27 April 2017; revised 20 July 2017; accepted 30 July 2017; posted 31 July 2017 (Doc. ID 294822); published 18 August 2017

A metamaterial made by stacked hole-array layers, known as a fishnet metamaterial, behaves as a hyperbolic metamaterial at a wavelength much longer than the hole-array period. However, the analytical formulae of the effective parameters of a fishnet metamaterial have not been reported, hindering the design of deep-subwavelength imaging devices using this structure. We report the new closed-form formulae of effective parameters comprising the anisotropic dispersion relation of a fishnet metamaterial working at terahertz or microwave frequency. These effective parameters of a fishnet metamaterial are consistent with those obtained by quasi-full solutions using known effective parameters of a hole-array layer working at a frequency below its spoof plasma frequency with the superlattice period much smaller than the hole-array period. We also theoretically demonstrate deep-subwavelength focusing at $\lambda/83$ using a composite structure of a slit-array layer and a fishnet metamaterial. It is found that the focused intensity inside a fishnet metamaterial is several times larger than that without the fishnet metamaterial, but the transmitted intensity is still restricted by a large-wavevector difference in air and a fishnet metamaterial. Our effective parameters may aid next-generation deep-subwavelength imaging devices working under terahertz or microwave radiation. © 2017 Optical Society of America

OCIS codes: (170.6795) Terahertz imaging; (050.6024) Subwavelength structures; (160.3916) Metamaterials.

<https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.001930>

1. INTRODUCTION

Abbe's diffraction limit restricts the spatial resolution of optical imaging to about a half of the wavelength of light [1]. This optical barrier is caused by the positive dielectric constant of an isotropic medium in which light propagates. The closed equi-frequency contour (EFC) of such a medium prohibits the propagation of large-wavevector waves that encode sub-wavelength spatial resolution [2]. The diffraction limit can be overcome in an anisotropic medium with different signs of dielectric constants along an optical axis denoted by ϵ_z and a transverse axis denoted by ϵ_x . This strong anisotropy results in a hyperbolic EFC, which lends such a medium the name hyperbolic medium. The opened EFC of the hyperbolic medium allows the propagations of large-wavevector waves, thereby surpassing the diffraction limit [3]. There are two types of hyperbolic media: type I with $\epsilon_z < 0$, $\epsilon_x > 0$ and type II with $\epsilon_z > 0$, $\epsilon_x < 0$ [4]. A type-I hyperbolic medium is applied

to make a hyperlens [5], whereas a type-II hyperbolic medium finds application in subwavelength focusing [6]. Both types have been found naturally in hexagonal boron nitride working in the mid-infrared band [7]. However, a hyperbolic medium must be fabricated artificially in other frequency bands, a structure known as a hyperbolic metamaterial (HMM). In near-infrared to UV bands, the HMM is made by alternating metal and insulator layers [6,8]. Effective medium approximation (EMA) yields the effective parameters of this structure when the thicknesses of the metal and insulator are much smaller than the working wavelength [9]. The effective parameters of the HMM reveal that the HMM's negative response comes from the negative dielectric constant of the metal below its own plasma frequency. However, in a terahertz band the non-ionizing energy of which is promising for non-invasive biomedical imaging [10,11], the metal behaves like a perfect electrical conductor (PEC) and the alternating metal and

insulator layers cannot be applied to these frequencies. Pendry *et al.* have shown that a metallic hole-array exhibits a spoof plasma frequency at the hole's cutoff frequency [12]. The stacked hole-array layers, known as fishnet metamaterial (FM), have been employed to make low-loss, negative-refractive-index metamaterial in near-infrared and visible bands working at a wavelength slightly longer than the hole-array period [13,14]. The FM working at a wavelength much longer than the hole-array period behaves as a hyperbolic medium as shown recently in the microwave band [15] and the near-infrared band [16]. However, to the best of our knowledge, the closed-form formulae of the effective parameters of a FM, which are in principle equivalent to those derived from the EMA of the alternating metal and insulator layers, have not been reported. The lack of these formulae hinders the design of FM-based deep-subwavelength imaging devices that can work at terahertz or microwave frequency.

Here, we report the first closed-form formulae of the effective parameters of a FM working in the terahertz or microwave band. The effective parameters are confirmed with quasi-full solutions (QFS) using a homogenized metallic hole-array layer. We also theoretically demonstrate subwavelength focusing using the hybrid structure of a slit array and a HMM.

2. CALCULATION METHOD

A. Effective Medium Approximation

The effective parameters of a FM can be retrieved from the zeroth-order reflection and transmission coefficients, denoted by r and t , respectively, of a FM's unit cell, as shown in Fig. 1, by applying the following equation [16,17]:

$$\cos(k_z L) = \frac{t^2 - r^2 + 1}{2t}, \quad (1)$$

where k_z is the longitudinal component of a wavevector and L is the thickness of the FM. Given the frequency and transverse component of the wavevector, the FM's EFC can be drawn by computing k_z from Eq. (1) numerically. In Fig. 1, the metal layer indicated by gray is approximated as a PEC valid for terahertz or microwave radiation. Rectangular holes of hole width $b \geq a$ are periodically perforated onto the PEC layer with period p along x and y axes. An insulator layer of thickness d , indicated by blue, is combined to the hole-array layer of thickness h to form a superlattice with period $p_z = b + d$ along z axis. We are interested in the deep-subwavelength scale, and

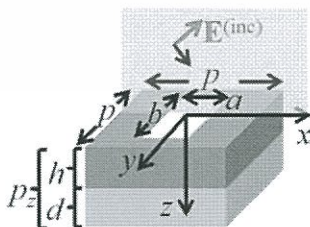


Fig. 1. Schematic view of a FM's unit cell comprising metallic hole-array and insulator layers. The incident electric field $E^{(inc)}$ is polarized over the x - z plane indicated by an orange rectangle.

so we impose two assumptions: (1) $p \ll \lambda$ and (2) $a, b \ll \lambda$. The latter assumption leaves the TE_{01} waveguide mode denoted by $(r|TE_{01})$ as the dominant mode inside the hole. Both assumptions have led to the introduction of spoof surface plasmons [12]. The structure is excited by transverse magnetic (TM) incident light whose electric field and wavevector lie on the x - z plane, but the magnetic field is polarized along y axis. The transverse components of the incident electric and magnetic fields are given, respectively, as follows:

$$\begin{aligned} E_x^{(inc)} &= E_{x0} e^{i k_z^{(in)} z} \langle r | k_x, k_y \rangle, \\ H_y^{(inc)} &= \frac{\omega \epsilon_0}{k_0} Y_{00}^{(in)} E_{x0} e^{i k_z^{(in)} z} \langle r | k_x, k_y \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

where "inc" stands for incidence; "in" stands for input; E_{x0} is the amplitude of the incident electric field along x axis; ω is angular frequency; $k_0 = \omega/c$; $k_z^{(in)} = \sqrt{k_0^2 - k_x^2}$; $k_{in} = \sqrt{\epsilon_{in}} k_0$, where ϵ_{in} is the dielectric constant of the input medium; $\langle r | k_x, k_y \rangle = \exp(i k_x x)/p$ is the zeroth-order Bloch basis function; and $Y_{00}^{(in)} = \epsilon_{in} k_0 / k_z^{(in)}$ is the zeroth-order admittance of a TM wave in the input medium. The impedance, expressed as E_x/H_y , is thus equal to $k_0/\omega \epsilon_0 Y_{00}^{(in)}$. Admittance in another region is obtained by adjusting ϵ and k_z corresponding to that region. It will be seen later that a term containing admittance corresponds to the coupling term. It should be noted that Gauss's law is applied to obtain $E_z^{(inc)}$ from $E_x^{(inc)}$, and $H_y^{(inc)}$ is obtained from the electric field by applying Faraday's law. The zeroth-order reflection and transmission coefficients are defined, respectively, as fractions of E_{x0} reflected from and transmitted through the structure. Then, the x components of the reflected electric field, denoted by $E_x^{(r)}$, transmitted electric field, denoted by $E_x^{(t)}$, and internal electric field in the insulator layer, denoted by $E_x^{(d)}$, are expressed, respectively, as follows:

$$\begin{aligned} E_x^{(r)} &= r E_{x0} e^{-i k_z^{(in)} z} \langle r | k_x, k_y \rangle, \\ E_x^{(t)} &= t E_{x0} e^{i k_z^{(out)} (z-p_e)} \langle r | k_x, k_y \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

$$E_x^{(d)} = (A e^{i k_z^{(d)} (z-h)} + B e^{-i k_z^{(d)} (z-h)}) \langle r | k_x, k_y \rangle, \quad (4)$$

where $k_z^{(out)} = \sqrt{k_{out}^2 - k_x^2}$, $k_{out} = \sqrt{\epsilon_{out}} k_0$, where ϵ_{out} is the dielectric constant of the output medium, $k_z^{(d)} = \sqrt{k_d^2 - k_x^2}$, $k_d = \sqrt{\epsilon_d} k_0$, and ϵ_d is the dielectric constant of the insulator. The remaining components are obtained by the x component of the electric field in the same way as the incident light.

In a couple-mode analysis [18], one writes r in terms of the hole's field coefficient E_{in} and t in terms of the hole's field coefficient E_{out} , expressed, respectively, as follows:

$$E_{in} = E_x^{(h)}(z=0), \quad E_{out} = -E_x^{(h)}(z=b), \quad (5)$$

where $E_x^{(h)}$ is the x component of the TE_{01} waveguide mode ($E_y^{(h)} = 0$). Then, E_{in} and E_{out} are found by solving two linear equations constructed by applying the continuities of E_x and H_y at interfaces in front of and behind the hole-array layer. After applying these boundary conditions at $z=0$, the zeroth-order reflection coefficient can be written as

$$r = -1 + E_{in} s, \quad (6)$$

where $s = 4b \operatorname{sinc}(k_x b/2) / p \pi \sqrt{2}$. Note that in the local model as adopted by Pendry *et al.* [12], $\operatorname{sinc}(k_x b/2) \approx 1$, and, thus,

$s \approx 4b/p\pi\sqrt{2}$. We will also follow this model hereafter. We also have the linear equation of E_{in} and E_{out} written as follows:

$$(iY_{00}^{(in)} - \gamma_{01})E_{in}(k_x, k_y|TE_{01}) - G_{01}^V E_{out}(k_x, k_y|TE_{01}) = 2iY_{00}^{(in)}(k_x, k_y)k_x, k_y, \quad (7)$$

where $\gamma_{01} = (q_{01}^{(h)}/k_0) \cot \phi_{01}^{(h)}$, $G_{01}^V = (q_{01}^{(h)}/k_0) \csc \phi_{01}^{(h)}$, $\phi_{01}^{(h)} = q_{01}^{(h)}b$, and $q_{01}^{(h)} = \sqrt{k_b^2 - (\pi/b)^2}$. Equation (7) is valid for any nonzero (k_x, k_y) , which can be taken out from the equation. By multiplying the obtained equation by $\langle TE_{01} |$ and applying the orthonormality $\langle TE_{01} | TE_{01} \rangle = 1$, except on the term having admittance on the left-hand side of the equation, which is considered to be the term describing the coupling of two waveguide modes via the zeroth-order diffraction mode [18], the first linear equation of E_{in} and E_{out} for the region in front of the hole-array layer is written as follows:

$$(G_{in} - \gamma_{01})E_{in} - G_{01}^V E_{out} = I_0, \quad (8)$$

where G_{in} is the input coupling parameter, expressed as $G_{in} = iY_{00}^{(in)2}$, and $I_0 = 2iY_{00}^{(in)}s$. After applying the continuities of E_x and H_z at $z = b$ and $z = p_z$, and using the same coupling idea as in the previous case, the zeroth-order transmission coefficient and the second linear equation of E_{in} and E_{out} are written, respectively, as follows:

$$t = -\frac{\tau_{d, \text{out}} e^{i\phi_d}}{1 + \rho_{d, \text{out}} e^{2i\phi_d}} E_{out} s, \quad (9)$$

$$-G_{01}^V E_{in} + (G_{out} - \gamma_{01}) E_{out} = 0, \quad (10)$$

where $\phi_d = k_z^{(d)}d$, and $\tau_{\alpha, \beta}$ and $\rho_{\alpha, \beta}$ are the transmission and reflection coefficients from medium α to β , expressed, respectively, as follows:

$$\tau_{\alpha, \beta} = \frac{2Y_\alpha}{Y_\alpha + Y_\beta}, \quad \rho_{\alpha, \beta} = \frac{Y_\alpha - Y_\beta}{Y_\alpha + Y_\beta}, \quad (11)$$

and G_{out} is an output coupling parameter, expressed as follows:

$$G_{out} = iY_d \left(\frac{1 - \rho_{d, \text{out}} e^{2i\phi_d}}{1 + \rho_{d, \text{out}} e^{2i\phi_d}} \right)^2 = G_{in} \frac{\alpha_d}{\alpha_{in}}, \quad (12)$$

where

$$\alpha_d = \frac{Y_d}{iY_{out} \sin \phi_d - Y_d \cos \phi_d}$$

$$\alpha_{in} = \frac{Y_{in}}{iY_d \sin \phi_d - Y_{out} \cos \phi_d}$$

By solving Eqs. (8) and (10), we obtain $E_{in} = (G_{out} - \gamma_{01})I_0/\Omega$ and $E_{out} = G_{01}^V I_0/\Omega$, where $\Omega = (G_{in} - \gamma_{01}) \times (G_{out} - \gamma_{01}) - G_{01}^2$, which then complete the solutions of r and t . It should be noted from the solution of t that the resonant positions are now determined by both zeros of Ω as in the case of a bare hole-array layer and zeros of the denominator $1 + \rho_{d, \text{out}} e^{2i\phi_d}$.

To obtain the effective parameters, the input and output media are defined to be the same medium. By substituting r and t coefficients back into Eq. (1), we obtain a complicated equation that can only be simplified by assuming that

$|\phi_{01}^{(h)}| \ll 1/2$ and $|\phi_d| \ll 1$. These two assumptions allow us to approximate $\sin \phi_{01}^{(h)} \approx \phi_{01}^{(h)}$, $\sin 2\phi_{01}^{(h)} \approx 2\phi_{01}^{(h)}$, and $\cos \phi_d \approx \cos 2\phi_d \approx 1$. Since only one unit cell is sufficient to retrieve the effective parameters, we can also approximate that $\cos(k_x p_z) \approx 1 - (k_x p_z)^2/2$. Then, the simplified equation can be written as follows:

$$(k_x p_z)^2 = k_z^{(d)2} d^2 + \frac{q_{01}^{(h)2} k_z^{(d)2} b d}{\epsilon_d s^2 k_0^2}. \quad (13)$$

By substituting $q_{01}^{(h)}$ and $k_z^{(d)} = \sqrt{\epsilon_d k_0^2 - k_x^2}$ into Eq. (13), we finally derive the anisotropic dispersion relation of the FM with effective parameters listed as follows:

$$\frac{k_x^2}{\epsilon_x} + \frac{k_z^2}{\epsilon_z} = \mu_z k_0^2, \quad (14)$$

$$\mu_z = 1, \quad \epsilon_z = \epsilon_b$$

$$\epsilon_x = \left(\epsilon_d f_d^2 + \frac{f_d f_p \epsilon_b}{s^2} \right) (1 - f_p^2/f^2), \quad (15)$$

where $f_b = b/p_z$ is the filling ratio of the hole-array layer, $f_d = 1 - f_b$, and f_p is the spoof plasma frequency, expressed as follows:

$$f_p = \frac{c}{2b} \sqrt{\frac{f_b}{\epsilon_d f_d s^2 + f_b \epsilon_b}} \quad (16)$$

These effective parameters indicate that the FM behaves like a nonmagnetic insulator material along z axis (since $\mu_z = 1$ and $\epsilon_z = \epsilon_b$) and like a metal along x axis with effective dielectric constant ϵ_x written in the same form as Drude's model. The nonmagnetic property of the FM comes from the assumption that both metal and insulator layers are nonmagnetic. The FM is a type-II hyperbolic medium at frequencies below f_p in which $\epsilon_x < 0$, but becomes an elliptical medium at frequencies above f_p in which $\epsilon_x > 0$. The f_p of the FM is lower than that of the bare hole-array layer, which is equal to $f_p = c/2b\sqrt{\epsilon_b}$ [12], and both coincide when $f_b = 1$. For a thin hole-array layer with $f_b \ll 1$, f_p is approximately equal to $f_p \approx c\sqrt{f_b}/2bs\sqrt{\epsilon_d}$. This means that the spoof plasma frequency can be lowered by decreasing f_b and increasing b and ϵ_d .

B. Quasi-Full Solution

Another way to retrieve the effective parameters of a FM is by first homogenizing the hole-array layer with the effective z component of the wavevector equal to $q_{01}^{(h)}$ and the effective admittance equal to $\pi^2 p^2 q_{01}^{(h)}/8b^2 k_0$ [12]. Then, the transfer matrix method is applied to compute r and t of the composite structure comprising the homogenized hole-array layer and insulator layer, which is also excited by TM incident light whose electric field is polarized over the x - z plane. These coefficients are written as follows:

$$t = -S_{21}/S_{22}, \quad r = (S_{11}S_{22} - S_{12}S_{21})/S_{22}, \quad (17)$$

where S_{ij} is a matrix element of the scattering matrix defined by $\mathbf{S} = \mathbf{T}_{out} \mathbf{T}_{d, h} \mathbf{T}_{in}$, where the transfer matrices \mathbf{T}_{in} , $\mathbf{T}_{d, h}$, and \mathbf{T}_{out} are expressed, respectively, as follows:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_{\text{in}} &= \frac{1}{\tau_{h,\text{in}}} \begin{bmatrix} 1 & \rho_{h,\text{in}} \\ \tau_{d,h} e^{i\phi_{01}^{(h)}} & \rho_{d,h} e^{-i\phi_{01}^{(h)}} \end{bmatrix}, \\ \mathbf{T}_{d,h} &= \frac{1}{\tau_{d,h}} \begin{bmatrix} e^{i\phi_{01}^{(h)}} & \rho_{d,h} e^{-i\phi_{01}^{(h)}} \\ \rho_{d,h} e^{i\phi_{01}^{(h)}} & e^{-i\phi_{01}^{(h)}} \end{bmatrix}, \\ \mathbf{T}_{\text{out}} &= \begin{bmatrix} \tau_{d,\text{out}} e^{i\phi_d} & 0 \\ -\rho_{d,\text{out}} e^{i\phi_d} & e^{-i\phi_d} \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (18)$$

Finally, the r and t coefficients are substituted into Eq. (1) to numerically compute k_x for given k_x and frequency.

We compute ϵ_x from the anisotropic dispersion relation with $\epsilon_z = \epsilon_d$, $\mu_z = 1$, and $k_x = 0$ for a frequency above the spoof plasma frequency, and $k_x = \pi/p$ for a frequency below the spoof plasma frequency. The spoof plasma frequency is obtained at a frequency position at which the real part of ϵ_x is zero. The choice of k_x will be explained later. This method will be called quasi-full solution (QFS) hereafter. To the best of our knowledge, this is the first time that QFS has been applied to a FM. QFS cannot explain the negative refractive index of a FM at a wavelength close to the hole-array period since it neglects diffraction modes $|m| \geq 1$, which contribute to the gap-spoof surface plasmons [13].

3. RESULTS

A. Effective Parameters of a FM

1. Spoof Plasma Frequency (f_p)

We first discuss the spoof plasma frequency f_p . EMA provides f_p , which is dependent on f_h but not directly dependent on b , which is determined as $b = f_p/p$, resulting from its assumption that $b \ll \lambda$. However, QFS does not impose this assumption so that f_p from QFS is expected to be dependent on b . To clarify when these two methods are consistent and different, we compare f_p as a function of f_h calculated by EMA with those computed by QFS with three values of b (or three different values of $p_z = b/f_h$) in Fig. 2(a). f_p from EMA indicated by a black dashed line is perfectly consistent with the f_p from QFS with $b = 0.01p$ indicated by a blue solid line. This is also true for thinner b (not shown). However, f_p from QFS with $b = 0.05p$ and $b = 0.1p$, indicated by a green solid line and a red solid line, respectively, become lower than the f_p from EMA.

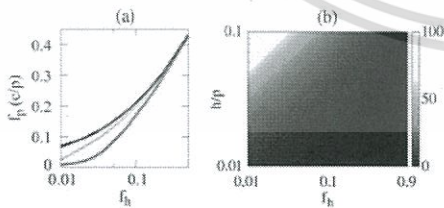


Fig. 2. (a) f_p as a function of f_h , computed by EMA (black dashed line) and by QFS with $b = 0.01p$ (blue solid line), $b = 0.05p$ (green solid line), and $b = 0.1p$ (red solid line). (b) Percentage difference of f_p by QFS with respect to that by EMA as a function of f_h and b . Black and white represent 0% and 100%, respectively. The parameters of the FM's unit cell are $b = a = 0.9p$ and $\epsilon_b = \epsilon_d = 1$.

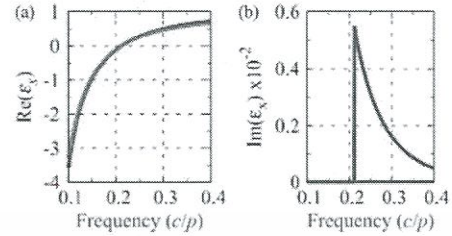


Fig. 3. (a) Real part and (b) imaginary part of effective ϵ_x of a FM with parameters $b = 0.001p$, $f_p = 0.1$, $b = a = 0.9p$, and $\epsilon_b = \epsilon_d = 1$ from EMA (red solid line) and QFS (blue solid line).

Figure 2(b) shows the percentage difference of f_p between both methods with respect to the f_p from EMA. This figure clearly shows that f_p from both methods are consistent when b is small and f_h is large (p_z is small). However, f_p from EMA will be much larger than that from QFS when b is large and f_h is small (p_z is large). Therefore, we must choose the superlattice period p_z to be equal to or smaller than $0.01p$ in order to correctly apply the EMA.

2. Effective Dielectric Constant

Next, we discuss the effective ϵ_x of a FM. The hole-array layer height and its filling ratio are defined as $b = 0.001p$ and $f_h = 0.1$, respectively. Figures 3(a) and 3(b) show, respectively, the real part and imaginary part of the effective ϵ_x as functions of frequency. ϵ_x from both EMA and QFS methods are real values and are perfectly consistent at frequencies below the spoof plasma frequency $f_p = 0.211c/p$. The real value of ϵ_x arises from the real k_x at a given frequency and $k_x = \pi/p$. The origin of the real k_x will be explained shortly. However, the imaginary part of ϵ_x from the QFS method appears at a frequency above f_p , whereas that from EMA remains zero as shown in Fig. 3(b). The imaginary part of effective ϵ_x from QFS decreases exponentially with increasing frequency. The complex value of ϵ_x originates from the complex k_x at a given frequency and $k_x = 0$, which will become apparent when we discuss its EFC. Therefore, our effective parameters are applicable only for frequencies below f_p . However, they cannot explain losses, which occur at frequencies above f_p .

3. Equi-Frequency Contours

Next, we discuss the EFCs of a FM. Figure 4 shows the EFCs of a FM whose parameters are the same as those in Fig. 3 at frequencies $0.1c/p$ and $0.2c/p$. These two frequencies lie below f_p and thus exhibit type-II hyperbolic EFCs. It can be seen that both models give consistent EFCs with zero imaginary part of k_x . The imaginary part of k_x is zero because admittances in all regions are complex numbers at $k_x > k_0$, which are matched to the complex admittance of a hole-array layer giving purely real r and t coefficients. We employ k_x at $k_x = \pi/p > k_0$ to compute the effective ϵ_x of a hyperbolic FM, and, thus, the effective ϵ_x is purely real at a frequency below the spoof plasma frequency.

These effective media also show the negative refraction in which the directions of the Poynting vector and wavevector

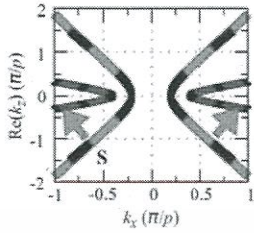


Fig. 4. EFCs of a FM at frequency $0.1c/p$ by QFS (red solid line) and EMA (black dashed line), and at frequency $0.2c/p$ by QFS (blue solid line) and EMA (black dotted line). The arrows indicate Poynting vector S . The parameters of the FM are the same as those in Fig. 3.

along z axis are opposite [7]. At lower frequencies, k_z are higher and the Poynting vector tends to be parallel to x axis. This means that the energy does not transmit through the structure in the extremely deep-subwavelength scale.

Above f_p , this same structure becomes an elliptical medium. Figure 5(a) shows the elliptical EFCs at frequencies $0.25c/p$ and $0.3c/p$ using only the real part of k_z from QFS and EMA. It can be seen that the elliptical EFCs from EMA are perfectly consistent with the elliptical EFCs from QFS with only the real part of k_z . The ellipse becomes larger with increasing frequency indicating positive refraction in this medium. Figure 5(b) shows the imaginary part of k_z as a function of k_x from QFS (EMA has no imaginary part of k_z). The imaginary contours are also elliptical in shape with divergences at $k_x = k_0$ ($k_0 = 0.5\pi/p$ at $f = 0.25c/p$ and $k_0 = 0.6\pi/p$ at $f = 0.3c/p$) due to Wood's anomaly [19]. The imaginary part of k_z at $k_x < k_0$ becomes lower with increasing the frequency. The imaginary part of k_z arises because admittances in all regions except a hole-array layer are real, which are mismatched to the complex admittance of a hole-array layer giving complex r and t coefficients. The disagreement on EFCs between both methods prohibits the application of the EMA in this frequency regime.

B. Subwavelength Focusing

Finally, we theoretically demonstrate the application of a FM homogenized by EMA to behave as a type-II HMM. Direct application of a type-II HMM is deep-subwavelength focusing where the energy focusing relies on the directional propagations of waves inside the HMM [6]. The large mismatch in

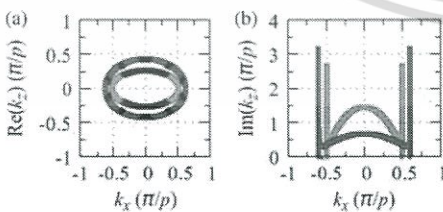


Fig. 5. (a) Real part and (b) imaginary part of the EFCs of a FM at frequency $0.25c/p$ by QFS (red solid line) and EMA (black dashed line), and at frequency $0.3c/p$ by QFS (blue solid line) and EMA (black dotted line). The parameters of the FM are the same as those in Fig. 3.

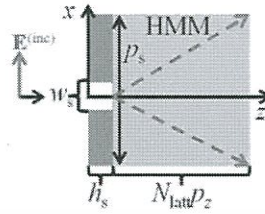


Fig. 6. Schematic view of a unit cell of a subwavelength focusing lens comprising a metallic grating and a HMM. The structure is excited by normal-incident light whose electric field is polarized along x axis. The red dashed lines indicate the directional propagations of high-order Bloch waves generated by the metallic grating.

tangential component of wavevectors between wave propagations in the HMM and those in its environment forces us to place a metallic grating or infinite slit array next to the HMM as shown in Fig. 6. The slit array diffracts the incoming light into Bloch waves each denoted by $\langle r | \beta_m^{(s)} \rangle = \exp(i\beta_m^{(s)} x) / \sqrt{p}$, where p is the period of the slit array and $\beta_m^{(s)} = k_x + m2\pi/p$, where m is an integer. A high mode order m , associated with high tangential components of wavevectors, can compensate for the zero of the tangential component of the wavevector of the normal incident light in air. The reflected light, transmitted light, and internal light inside the HMM are now expanded in terms of these Bloch waves. The m th-order admittance of the TM wave is now expressed as $Y_m = \epsilon k_0 / q_m$ where $\epsilon = \epsilon_{in}$ for input medium, $\epsilon = \epsilon_{out}$ for output medium, $\epsilon = \epsilon_c$ for HMM, and q_m is the z component of the wavevector determined by the dispersion relation of each medium. Unlike a hole, a slit has no cutoff frequency and its most dominant waveguide mode is TEM mode [20]. Therefore, the normalized slit waveguide mode denoted by $\langle r | s \rangle$ is a constant and equal to $\langle r | s \rangle = 1 / \sqrt{w}$, where w is slit width. Then, the coupled-mode analysis can be applied to this slit array-FM composite structure to obtain the field coefficients in all regions [21].

To show deep-subwavelength focusing, we use the same parameters of a FM acting as a type-II HMM as those used in Figs. 3 and 4, but now we work at wavelength $25p$. For example, by choosing $p = 100 \mu m$, $b = 0.1 \mu m$, $b = a = 90 \mu m$, and $\lambda = 2500 \mu m$ or frequency 0.12 THz. A metallic hole-array layer may be prepared by atomic layer deposition followed by electron-beam lithography, or by the simpler inkjet printing method. p_z obtained from b and f_p is equal to $0.01p$, satisfying the EMA's requirement. The hyperbolic EFC of the HMM calculated by EMA at $\lambda = 25p$, indicated by a red solid line in Fig. 7(a), clearly shows that the wavevectors supported by the HMM are much larger than those supported by air, indicated by a black solid line. The angles of energy propagations with respect to z axis inside the HMM, which is obtained by $\theta = \tan^{-1}(\epsilon_x k_x / \epsilon_z k_z)$, are shown in Fig. 7(b). The energy propagation angles of large-wavevector waves lie in the narrow band of $79.5^\circ - 82.2^\circ$, which are usually referred to as the critical angles of energy propagations, denoted by θ_c [6]. Waves with k_x close to $\sqrt{\epsilon_x \epsilon_0} k_0$ do not contribute to the focusing because θ

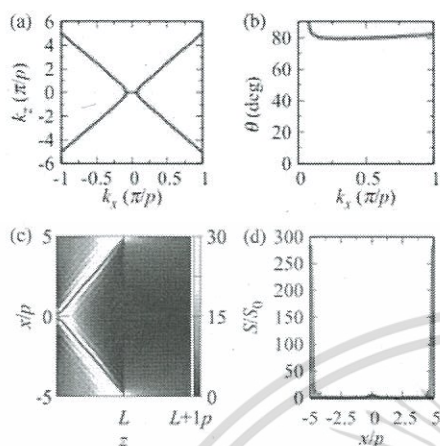


Fig. 7. (a) EFC of a HMM (red line) and air (black line) at $\lambda = 25p$. (b) Critical angles of energy propagations inside a HMM as a function of k_x . (c) Normalized intensity distribution behind the slit array for a HMM with the number of superlattices equal to 101, where L denotes the total length of the slit array–HMM structure. (d) Normalized intensity profile at a distance of $0.959p$ from the slit array. The red line is the profile inside the slit array–HMM structure and the black line is the profile in air without the HMM. All figures are obtained by the EMA method.

jumps to 90° , and, thus, the corresponding energy propagates parallel to x axis.

The air-filled PEC slit array with a fixed slit width of $w_s = 0.5p$ and a slit height of $h_s = 0.1p$ is then placed on the HMM in order to excite the large-wavevector waves. If we want to focus the energy at one spot between two slits, the number of superlattices denoted by N_{lat} should be chosen as $N_{\text{lat}} = \text{int}(p_s/2p_c \tan \theta_c)$. Here, we optimize the best p_s and N_{lat} by using the process that follows. First, p_s is varied from $0.8p$ to $18.0p$. By using $\theta_c = 79.5^\circ$ with the aforementioned formula, we obtain the initial N_{lat} for each p_s . Next, we increase the value of N_{lat} starting from the initial N_{lat} and then compute the corresponding normalized intensity profiles, denoted by S/S_0 , along x axis at $z = L = h_s + N_{\text{lat}}p_c$ in the output medium until the best focusing is found. The best focusing should give the highest focused intensity and good intensity contrast. The highest focused intensity in the output medium directly corresponds to the highest focused intensity in the HMM.

We find that $p_s = 10.0p$ with $N_{\text{lat}} = 101$ ($N_{\text{lat}}p_c = 1.01p$) gives the best focusing. Figure 7(c) shows the normalized intensity distribution behind the slit array of this optimized structure. Two arms of directional energy propagations are seen clearly inside the HMM as expected. The energy is focused at a distance of $0.959p$ from the slit array, which is close to the distance predicted by the EMA. The intensity at this spot is 285 times larger than the incident intensity, which is also about 71 times larger than the near-field intensity in air behind the bare slit array without the HMM as shown in Fig. 7(d). The full width at half-maximum along x axis

(FWHM_x) inside the HMM is $0.3p = \lambda/83$, which is about 2.5 times smaller than that in air without the HMM. However, an only small portion of the focused energy is transmitted to the output medium, which is defined as air, due to a large impedance mismatch. At $z = L$ inside the output medium, the transmitted intensity peak and its corresponding FWHM_x are, respectively, 30 times higher than the incident intensity and $0.75p = \lambda/33$, which are comparable to those of the bare slit array without HMM. The energy also decays in air as expected with decay length $0.275p$ because there is no magnification process [5] to reduce the wavevectors of large-wavevector waves inside the flat HMM so that the transmitted waves have large wavevectors not supported in air. This effect is more severe with larger-wavevector waves, which decay more quickly in air.

Subwavelength focusing is particularly important in optical nanoimaging. Huber *et al.* experimentally utilized a metallized-atomic-force-microscope (AFM) tip, which localizes the incoming terahertz light into a nanovolume around the tip's apex to probe nanoscale features with spatial resolution down to 40 nm at 2.54 THz ($\lambda/2950$) [22]. This spatial resolution is far better than ours. However, the slit array–HMM structure has a flat surface, which is more practical than the curve surface of the tip's apex. The solutions of electromagnetic waves in our structure are also known analytically unlike those in the tip, which are computed by a numerical method. If the spatial resolution, the FWHM_x of the slit array–HMM can be reduced further and the outcoupling mechanism [23] is employed to extract the focused energy inside the HMM, this structure may become an alternative choice to the metallized-AFM tip for subwavelength imaging. FWHM_x reduction may be done, for example, by lowering the spoof plasma frequency or decreasing the slit width. Our effective parameters may be used to aid these designs and to build more complicated FM-based composite structures.

4. CONCLUSION

In summary, closed-form formulae of the effective parameters of stacked hole-array layers known as FM have been formulated for light wavelengths much larger than the hole-array period. The anisotropic FM behaves like a nonmagnetic insulator medium along the longitudinal axis, but behaves like a metal along the transverse axis. The EMA of a hyperbolic FM is perfectly consistent with the QFS method using a homogenized hole-array layer when the superlattice period is equal to or smaller by 0.01 times than the hole-array period. We also theoretically demonstrate the application of our effective parameters in subwavelength focusing using a composite structure of a slit array and a FM. It is found that the focused intensity inside the FM is about 71 times larger than the maximum intensity on the same plane in air without the FM, and the FWHM corresponding to the former is $\lambda/83$, which is about 2.5 times smaller than the latter. The energy is strongly reflected at the end interface of the FM due to the large difference of wavevectors, reducing the intensity and widening the FWHM of the transmitted light.

Funding. King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) (KREF145905); Thailand Research Fund (TRF) (MRG6080236).

Acknowledgment. This work is supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. C. Ruttanapun would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) for financial support and we would like to thank the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL), for providing funding a research grant.

REFERENCES

1. L. Novotny and S. J. Stranick, "Near-field optical microscope and spectroscopy with pointed probes," *Annu. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303–331 (2006).
2. J. B. Pendry, "Negative refraction makes a perfect lens," *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3966–3969 (2000).
3. D. Lu and Z. Liu, "Hyperlenses and metalenses for far-field super-resolution imaging," *Nat. Commun.* **3**, 1205 (2012).
4. A. Poddubny, I. Iorsh, P. Belov, and Y. Kivshar, "Hyperbolic metamaterials," *Nat. Photonics* **7**, 948–957 (2013).
5. Z. Jacob, L. V. Alekseyev, and E. Narimanov, "Optical hyperlens: far-field imaging beyond the diffraction limit," *Opt. Express* **14**, 8247–8256 (2006).
6. S. Ishii, A. V. Kildishev, E. Narimanov, V. M. Shalev, and V. P. Drachev, "Sub-wavelength interference pattern from volume plasmon polaritons in a hyperbolic medium," *Laser Photon. Rev.* **7**, 265–271 (2013).
7. E. Yoxall, M. Schnell, A. Y. Nikitin, O. Tzopereanu, A. Woessner, M. B. Lundberg, F. Casanova, L. E. Hueso, F. H. L. Koppens, and R. Hillenbrand, "Direct observation of ultraslow hyperbolic polariton propagation with negative phase velocity," *Nat. Photonics* **9**, 674–678 (2015).
8. Z. Liu, H. Lee, Y. Xiong, C. Sun, and X. Zhang, "Far-field optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects," *Science* **315**, 1686 (2007).
9. P. Yeh, *Optical Waves in Layered Media* (Wiley, 1988).
10. M. Tonouchi, "Cutting-edge terahertz technology," *Nat. Photonics* **1**, 97–105 (2007).
11. S. J. Oh, S. H. Kim, Y. B. Ji, K. Jeong, Y. Park, J. Yang, D. W. Park, S. K. Noh, S. G. Kang, Y. M. Huh, J. H. Son, and J. S. Suh, "Study of freshly excised brain tissues using terahertz imaging," *Biomed. Opt. Express* **5**, 2837–2842 (2014).
12. J. B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, "Mimicking surface plasmons with structured surfaces," *Science* **305**, 847–848 (2004).
13. A. Mary, S. G. Rodrigo, F. J. Garcia-Vidal, and L. Martin-Moreno, "Theory of negative-refractive-index response of double-fishnet structures," *Phys. Rev. Lett.* **101**, 103902 (2008).
14. C. Garcia-Meca, J. Hurtado, J. Marti, A. Martinez, W. Dickson, and A. V. Zayats, "Low-loss multi-layered metamaterial exhibiting a negative index of refraction at visible wavelengths," *Phys. Rev. Lett.* **106**, 067402 (2011).
15. K. Rustomji, R. Abdeddaim, C. M. de Sterke, B. Kuhlmeiy, and S. Enoch, "Measurement and simulation of the polarization-dependent Purcell factor in a microwave fishnet metamaterial," *Phys. Rev. B* **95**, 035156 (2017).
16. S. S. Kruk, Z. J. Wong, E. Pshenay-Severin, K. O'Brien, D. N. Neshev, Y. S. Kivshar, and X. Zhang, "Magnetic hyperbolic optical metamaterials," *Nat. Commun.* **7**, 11329 (2016).
17. D. R. Smith and S. Schultz, "Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients," *Phys. Rev. B* **65**, 195104 (2002).
18. F. J. Garcia-Vidal, L. Martin-Moreno, T. W. Ebbesen, and L. Kuiper, "Light passing through subwavelength apertures," *Rev. Mod. Phys.* **82**, 729–787 (2010).
19. A. Hessel and A. A. Oliner, "A new theory of Wood's anomalies on optical gratings," *Appl. Opt.* **4**, 1275–1297 (1965).
20. D. M. Pozar, *Microwave Engineering* (Wiley, 2012).
21. P. Tapsanit, M. Yamashita, T. Ishihara, and C. Otani, "Quasi-analytical solutions of hybrid platform and the optimization of highly sensitive thin-film sensors for terahertz radiation," *J. Opt. Soc. Am. B* **33**, 2535–2544 (2016).
22. A. J. Huber, F. Keilmann, J. Wittborn, J. Aizpurua, and R. Hillenbrand, "Terahertz near-field nanoscopy of mobile carriers in single semiconductor nanodevices," *Nano Lett.* **8**, 3766–3770 (2008).
23. T. Gafitsky, H. N. S. Krishnamoorthy, W. Newman, E. E. Narimanov, Z. Jacob, and V. M. Manon, "Active hyperbolic metamaterials: enhanced spontaneous emission and light extraction," *Optica* **2**, 62–65 (2015).

[1] ศฤงคาร จันทรประทีป และเชรชฐา รัตนพันธ์, “เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็อกจากวัสดุ $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$ ” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 วันที่ 31 พฤษภาคม- 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็กจากวัสดุ $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$
 สำหรับผันไฟฟ้าจากแหล่งกำเนิดความร้อนสูง
 Development Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO Materials
 for Thermoelectric Generator

ศฤงคาร จันทร์ประทีป¹ และ เชษฐา รัตนพันธ์^{1*}

¹ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 เลขที่ 1 ซอยฉลองกรุง 1 เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

*ผู้ติดต่อ : chesta.ruttanapun@gmail.com, chesta.ru@kmitl.ac.th

บทคัดย่อ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ZnO และ $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.03$ และ $x + y = 0.04$) ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบแห้ง วัสดุตั้งต้นประกอบด้วยผง ZnO , Al_2O_3 และ MnO_2 เเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ $900^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและเผาแข็งที่อุณหภูมิ $1,200^\circ C$ เป็นเวลา 22 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศปกติ โครงสร้างทางผลึกวิทยาถูกนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) จากการตรวจสอบพบว่าการเจือ Al และ Mn เข้าไปแทนที่ Zn ภายในโครงสร้างของ ZnO จะไม่ทำให้โครงสร้างของ ZnO เปลี่ยนแปลง สัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งเป็นหนึ่งในคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกจะถูกตรวจสอบด้วยเครื่องมือภายในห้องปฏิบัติการเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่าตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดและมีค่าเท่ากับ $212 \mu V/K$ ที่อุณหภูมิ $623 K$ ตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ ถูกนำไปใช้ประยุกต์ใช้เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก จากการทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่าหนึ่งโมดูลจะให้กำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ $0.05 mW$ ที่ $\Delta T = 500$ และจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มผลต่างอุณหภูมิหรือเพิ่มจำนวนโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกโดยการนำมาต่ออนุกรมกันและจากการนำโมดูล $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ จำนวนสิบโมดูลมาประกอบเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็กพบว่าสามารถผลิตกำลังไฟฟ้าได้ $0.32 mW$ ที่ $\Delta T = 500$ องศาเซลเซียส

คำหลัก: เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบค, เทอร์โมอิเล็กทริก, โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและสังกะสีออกไซด์

Abstract

Thermoelectric materials ZnO and $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.03$ and $x + y = 0.04$) was synthesized by drying classical solid state reaction starting from the oxide powders of ZnO , Al_2O_3 and MnO_2 . The samples were sintered in furnace at $1,200^\circ C$ for 22 hours, in air atmosphere. Their crystal structure and morphology were characterized by using X-ray diffraction (XRD). The results showed that doping Al and Mn into the ZnO didn't have affect to the structure of ZnO . The seebeck coefficient was measured by home-made in a laboratory. The best doped sample was $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ showing seebeck coefficient $S = 212 \mu V/K$ at $623 K$. The $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ thermoelectric module was tested at the high temperature by electrical furnace. The maximum value of electrical power was $0.05 mW$ at $900^\circ C$ in $\Delta T = 600$. The electrical power tended to increase by increasing temperature difference and electrically connecting thermoelectric modules into series. The ten $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ modules for thermoelectric generator can generate electric power $0.32 mW$ at $\Delta T = 600^\circ C$. Thus, the $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ thermoelectric material can be used for application of thermoelectric generator at high temperature.

Keywords: Al and Mn co-doped ZnO , Thermoelectric, Thermoelectric generator and Thermoelectric module

ENETT13-ME-70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 801
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทนำ

เครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคคือ เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกที่ให้หลักการตามปรากฏการณ์ซีเบค ซึ่งก็คือปรากฏการณ์ที่สามารถผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้ากระแสตรงได้โดยตรง ซึ่งเกิดขึ้นได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ภายในเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคประกอบด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำนวนมากโดยอยู่ในรูปของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก โดยค่าประสิทธิภาพการผันพลังงานจากความร้อนเป็นไฟฟ้านั้นขึ้นอยู่กับความสามารถของความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งค่าที่บ่งความเป็นสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกคือ ค่า Dimensionless Figure of Merit แทนด้วยสัญลักษณ์

$$ZT \text{ เป็นค่าที่คำนวณได้ตามสูตร } ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \text{ โดยที่}$$

S , σ , κ และ T คือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, สภาพนำไฟฟ้า, สภาพนำความร้อนและอุณหภูมิสัมบูรณ์ตามลำดับ สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีคือสามารถผันพลังงานไฟฟ้าได้สูงจากพลังงานความร้อน คือต้องมีค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคที่มีค่าสูงมาก แต่มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำ ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีนำมาใช้ประยุกต์ใช้งานเป็นส่วนมากคือ Bi_2Te_3 [1] และ ZnO โดยที่ Bi_2Te_3 จะถูกนำไปใช้งานในตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิห้องและต่ำกว่าเพราะสามารถผันไฟฟ้าได้ดีในช่วงนี้ และ Bi_2Te_3 มีจุดหลอมเหลวที่ไม่เกิด 300 °C ทำให้ไม่สามารถประยุกต์ใช้งาน ที่อุณหภูมิสูงได้ ส่วน ZnO นั้นสามารถนำไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูงได้ เพราะมีจุดหลอมเหลวที่สูงมาก (1800 °C) [2] เสถียรที่อุณหภูมิสูงและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกแต่ละชนิดจะมีช่วงอุณหภูมิการทำงานที่แตกต่างกัน เช่น Bi_2Te_3 มีช่วงทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า 200 °C ส่วน ZnO สามารถใช้ที่เกินกว่า 500 °C ได้

ในงานวิจัยนี้จะเน้นการนำไปประยุกต์ใช้งานในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ดังนั้นจึงเลือกวัสดุ ZnO มาเป็นวัสดุสำหรับประยุกต์เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก แต่สำหรับ ZnO จะแสดงค่า ZT ที่ต่ำทำให้มีงานวิจัยมากมายที่ทำการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ ZnO โดยการเจือ Al เข้าไปแทนที่ Zn ภายในโครงสร้างของ ZnO เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก แต่ผลปรากฏว่าการเจือ Al จะช่วยปรับปรุงเพียงค่าสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนไปในทิศทางที่ดีขึ้น

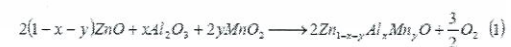
เท่านั้นแต่จะลดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [3-5] ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการเจือ Al ซึ่งมีคุณสมบัติในการทำให้เพิ่มค่าสภาพนำไฟฟ้าและลดค่าสภาพนำความร้อนและเจือ Mn ซึ่งมีคุณสมบัติในการทำให้เพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [6-7] เข้าไปแทนที่ Zn ภายในโครงสร้างของ ZnO ($Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$) เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติทั้งสามทางเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดีขึ้น ในการเตรียมวัสดุตั้งต้นจะเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบแห้งเพราะเป็นวิธีที่สามารถเตรียมได้ง่าย ไม่ซับซ้อนและสามารถเตรียมสารตั้งต้นได้ในปริมาณมาก การนำกระแสไฟฟ้าออกจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ได้นั้น จำเป็นที่จะต้องมีการต่อขั้วไฟฟ้าหรือต่อระหว่างแผ่นอิเล็กโทรดเข้ากับแท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก โดยการเชื่อมขั้วไฟฟ้าที่ดีคือขั้วจะต้องไม่มีผลกระทบต่อการทำงานของไฟฟ้าหรือเป็นรอยต่อแบบโอห์มมิก [9]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ($Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$) สำหรับการประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก และนำมาพัฒนาเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบค และ ได้ทำการศึกษาเพื่อหาวัสดุที่มีความเหมาะสมในการนำมาเชื่อมขั้วและสามารถประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้โดยจะพิจารณาจากค่าความต้านทานรอยต่อและค่าแรงกักภายในรอยต่อของรอยเชื่อม และทำการวัดค่าการผันไฟฟ้าจากความร้อนดังกล่าว

การทดลอง

การเตรียมสารตัวอย่าง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารตัวอย่าง ZnO และ $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$ ($0.01 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.03$) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบแห้งตามปฏิกิริยาเคมีตามสมการที่ 1



โดยที่ $0.01 \leq x \leq 0.03$, $0.01 \leq y \leq 0.03$ และ $x + y = 0.04$

สำหรับการเตรียมสารตัวอย่างได้ใช้วัสดุตั้งต้นเป็นแบบผง ประกอบด้วย ZnO ($\geq 99\%$, Ajex Finechem), Al_2O_3 ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich) และ

MnO_2 ($\geq 99\%$, Himedia) โดยนำสารตั้งต้นทั้งสามชนิดมาทำการชั่งตามสัดส่วนน้ำหนัก แล้วนำมาผสม บดให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกันในครก A-grade เป็นเวลา 45 นาที จากนั้นนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำมาผงที่ได้จากการเผาแคลไซต์ไปอัดเป็นแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตรด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 5 เมกกะพาสคาล แล้วจึงนำแท่งสารที่ได้ไปเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 22 ชั่วโมง

การยืนยันลักษณะเฉพาะ

เพื่อยืนยันสารตัวอย่าง ZnO และ $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$ ที่เตรียมได้ว่ามีโครงสร้างทางผลึกวิทยาคตามที่ต้องการ จึงทำการตรวจสอบโครงสร้างทางผลึกวิทยของตัวอย่าง ZnO , $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$, $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ ด้วยเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Bruker, D8 Advance with X-ray source : XRD) ที่เริ่มเริ่มต้นตั้งแต่มุม $10 - 80$ องศา โดยให้เพิ่มมุมครั้งละ 0.02 องศาต่อวินาที

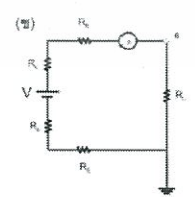
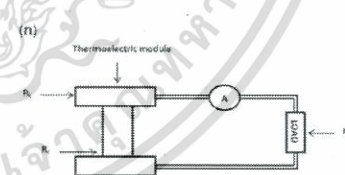
และได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ซึ่งเป็นค่าบ่งบอกการผันพลังงานจากความร้อนเป็นไฟฟ้าของวัสดุในสารตัวอย่าง ZnO และ $Zn_{1-x-y}Al_xMn_yO$ ที่เตรียมได้หลังจากยืนยันโครงสร้างผลึกที่ถูกต้องด้วย XRD แล้ว ด้วยเครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ที่ทำการประกอบขึ้นภายในห้องปฏิบัติการเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง โดยเครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคประกอบด้วยตัวห้องทำความร้อนโดยแหล่งกำเนิดความร้อนคือเตาให้ความร้อน hot plate เทอร์โมคอปเปิลจำนวนสามตัวสำหรับวัดอุณหภูมิห้องทำความร้อน วัดอุณหภูมิฝั่งร้อนและฝั่งเย็นของวัสดุ และเก็บข้อมูลด้วยมัลติมิเตอร์ โดยจะทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงอุณหภูมิ 323 - 623 เคลวิน

การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในสารตัวอย่าง ZnO , $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$, $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ สำหรับ สารตัวอย่างที่ให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคดีกว่าสารตัวอย่างอื่นจะถูกเลือกมาทำการประยุกต์ประดิษฐ์เป็น

โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก โดยเลือกจากสารตัวอย่างที่แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงที่สุด

การประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเริ่มต้นจากการนำผงสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซต์มาทำการอัดเป็นแท่งทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สูง 15 มิลลิเมตร แล้วนำไปเผาผนึกขึ้นรูปที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 22 ชั่วโมง ได้เป็นแท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก จากนั้นนำแท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ถูกเผาขึ้นรูปแล้วมาทำการเชื่อมต่อกับแผ่นขั้วโลหะนำไฟฟ้า โดยใช้แผ่นสแตนเลสสตีลบางเป็นโลหะขั้วโลหะนำไฟฟ้า เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง เหมาะสมกับการนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูง และใช้ลวดเชื่อมที่มีส่วนประสมด้วยทองแดงและเงิน เป็นตัวเชื่อมประสานระหว่างแท่งเทอร์โมอิเล็กทริกกับแผ่นขั้วไฟฟ้าสแตนเลส โดยทำการประดิษฐ์เสร็จจะได้เป็นแท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งแสดงในรูปที่ 1 (ก) ในการประดิษฐ์แท่งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก จะมีการตรวจสอบค่าความต้านทานที่บริเวณรอยต่อ (R_c) และค่าแรงศักย์ไฟฟ้า (V_{oc}) ที่บริเวณรอยต่อระหว่าง แท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกกับแผ่นขั้วไฟฟ้าสแตนเลส โดยการตรวจสอบเพื่อหาค่าความต้านทานที่บริเวณรอยต่อ ดังแสดงในรูปที่ 1 (ข)



รูปที่ 1 แสดง (ก) แผนภาพและ (ข) วงจรการทดสอบเพื่อหาค่าความต้านทานที่บริเวณรอยต่อ

สำหรับการหาค่าความต้านทานที่บริเวณรอยระหว่างแท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกกับแผ่นขั้วไฟฟ้าสแตนเลส ใช้หลักการ node method[10] ซึ่งวิเคราะห์ได้จากสมการที่ 2

$$R_c = -\left[\frac{V}{I} + R_E + R_I\right] \quad (2)$$

โดยที่ R_c , V , I , R_E และ R_I คือความต้านทานที่บริเวณรอยต่อ (Ω), ความต่างศักย์ไฟฟ้า (V), กระแสไฟฟ้า (A), ความต้านทานของแผ่นขั้วไฟฟ้าและความต้านทานของโหลด (Ω) ตามลำดับ และทำการศึกษาค่าค่าแกงศักย์ไฟฟ้า[11]ด้วยวิธีการวิเคราะห์ที่บริเวณรอยต่อระหว่างวัสดุที่ใช้เชื่อม(โลหะ)และแท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก(สารกึ่งตัวนำ)ใช้การวิเคราะห์ด้วยสมการที่ 3

$$V_m = \phi_m - \chi - \frac{1}{g} \left[\frac{E_g}{2} - kT \ln \frac{N_D}{n_i} \right] \quad (3)$$

เมื่อ V_m , ϕ_m , χ , q , E_g , k , T , N_D และ n_i คือค่าแกงศักย์ไฟฟ้าที่บริเวณรอยต่อระหว่างโลหะและสารกึ่งตัวนำ, ฟังก์ชันงานของโลหะ, สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน, ประจุอิเล็กตรอน, ช่องว่างแถบพลังงาน, ค่าคงที่ของโบลต์มันน์, อุณหภูมิ (K), อะตอมสารเจือผู้ให้และความเข้มข้นของประจุพาหะในสารกึ่งตัวนำตามลำดับ

การทดสอบการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก

สำหรับการทดสอบการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจะทำการทดสอบที่ช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 - 900 องศาเซลเซียส โดยใช้แหล่งกำเนิดความร้อนจากเตาไฟฟ้า โดยการทดสอบจะแบ่งออกเป็นสามส่วนคือ

1) ทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ เพื่อศึกษาค่าความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้า กระแสไฟฟ้าและอุณหภูมิ

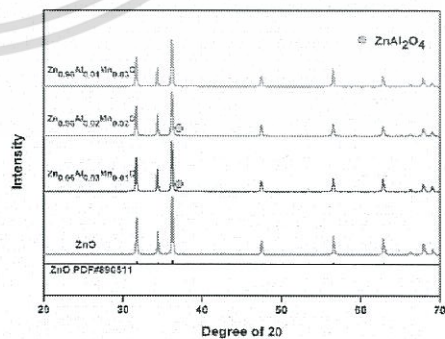
2) ทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ZnO และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ เพื่อเปรียบเทียบกำลังไฟฟ้าขาออกของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกทั้งสองว่าการเจือ

อลูมิเนียมและแมงกานีสมีผลมากน้อยอย่างไรกับการผลิตไฟฟ้า

3) ทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ โดยการเพิ่มจำนวนโมดูลโดยการต่ออนุกรมเพื่อศึกษากำลังไฟฟ้าขาออกว่ามีเปลี่ยนแปลงอย่างไรต่อการเพิ่มจำนวนโมดูลและขยายผลต่อโดยการนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ ไปเป็นส่วนประกอบของเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าขนาดเล็กและทำการทดสอบเก็บข้อมูล ซึ่งการเก็บข้อมูลจะใช้มัลติมิเตอร์ (Agilent 34461A Digit Multi - meter)

ผลและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ผลจากการตรวจวัดสารตัวอย่าง ZnO และ $Al - Mn co - doped ZnO$ ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2 ซึ่งแสดงผลโดยการการเปรียบเทียบกับพิกมาตรฐานของ ZnO (PDF#890511) จากรูปแสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง ZnO และตัวอย่างที่มีการเจือ Al, Mn ใน ZnO ยังคงแสดงผลตรงกับพิกมาตรฐานแต่ในกรณีของตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ จะแสดงพีคส่วนน้อยปรากฏซึ่งเป็นพีคของ $ZnAl_2O_4$ โดยพีคนี้เกิดขึ้นจากการที่เจืออลูมิเนียมมากเกินไปซึ่งเรียกพีคเหล่านี้ว่าพีคของเฟสสปินเนล (spinel phase) หรือเฟสที่สอง (secondary phase) ซึ่ง $ZnAl_2O_4$ มีสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้า



รูปที่ 2 แสดงกราฟ XRD ของตัวอย่าง ZnO , $Al - Mn co - doped ZnO$ และพิก ZnO มาตรฐาน

ค่าคงที่ของโครงผลึก (a, c) และปริมาตรของหน่วยเซลล์ (V) แสดงดังตารางที่ 1 ซึ่งเป็นค่าที่ได้จากการคำนวณโดยอาศัยสมการที่ 4 และ 5 ตามลำดับ

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

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (5)$$

ค่าคงที่โครงผลึกของตัวอย่าง ZnO คือ $a = 3.251 \text{ \AA}$ และ $c = 5.206 \text{ \AA}$ ซึ่งเป็นผลที่สอดคล้องกับวารณกรรม [12] แต่ในกรณีของค่าคงที่โครงผลึกของตัวอย่าง $Al - Mn$ co-doped ZnO ทั้งสามตัวอย่างจะมีค่าที่แตกต่างกันแต่จะมีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าคงที่โครงผลึกตัวอย่าง ZnO ทั้งนี้มีผลมาจากปริมาณการเจืออลูมิเนียมและแมงกานีสเข้าไปแทนที่สังกะสีในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์ซึ่งอลูมิเนียมไอออนและแมงกานีสไอออนมีขนาดที่เล็กกว่าสังกะสีไอออนแต่สัดส่วนค่าคงที่โครงผลึกของทุกตัวอย่างมีค่าเท่ากันคือ 1.602

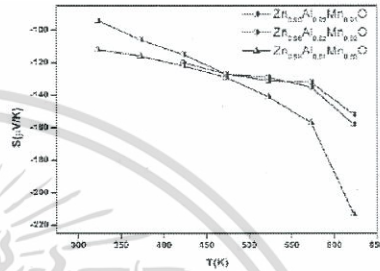
ตารางที่ 1 คุณสมบัติทางผลึกของตัวอย่าง ZnO และ $Al - Mn$ co-doped ZnO

ปริมาณเจือออลูมิเนียม	ตัวอย่าง	ค่าคงที่โครงผลึก a (Å)	ค่าคงที่โครงผลึก c (Å)	อัตราส่วน $\frac{c}{a}$	ปริมาตรหน่วยเซลล์ V (Å ³)
ไม่มีเจือออลูมิเนียม	ZnO	3.251	5.206	1.602	47.857
มีเจือออลูมิเนียม	$Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$	3.253	5.211	1.602	47.753
มีเจือออลูมิเนียม	$Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$	3.254	5.211	1.602	47.782
มีเจือออลูมิเนียม	$Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$	3.252	5.213	1.602	47.626

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ พบว่าการเตรียมตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$, $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ ด้วยวิธีปฏิบัติของแห้งแบบแห้งในงานนี้จะยังให้โครงสร้างของตัวอย่างทั้งสามเป็นแบบเดียวกับโครงสร้างของ ZnO หรือโครงสร้างแบบ wurtzite structure หรือกล่าวได้ว่า การเจือ Al และ Mn ไม่มีผลทำให้โครงสร้างของ ZnO เปลี่ยนแปลง

ในลำดับถัดไปจะแสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งเป็นค่าที่ใช้พิจารณาคุณสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$,

$Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ กับอุณหภูมิ



รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ซีเบคและอุณหภูมิ

จากรูปที่ 3 แสดงให้เห็นว่าตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$, $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นค่าลบ นั่นคือทั้งสามตัวอย่างเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) คือมีพาหะส่วนมากเป็นอิเล็กตรอนหรือประจุลบและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนการเจือ Mn เพิ่มขึ้น ทั้งนี้อธิบายได้ว่าความไม่สมมูลกันของสปีนขึ้นและสปีนลงของอิเล็กตรอนภายใน d orbital ของ Mn ส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้น [6] จากผลแสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ มีค่ามากที่สุดและมีค่าสูงสุดเท่ากับ $212 \mu V / K$ ที่อุณหภูมิ $623 K$

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้เลือกตัวอย่าง $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ เพื่อไปประดิษฐ์เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ทำให้สามารถผลิตไฟฟ้าได้จากความร้อน ซึ่งสามารถนำค่ากระแสไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกมาประยุกต์ใช้งานได้ และเพื่อการนำกระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกมาให้ได้มากที่สุดปัจจัยสำคัญที่จะต้องพิจารณาคือสายนำกระแสหรือในกรณีนี้คือการเชื่อมขั้วโลหะไฟฟ้า โดยให้หลักการเลือกวัสดุเชื่อมขั้วอยู่ 2 ประเด็นหลักๆ คือ 1) เลือกวัสดุเชื่อมที่มีความเหมาะสมต่อช่วงอุณหภูมิที่ใช้งานและ 2) เมื่อนำไปเชื่อมแล้วจะให้ความต้านทานรอยต่อที่น้อยที่สุด ในลำดับถัดไปจึงเป็นการรายงานผลค่าความต้านทานรอยต่อ (R_c) ระหว่างแท่งเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกและวัสดุเชื่อมหรือรอยต่อระหว่างขั้วโลหะและ

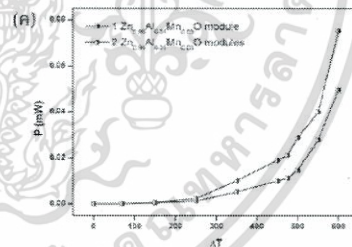
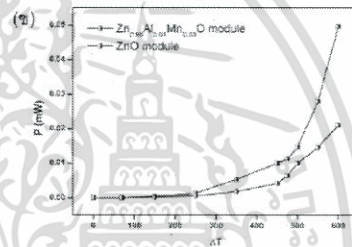
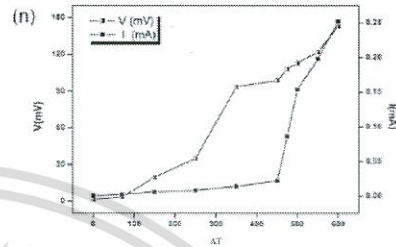
สารกึ่งตัวนำ ดังที่กล่าวข้างต้นแล้ววัสดุที่ใช้ในการเชื่อมต่อ โลหะคือลวดเชื่อมที่มีส่วนผสมระหว่างเงินและทองแดง จากนั้นใช้การวิเคราะห์ด้วยวิธี Node method เพื่อหาค่าความต้านทานรอยต่อ โดยได้แสดงค่าไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงค่าความต้านทานรอยต่อ

วัสดุที่ใช้เชื่อม	ความต้านทานรอยต่อ $R_c (\Omega)$	ฟังก์ชันงาน (V)
เงิน	22.77	4.26
ทองแดง	33.28	4.67

จากตารางที่ 2 เป็นการแสดงค่าความต้านทานรอยต่อ โดยจากค่าในตารางจะเห็นว่าค่าความต้านทานรอยต่อ ที่ใช้วัสดุเงินมีค่าน้อยกว่าวัสดุทองแดง จึงกล่าวได้ว่าวัสดุเงินมีความเหมาะสมที่จะนำมาเชื่อมขั้วและใช้ประโยชน์ที่อุณหภูมิสูงมากกว่าวัสดุทองแดง ซึ่งให้ผลที่สอดคล้องกับการวิเคราะห์ค่าค่าแรงค้ำภายในรอยต่อ จากสมการที่ 3 นั่นคือค่าค่าแรงค้ำจะมีค่าน้อยหรือแคบที่สุดเมื่อฟังก์ชันงานของโลหะมีค่าน้อยที่สุดและจากตารางที่ 2 ก็แสดงให้เห็นว่าฟังก์ชันงานของเงินมีค่าต่ำกว่าทองแดง [13] ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าวัสดุที่มีความเหมาะสมในการนำมาเชื่อมขั้วเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้ที่อุณหภูมิสูงคือเงิน

เมื่อทราบโลหะที่เหมาะสมสำหรับการนำมาเชื่อมขั้วโลหะแล้วในลำดับถัดไปจะเป็นการประดิษฐ์โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและทดสอบการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก สำหรับระบบที่ใช้ทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นประกอบด้วยเทอร์โมคอปเปิลสองตัวสำหรับวัดอุณหภูมิฝั่งร้อนและฝั่งเย็นด้านละหนึ่งตัวและใช้เตาไฟฟ้าเป็นแหล่งกำเนิดความร้อน โดยการทดสอบจะทดสอบในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 30 – 900 °C ค่าความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิ, ความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ แสดงดังรูปที่ 4 (ก) จากรูปสามารถกล่าวได้ว่าค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผลต่างอุณหภูมิเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดที่ได้ในการวัดครั้งนี้คือเท่ากับ 143 mV และ 0.25 mA ที่ $\Delta T = 600$ ตามลำดับ ค่าดังกล่าวนี้เป็นการจำกัดความร้อนที่ 900 °C



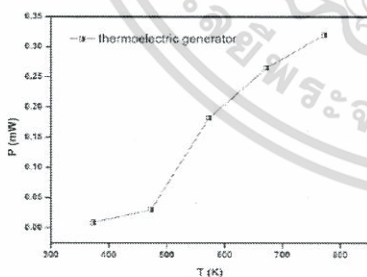
รูปที่ 4 แสดง (ก) ความสัมพันธ์ระหว่าง V , I และ T ของโมดูล $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ (ข) กำลังไฟฟ้าขาออกของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ZnO และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ (ค) กำลังไฟฟ้าขาออกของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ จำนวนหนึ่งตัวและสองตัว

รูปที่ 4 (ข) แสดงค่าการเปรียบเทียบกำลังไฟฟ้าขาออก (P) ของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ZnO และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่ากำลังไฟฟ้าขาออกของโมดูล $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ สูงกว่าโมดูล ZnO ทุกช่วงอุณหภูมิ รูปที่ 4 (ค) แสดงค่าการ

เปรียบเทียบกำลังไฟฟ้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ จำนวนหนึ่งตัวและสองตัว ด้วยวิธีการต่อด้วยอนุกรมทางไฟฟ้า เพื่อศึกษาความสามารถในการผลิตกระแสไฟฟ้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเมื่อเพิ่มจำนวนโมดูลมากขึ้น จากรูปแสดงให้เห็นว่าค่ากำลังไฟฟ้าออกของสองโมดูลมากกว่าหนึ่งโมดูลและมีค่าสูงสุดเท่ากับ 0.075 mW และ 0.05 mW ที่ $\Delta T = 600$ องศาตามลำดับ นั่นคือการต่อหรือเพิ่มจำนวนโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจะทำให้ได้ค่ากำลังไฟฟ้ามากขึ้น

จากผลทั้งหมดของการทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้แสดงไปข้างต้นทำให้สรุปได้ว่าการเจืออลูมิเนียมและแมงกานีสเข้าไปแทนที่สังกะสีในโครงสร้างของสังกะสีออกไซด์สามารถช่วยปรับปรุงความสามารถในการผลิตกระแสไฟฟ้าให้ดีขึ้นเป็นอย่างมากและสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากยิ่งขึ้นเมื่อเพิ่มผลต่างอุณหภูมิและเพิ่มจำนวนโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกโดยการนำมาต่ออนุกรม

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ จำนวน 10 โมดูลมาทำการต่อด้วยวิธีการอนุกรมทางไฟฟ้า เพื่อประดิษฐ์เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคขนาดเล็ก แสดงค่าความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้ากับผลต่างอุณหภูมิดังรูปที่ 5 พบว่าให้ค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 0.32 mW ที่ $\Delta T = 500$



รูปที่ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกำลังไฟฟ้ากับอุณหภูมิของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก

$Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ ขนาดเล็ก

สรุปผลการทดลอง

การเตรียมตัวอย่าง ZnO , $Zn_{0.96}Al_{0.03}Mn_{0.01}O$, $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ และ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบแห้ง ตรวจสอบโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ จากการศึกษาพบว่า การเจือ Mn และ Al เข้าไปแทนที่ Zn ภายในโครงสร้างของ ZnO จะไม่ทำให้โครงสร้างของ ZnO มีการเปลี่ยนแปลงหรือมีโครงสร้างแบบเดิมคือ wurtzite structure การพิจารณาเลือกวัสดุที่จะนำมาใช้ในการเชื่อมขั้วเพื่อนำกระแสไฟฟ้าออกจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูงพิจารณาจากความต้านทานรอยต่อและการวิเคราะห์ที่ทางศักย์ภายในรอยต่อ พบว่าเงินเป็นวัสดุที่มีความเหมาะสมที่สุดและจากการทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูงพบว่าค่ากำลังไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 mW ต่อหนึ่งโมดูล และ $\Delta T = 500$ และจากการทดสอบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคที่ประกอบด้วยโมดูลจำนวน 10 โมดูลพบว่าได้กำลังไฟฟ้าสูงสุดเท่ากับ 0.32 mW ที่ $\Delta T = 500$ จากการศึกษาทดลองเพิ่มเติมพบว่ากำลังไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มผลต่างอุณหภูมิและเพิ่มจำนวนโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกโดยวิธีการต่อแบบอนุกรม เมื่อทราบถึงความเหมาะสมของแต่ละเงื่อนไขในการนำวัสดุ $Zn_{0.96}Al_{0.01}Mn_{0.03}O$ มาประกอบเป็นโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกและความสามารถในการผลิตไฟฟ้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดนี้ ทำให้ในอนาคตหากต้องการนำไปประยุกต์ใช้เป็นส่วนประกอบของเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคก็จะง่ายต่อการคำนวณจำนวนโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกได้จากกำลังไฟฟ้าที่ต้องการ

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณทุนเรียนดีวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยสำหรับค่าใช้จ่ายสนับสนุนต่างๆ และขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังสำหรับสถานที่การทำวิจัย จึงใคร่ขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย

อ้างอิง

- [1] H. Julian Goldsmid (2014). Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation, *Materials*; Vol. 7, March 2014, pp. 2577-2592.
- [2] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, W.-S. Cho c, J.-G. Kim and J.Y. Kim (2007). High-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $Zn_{1-x}Al_xTi_yO$ ceramics, *European Ceramic Society*, Vol. 27, May 2006, pp. 813-817.
- [3] Xiurong Qu, Wen Wang, Shuchen Lv and Dechang Jia (2011). Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO, *Solid State Communications*, vol. 151, November 2010, pp. 332-336.
- [4] K.F. Cai, E. Müller, C. Drašar and A. Mrotzek (2003). Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *ceramics Materials Science and Engineering*, vol. 104, July 2003, pp. 45-48.
- [5] Michitaka Ohtaki, Toshiki Tsubota and Koichi Eguchi (1998). Thermoelectric Properties of Oxide Solid Solutions Based on Al-doped ZnO, *International Conference on Thermoelectric, Japan*.
- [6] C.K. Ghosh, S. Das and K.K. Chattopadhyay (2007). Enhancement of thermopower of Mn doped ZnO thin film, *Physica B*, vol. 399, May 2007, pp. 38-46.
- [7] Nararat Yong, Daengdesh Naenkieng, Pinit Kidkhunthod, Narong Chanlek, Nirawat Thamajak and Theeranun Siritanon (2017). Thermoelectric properties of Al and Mn double substituted ZnO, *Ceramics International*, vol. 43, August 2016, pp. 1695-1702.
- [8] Lihua Zhang, Tsuyoshi Toshio, Noriyuki Okinaka and Tomohiro Akiyama (2008). Thermoelectric Properties of Solution Combustion Synthesized Al-Doped ZnO, *Materials Transactions*, Vol. 49, October 2008, pp. 2868 - 2874.
- [9] ทรงพล รอดทอง, รุ่งสรรค์ เมืองเหลือ, โสภณ พรหมชัย และ เดิมพงษ์ เทีพรกุล (2547). กระบวนการโลหะของรอยสัมผัสไอทิมมีคสำหรับเทคโนโลยีจางรวมระดับ 5 ไมโครเมตรในประเทศไทย, *วิศวกรรมลาดกระบัง*, 21, มิถุนายน 2547, หน้า 49 - 55.
- [10] Chaniotakis and Cory (2006). *Circuit Analysis using the Node and Mesh Methods*, Spring.
- [11] รศ.ดร.นรินทร์ สิริกุลรัตน์ (2554). พิธีกรของสารกึ่งตัวนำและรอยต่อ, *ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่*.
- [12] Markoc H and Ozgur U (2009). *Fundamentals Materials and Device Technology Zinc Oxide*, Wiley-VCH.
- [13] Timothy J. Drummond, *Work Functions of the Transition Metals and Metal Silicides*.

[2] ชัยวัฒน์ พรหมเพชร, จักรกฤษ กอบพันธ์ และเชษฐา รัตนพันธ์, “ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบค อุณหภูมิสูง” การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 วันที่ 31 พฤษภาคม- 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง Prototype of Seebeck electric Generator with high temperature

ชัยวัฒน์ พรหมเพชร¹, จักรกฤษ กอบพันธ์¹ และ เชษฐา รัตนพันธ์^{1*}

¹ ห้องปฏิบัติการวิจัยเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 1 ซอยฉลองกรุง 1 เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

*ผู้ติดต่อ: E-mail: chesta.ruttanapun@gmail.com, เบอร์โทรศัพท์ 081-5104965

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เพื่อศึกษาต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบค (SG) ที่ทำงานที่ความร้อนสูงถึง 1,000 °C ต้นแบบ SG ใช้ปรากฏการณ์ซีเบคในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยตรง ต้นแบบ SG ประกอบด้วยโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสังเคราะห์จาก CaMnO_3 ในห้องทดลองของเรา โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกแบบเดียวแสดงความต่างศักย์ 150 mV, กระแสไฟฟ้า 10 mA, และกำลังไฟฟ้า 1.5 mW ที่ความแตกต่างอุณหภูมิ 670 °C กำลังไฟฟ้าสามารถเพิ่มขึ้นได้โดยการต่อโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกหลายตัวเข้าด้วยกัน เราแสดงให้เห็นว่าความต่างศักย์ 1.5 V, กระแสไฟฟ้า 10 mA, และกำลังไฟฟ้า 15 mW สามารถสร้างขึ้นได้ด้วยโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจำนวน 10 โมดูลที่ความแตกต่างอุณหภูมิ 670 °C นี้บ่งชี้ว่ากำลังไฟฟ้าแปรผันโดยตรงต่อจำนวนของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก เรายังแสดงให้เห็นอีกด้วยว่าต้นแบบ SG ที่ประกอบไปด้วยโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกจำนวน 20 โมดูลที่ถูกต้องเข้าด้วยกันแบบอนุกรมสามารถจุดหลอดไฟ LED ขนาด 105 mW ได้ในทันทีเมื่อให้ความแตกต่างอุณหภูมิ 300 °C ตกกระทบบนตัวต้นแบบ ดังนั้นจำนวนโมดูล 10,000 โมดูล ควรจะให้กำลังไฟฟ้าที่ 15 W โดยต้นแบบ SG สามารถเก็บเกี่ยวพลังงานความร้อนจากแหล่งกำเนิดความร้อนใดๆ ก็ได้เช่น จากการเผาชีวมวลและขยะ และความร้อนเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม ต้นแบบ SG ของเราสามารถขยายระดับไปสู่โรงไฟฟ้าพลังงานความร้อนขนาดใหญ่เพื่อจ่ายพลังงานไฟฟ้าให้แก่ภาคสังคม

คำหลัก: เครื่องกำเนิดไฟฟ้า, เทอร์โมอิเล็กทริก, ความร้อนสูง

Abstract

This research investigated the Seebeck Generator (SG) prototype working at high temperature up to 1,000 °C. The SG prototype uses the Seebeck effect to directly convert heat into electricity. The SG prototype consists of thermoelectric modules having thermoelectric material synthesized from CaMnO_3 in our laboratory. A single thermoelectric module showed voltage 150 mV, current 10 mA, and the electrical power 1.5 mW at the temperature difference 670 °C. The electrical power can be increased by connecting more thermoelectric modules together. We showed that the voltage 1.5 V, the current 10 mA, and the electrical power 15 mW was generated with 10 thermoelectric modules at the temperature difference 670 °C. This indicates that the electrical power is directly proportional to the number of thermoelectric modules. We also showed that the SG prototype consisting of 20 thermoelectric modules connected into series could immediately light up the 150 mW LED at the temperature difference 300 °C. Therefore, the number of thermoelectric modules 10,000 modules could yield electrical power 15 W, The SG prototype can harness thermal energy from any heat source such as burning biomass and waste, and heat industrial and power plants. Our SG prototype may be scaled into large-scale thermal power plant to supply the electrical energy to our society.

Keywords: Generator, Thermoelectric, High-temperature

1. บทนำ

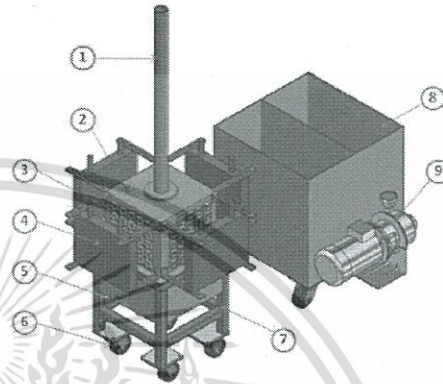
ประเทศไทยมีการเผาทำลายทิ้งวัสดุการเกษตร เช่น แกลบ ชีวมวล และยังมีการเผาทำลายขยะทิ้งมากมาย ความร้อนจากการเผาดังกล่าวนั้นมีความร้อนสูงมาก ในระดับที่มากกว่า 500 °C จนถึง 1,000 °C ซึ่งความร้อนในระดับดังกล่าว มีศักยภาพสูงมากสำหรับการเป็นแหล่งพลังงานต่างๆ ดังนั้นจึงควรที่จะถูกนำมาพัฒนาเป็นแหล่งกำเนิดไฟฟ้า หรือเป็นแหล่งพลังงานทดแทนได้ โดยเทคโนโลยีที่สามารถผันเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้าได้ทันที คือ เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นเทคโนโลยีที่สามารถผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้ในตัวเองโดยตรง ในทันทีทันใด ปรากฏการณ์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นจะเกิดในวัสดุของแข็ง (solid state) โดยเป็นปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนความร้อนที่เกิดจากความแตกต่างของอุณหภูมิบนวัสดุให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเอง ถูกเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) [1-3] เพราะถูกค้นพบโดย Thomas Seebeck ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าได้ เรียกว่า Thermoelectric Generator [4-7] จากปัญหาการเผาทำลายขยะชีวมวลและเทคโนโลยีการผันพลังงานเทอร์โมอิเล็กทริกข้างต้น จึงได้คิดค้นและพัฒนา “ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคสำหรับความร้อนสูง” เพื่อเป็นเครื่องต้นแบบสำหรับเปลี่ยนความร้อนเป็นไฟฟ้า สำหรับการทดสอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่สังเคราะห์ขึ้นเองในห้องปฏิบัติการในย่านอุณหภูมิต่างๆ และสามารถประยุกต์ใช้งานได้จริงต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 รายละเอียดต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง (SG) ที่ทำการทดสอบ

การออกแบบ SG สำหรับความร้อนสูง มีโครงสร้างส่วนสำคัญคือ โครงสร้าง ห้องเผาไหม้เชื้อเพลิง ห้องกักเก็บความร้อน ผนังความร้อน แผ่นระบายความร้อนและแท่งค้ำหล่อเย็น โดยรายละเอียดส่วนประกอบดังนี้ (1) ปล่องระบายอากาศ ขนาดความสูง 100 cm. เส้นผ่านศูนย์กลาง 6.3 cm. (2) ห้องกักเก็บความร้อน โดยรับความร้อนจากห้องเผาไหม้และแผ่ความร้อนไปยังผนังข้างนอก เป็นรูปทรงสี่เหลี่ยม ขนาด 35x35x35 cm. (3) ผนังความร้อน เป็นช็อกเก็ตรูปทรงสี่เหลี่ยม ขนาด 3.5x3.5x2 cm. ใช้เป็นฐานรับส่งความร้อนไปยังโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งแต่ละด้านมี 16 ช่องรวมสี่ด้านมี 64 ช่อง (4) แผ่นระบายความร้อน มีทั้งสี่ด้านเชื่อมต่อกันโดยมีทางน้ำเข้า-ออก ไหลวนและสามารถปรับเลื่อนเข้า-ออกได้ (5) ห้องเผาไหม้ มีอิฐทนไฟเป็นผนังกันทำหน้าที่เป็นฉนวนกันความร้อนสู่ภายนอก (6) ลูกกลิ้งเคลื่อนที่ (7) โครงสร้างเหล็ก ทำด้วยเหล็กฉากซึ่งสามารถรับน้ำหนักตัวเครื่องได้ (8) แท่งค้ำหล่อเย็น ใช้น้ำทำหน้าที่หล่อเย็นให้กับผนังความร้อนผนังด้านนอกที่

ติดตั้งเทอร์โมอิเล็กทริก (9) มอเตอร์บีบน้ำ ซึ่งรายละเอียดแสดงในรูปที่ 1



รูปที่ 1 ต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง

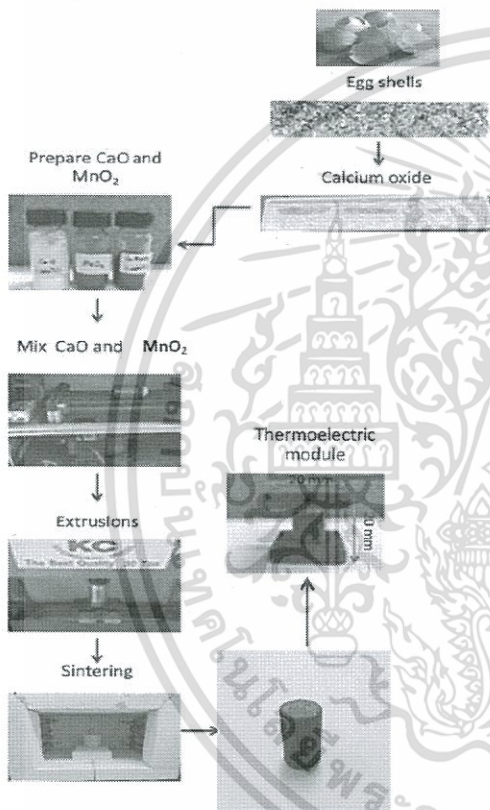
2.2 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจาก CaMnO₃

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก CaMnO₃ แสดงความเป็นสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก ที่มีค่า ZT ประมาณ 0.03 ที่อุณหภูมิ 800 °C [8] มีช่วงอุณหภูมิทำงานอยู่ระหว่าง 300 °C ถึง 1000 °C เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด-เอ็น โดย CaMnO₃ สามารถสังเคราะห์ได้จากสารประกอบตั้งต้น MnO₂ และ CaO (เตรียมได้จากเปลือกไข่) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction) ตามสูตรเคมีดังนี้



มีขั้นตอนเริ่มต้นจากการนำสารตั้งต้นที่เป็นผงซึ่งตามสัดส่วนโมล ตามสมการเคมีดังกล่าว จากนั้นนำสารตั้งต้นในปริมาณที่ต้องการมาทำให้สารตั้งต้นละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกันโดยจะใช้วิธีการหมนบด (Ball mill) มีขั้นตอนคือ นำสารตั้งต้นใส่กระบอกหมนบด แล้วใส่เอธานอลเป็นสารละลาย จากนั้นใส่ในเครื่องบดหมน ซึ่งประกอบด้วยระบบมอเตอร์และสายพาน หลังจากผ่านขั้นตอนการหมนบด ทำการอบในเตาอบสารเพื่อให้แอลกอฮอล์ระเหยซึ่งจะทำให้ได้สารตั้งต้นออกมาเป็นผงที่ละเอียดและเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับขั้นตอนการอบจะทำโดยเทสารละลายจากกระบอกหมนบด ใส่ในปีกเกอร์จากนั้นนำเข้าตู้อบ อบเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาแคลไซต์ (Calcite) 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 1200 °C จากนั้นนำสารที่ได้จากข้างต้นเป็นผง มาทำการอัดขึ้นรูป โดยการอัดขึ้นรูปสามารถทำได้หลายขนาดหลายรูปทรงแต่ในงานนี้จะเลือกใช้รูป

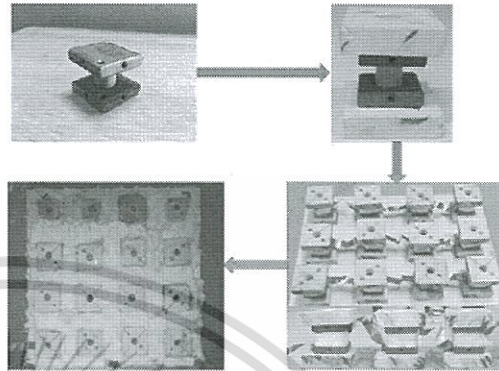
ทรงกระบอกโดยมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร สำหรับขั้นตอนการอัดทำโดยจะนำสารตั้งต้นมาใส่ลงในบล็อกอัดสาร จากนั้นอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก 8500 kPa แล้วทำการเผาอัดผนึกสารเพื่อสังเคราะห์ โดยเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อให้สารตั้งต้นเกิดเฟส CaMnO_3 และให้เม็ดสารมีความแข็งแรงทนทานดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล CaMnO_3

2.3 การติดตั้งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง (SG)

การติดตั้งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับต้นแบบ SG สำหรับความร้อนสูงโดยนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกมาติดแผ่นฉนวนทนความร้อนแล้วนำมาต่อวงจรไฟฟ้าเข้าด้วยกับแบบอนุกรมแล้วติดตั้งเข้ากับผนังในแต่ละด้านของตัวเครื่องโดยแต่ละด้านของตัวเครื่องสามารถติดได้ ด้านละ 16 โมดูล ดังนั้นรวมทั้งสี่ด้านเป็น 64 โมดูล ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 ติดตั้งโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเข้ากับต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง

2.4 การทดสอบการผลิตไฟฟ้าของต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง (SG)

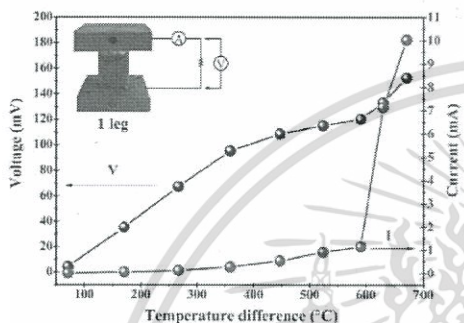
การทดสอบต้นแบบ SG สำหรับอุณหภูมิสูง สามารถผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อนจากเชื้อเพลิงแก๊ส LPG โดยแหล่งความร้อนประกอบด้วย หัวพันไฟ (Burner) เบิร์นเนอร์ซึ่งใช้กับเชื้อเพลิงแก๊ส และมีชุด ความคุมการไหลของแก๊ส ต่อเข้ากับระบบควบคุมการทำงาน ซึ่งสามารถควบคุมอุณหภูมิตามที่ต้องการและการไหลของแก๊สได้ โดยมีแผงวงจรโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกทนความร้อนได้สูง ทำจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถทนความร้อนได้สูง มีหน้าที่เปลี่ยนผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้าโดยความร้อนถูกส่งมาจากเหล็กกล้า และมีแผ่นระบายความร้อนทำหน้าที่ลดความร้อนของด้านนอกแผงวงจรโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้เกิดความต่างอุณหภูมิความร้อนในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกวงจรไฟฟ้าและมีแหล่งเก็บพลังงานไฟฟ้า

3.ผลการทดลองและวิจารณ์

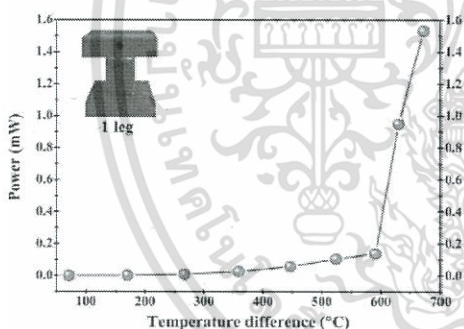
3.1 ผลการทดสอบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในห้องปฏิบัติการ

ผลการทดสอบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในห้องปฏิบัติการเมื่อนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูล (ที่ได้จากการสังเคราะห์ขึ้นเองจากสาร CaMnO_3 ในห้องปฏิบัติการ) มาทำการทดลองบนเตาความร้อน (hot plate) เพื่อทดสอบการทนความร้อนและสร้างความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านที่สัมผัสหน้าเตากับด้านที่ไม่สัมผัสหน้าเตา ผลปรากฏว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถทนความร้อนได้มากกว่า 800 °C และสามารถสร้างความแตกต่างของความร้อนถึง 405 °C และผลการทดสอบการวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับผลต่างอุณหภูมิในช่วงต่างๆ พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้า 150 mV, กระแสไฟฟ้า 10 mA และ กำลังไฟฟ้า 1.5 mW ที่ผลต่างอุณหภูมิ 670 °C ดัง

แสดงในรูปที่ 4-5 แสดงให้เห็นว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้ในตัวเองโดยตรง ในพื้นที่ที่เห็นโค ซึ่งไปตามปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และค่าทางไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นตามความแตกต่างของอุณหภูมิโดยมีแนวโน้มที่เพิ่มสูงขึ้น



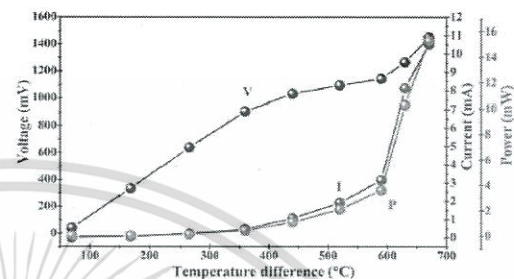
รูปที่ 4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับศักย์ไฟฟ้าและกระแสไฟฟ้าสำหรับ 1 โมดูล



รูปที่ 5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับกำลังไฟฟ้าสำหรับ 1 โมดูล

ผลการทดสอบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในห้องปฏิบัติการเมื่อนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 10 โมดูล มาทำการทดลองบนเตาความร้อน (hot plate) เพื่อทดสอบการทนความร้อน และสร้างความแตกต่างของความร้อนระหว่างด้านที่สัมผัสหน้าเตากับด้านที่ไม่สัมผัสหน้าเตา ผลปรากฏว่า เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลที่ประดิษฐ์ขึ้นสามารถทนความร้อนได้มากกว่า 800 °C และสามารถสร้างความแตกต่างของความร้อนถึง 405 °C และผลการทดสอบการวัดค่าทางไฟฟ้าเทียบกับผลต่างอุณหภูมิในช่วงต่างๆ พบว่า ค่าศักย์ไฟฟ้า 1.5 V, กระแสไฟฟ้า 10 mA และ กำลังไฟฟ้า 15 mW ที่ ΔT 670 °C ซึ่งได้จากการคำนวณค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด (P_{max}) จาก Output Voltage (V_o) Output Current (I_o) [9] ดังแสดงในรูปที่ 6 แสดงให้เห็นว่า

ค่าทางไฟฟ้าที่ได้เป็นไปตามการเพิ่มจำนวนเท้าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างผลต่างอุณหภูมิกับกำลังไฟฟ้าสำหรับ 10 โมดูล

3.2 ผลการทดสอบเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลกับต้นแบบเครื่องกำเนิดไฟฟ้าซีเบคอุณหภูมิสูง (SG)

ผลการทดสอบต้นแบบ SG สำหรับอุณหภูมิสูงสามารถผลิตไฟฟ้าได้เองจากความร้อน โดยมีแผงวงจรโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกทนความร้อนได้สูง ทำจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถทนความร้อนได้สูง มีหน้าที่เปลี่ยนผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้าโดยความร้อนถูกส่งมาจากเหล็กกล้าและมีแผ่นระบายความร้อนทำหน้าที่ลดความร้อนของด้านนอกแผงวงจรโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกเพื่อให้เกิดความแตกต่างอุณหภูมิความร้อนในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งสามารถผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้าได้ในตัวเองโดยตรง ปรากฏว่าเมื่อนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 20 โมดูล มาต่อเข้าแบบอนุกรมและต่ออนุกรมเข้ากับหลอด LED ขนาด 105 mW ติดตั้งเข้ากับต้นแบบ SG สำหรับความร้อนสูง เมื่อเปิดระบบทำความร้อนทำให้แผ่นผนังความร้อนของเตาที่ 500 °C สามารถสร้างความแตกต่างของอุณหภูมิได้ถึง 300 °C ระหว่างด้านที่สัมผัสกับความร้อนเท่ากับด้านที่ไม่สัมผัสเตา ผลพบว่า สามารถทำให้หลอด LED สว่างได้ ดังนั้นจึงขอประมาณการไว้ที่ 10,000 โมดูลน่าจะได้ กำลังไฟฟ้าที่ 15 W ดังนั้นการต่อวงจรไฟฟ้าระหว่างแต่ละบล็อกจึงสามารถต่อวงจรขนานได้ ซึ่งทำให้สามารถเพิ่มกระแสไฟฟ้าขึ้นได้ และจากการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งค่าที่ได้จริงอาจได้เพิ่มขึ้นอีกถึง 20% ดังนั้นจะขอประมาณการค่าไว้ที่ 18 W ซึ่งถ้าต้องการเพิ่มกำลังการผลิตสามารถเพิ่มจำนวนโมดูลได้โดยเราสามารถสังเคราะห์ขึ้นเองซึ่งจะได้พัฒนาวิจัยต่อไป

4. สรุปผลการทดลอง

ต้นแบบ SG สำหรับอุณหภูมิสูงที่สร้างขึ้นสามารถทำ ความร้อนได้ถึง $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสามารถผันความร้อนให้เป็นไฟฟ้า ได้ในตัวเองโดยตรง โดยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้จากการ สังเคราะห์ขึ้นเองจากสาร CaMnO_3 ในห้องปฏิบัติการ เมื่อนำ โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 1 โมดูล ทดสอบค่าทางไฟฟ้า พบว่า ศักย์ไฟฟ้า 150 mV, กระแสไฟฟ้า 10 mA และ กำลังไฟฟ้า 1.5 mW ที่ผลต่างอุณหภูมิ $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ และต่ออนุกรมโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 10 โมดูล ได้ค่าศักย์ไฟฟ้า 1450 mV, กระแสไฟฟ้า 10 mA และ กำลังไฟฟ้า 15 mW ที่ ΔT $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ ซึ่งได้จากการคำนวณค่ากำลังไฟฟ้าสูงสุด (P_{max}) แสดงให้เห็นว่า ค่าทางไฟฟ้าที่ได้เป็นไปตามการเพิ่มจำนวนเท่าของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก ส่วนผลทดสอบต้นแบบ SG สำหรับอุณหภูมิสูง เมื่อนำโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก 20 โมดูล มาต่อเข้าแบบอนุกรม และต่ออนุกรมเข้ากับหลอด LED ขนาด 105 mW เมื่อเปิดระบบทำความร้อนทำให้แผ่นผนังความร้อนของเตาที่ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ที่ ΔT $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ สามารถทำให้หลอด LED สว่างได้ ซึ่งขอ ประเมินการไว้ที่ 10,000 โมดูลน่าจะได้ กำลังไฟฟ้าที่ 15 W ดังนั้นการต่อวงจรไฟฟ้าระหว่างแต่ละบล็อกจึงสามารถต่อวงจร ขนานได้ ซึ่งทำให้สามารถเพิ่มกระแสไฟฟ้าขึ้นได้ และจากการ เพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งค่าที่ได้จริงอาจได้เพิ่มขึ้นอีกถึง 20% ดังนั้นจะขอประมาณ การค่าไว้ที่ 18 W ซึ่งจำนวนโมดูลเราสามารถสังเคราะห์ขึ้นเอง และจะสามารถพัฒนาปรับปรุงงานเป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าต่อไป ในอนาคตได้

5. กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบัน เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สนับสนุน เงินทุนวิจัย, Author would like to acknowledge the Thailand Research Fund (TRF) and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMIL) (Contract Number: TRG5880013) for financial support, and the Science Research Fund and the KMIL Research Fund of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Ministry of Education, Thailand.

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] A. F. Ioffe, Infosearch limited, London, 1957; D.M. Rowe (ed), CRC Handbook of thermoelectrics, CRC, Boca Raton, 1995.
- [2] D.M. Rowe (ed), "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC, Boca Raton, 1995.
- [3] M. Ohtaki, Micro Review, Special Issue.
- [4] Takenobu Kajikawa. Thermoelectric Application for Power Generation in Japan. Advances in Science and Technology, Vol. 74, 2010, pp. 83-92.
- [5] Park, K., Lee, G.W. (2013). Fabrication and thermoelectric power of Π -shaped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{CaMnO}_3$ modules for renewable energy conversion, Energy, vol. 60, 2013, pp. 87-93.
- [6] Phaga, P., Vora-Ua, A., Seetawan, T. (2012). Invention of low cost thermoelectric generators, Procedia Engineering, vol. 32, 2012, pp. 1050-1053.
- [7] Seetawan, T., Seetawan, U., Ratchasin, A., Srichai, S., Singsoog, K., Namhongsa, W., Ruttanapun, C., Siridejachai, S. (2012). Analysis of Thermoelectric Generator by Finite Element Method, Procedia Engineering, vol. 32, 2012, pp. 1006-1011.
- [8] Marco, M., David, A.T., Stephen, C.P., Feridoon, A., Robert, F. (2014). Structural, electronic and thermoelectric behavior of CaMnO_3 and $\text{CaMn}_{(3-\delta)}$, Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, 2014, pp. 14109-14117.
- [9] Takashi, N., Tsutomu, I., Junichi, S., Tatsuya, S., Naomi, H. (2013). Development of an Mg_2Si Unileg Thermoelectric Module Using Durable Sb-Doped Mg_2Si Legs, Journal of Electronic Materials, vol. 42, 2013, pp. 2193-2197.

3) สิทธิบัตร เรื่อง “กรรมวิธีการผลิตซิงค์อะซิเตท ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) จากกลุ่มสารประกอบซิงค์และกรดอะซิติก (CH_3COOH) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว”



บันทึกข้อความ

คณะวิทยาศาสตร์	
วันที่	27/1/2560
วันที่	พ.ศ. 2560
เวลา	14.30

หน่วยงาน สำนักบริหารงานวิจัยและนวัตกรรมพระจอมเกล้าลาดกระบัง โทร.3856-7 กด 18

ที่ ศธ 0524.15/4๙๑๓

วันที่ 2๘ กรกฎาคม 2560

เรื่อง แจ้งข้อมูลการยื่นคำขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์ ภายใต้ชื่อ “กรรมวิธีการผลิตซิงค์อะซิเตท ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) จากกลุ่มสารประกอบซิงค์และกรดอะซิติก (CH_3COOH) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว”

เรียน คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

ตามที่ ผศ.ดร.บรรจง บุญชม อาจารย์กัญญา รุ่งโรจน์ชัยพร และดร.เชษฐา รัตนพันธ์ สังกัดคณะวิทยาศาสตร์ ได้ทำงานวิจัยและยื่นความประสงค์ขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์ ภายใต้ชื่อ “กรรมวิธีการผลิตซิงค์อะซิเตท ($Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) จากกลุ่มสารประกอบซิงค์และกรดอะซิติก (CH_3COOH) และผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว” นั้น

สำนักบริหารงานวิจัยและนวัตกรรมพระจอมเกล้าลาดกระบังขอแจ้งให้ทราบว่า ได้ดำเนินการยื่นคำขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์ภายใต้ชื่อดังกล่าวในนามสถาบันเป็นที่เรียบร้อยแล้ว เลขที่คำขอ 1701003911 วันที่ยื่นคำขอ 13 กรกฎาคม 2560 (ตามเอกสารแนบ) และขอส่งสำเนาเอกสารการยื่นดังกล่าวให้ท่านรับทราบเพื่อจัดเก็บเป็นข้อมูลของหน่วยงานต่อไป

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ

(นางสาวปทุมทิพย์ สังข์พันธ์)

รักษาการแทนผู้อำนวยการ

สำนักบริหารงานวิจัยและนวัตกรรมพระจอมเกล้าลาดกระบัง

เรียน คณบดี

ด้วยสำนักบริหารงานวิจัยและนวัตกรรมพระจอมเกล้าลาดกระบังแจ้งข้อมูลการยื่นคำขอรับสิทธิบัตรการประดิษฐ์ ของ ผศ.ดร.บรรจง บุญชม ผศ.ดร.กัญญา รุ่งโรจน์ชัยพร และ ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ ตามรายละเอียดดังกล่าวข้างต้น

จึงเรียนมาเพื่อโปรดทราบ เห็นควรแจ้ง ผศ.ดร.บรรจง/ภาควิชาเคมี/งานประกันคุณภาพ / ญน | ยน | ๑๖/๖๖

๒๗ ก.ค. ๒๕๖๐

แจ้ง

อรทัย

31 0.ค.๖๐

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำเนา

แบบ สป/สพ/อสป/001-ก
หน้า 1 ของจำนวน 2 หน้า

 คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร <input checked="" type="checkbox"/> การประดิษฐ์ <input type="checkbox"/> การออกแบบผลิตภัณฑ์ <input type="checkbox"/> อนุสิทธิบัตร ข้าพเจ้าผู้ลงลายมือชื่อในคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ตามพระราชบัญญัติสิทธิบัตร พ.ศ.2522 แก้ไขเพิ่มเติมโดยพระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่2) พ.ศ.2535 และ พระราชบัญญัติสิทธิบัตร (ฉบับที่3) พ.ศ.2542	สำหรับเจ้าหน้าที่	
	วันรับคำขอ 3 ก.ค. 2560	เลขที่คำขอ
	วันยื่นคำขอ 3 ก.ค. 2560	1701-003911
	สัญลักษณ์จำแนกการประดิษฐ์ระหว่างประเทศ	
	ใช้กับแบบผลิตภัณฑ์ ประเภทผลิตภัณฑ์	
วันประกาศโฆษณา	เลขที่ประกาศโฆษณา	
วันออกสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	เลขที่สิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร	
ยกเว้นค่าธรรมเนียม		
1. ชื่อที่แสดงถึงการประดิษฐ์/การออกแบบผลิตภัณฑ์ กรรมวิธีการผลิตซึ่งคือ $Zn(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ จากกลุ่มสารประกอบเชิงคีและกรดอะซิติก (CH_3COOH) และผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว		
2. คำขอรับสิทธิบัตรการออกแบบผลิตภัณฑ์นี้เป็นคำขอสำหรับแบบผลิตภัณฑ์อย่างเดียวกันและเป็นคำขอลำดับที่ ในจำนวน คำขอ ที่ยื่นในคราวเดียวกัน		
3. ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เลขที่ 1 ซอยฉลองกรุง 1 แขวงลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520	3.1 สัญชาติ ไทย 3.2 โทรศัพท์ 0 2329 8212 ถึง 3 กค 17, 18 3.3 โทรสาร 0 2329 8212 ถึง 3 กค 1 3.4 อีเมล kmitl.tio@gmail.com, ip_kmitl@hotmail.com	
4. สิทธิในการขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร <input type="checkbox"/> ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบ <input checked="" type="checkbox"/> ผู้รับโอน <input type="checkbox"/> ผู้ขอรับสิทธิโดยเหตุอื่น		
5. ตัวแทน (ถ้ามี)/ที่อยู่ (เลขที่ ถนน จังหวัด รหัสไปรษณีย์) นางสาวณิชา สิบสุข อยู่ที่ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง สำนักบริหารงานวิจัยและนวัตกรรมพระจอมเกล้าลาดกระบัง เลขที่ 1 ซอยฉลองกรุง 1 แขวงลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520	5.1 ตัวแทนเลขที่ 2218 5.2 โทรศัพท์ 0 2329 8212 ถึง 3 กค 17, 18. 5.3 โทรสาร 0 2329 8212 ถึง 3 กค 1 5.4 อีเมล kmitl.tio@gmail.com, ip_kmitl@hotmail.com	
6. ผู้ประดิษฐ์/ผู้ออกแบบผลิตภัณฑ์ และที่อยู่ (เลขที่ ถนน ประเทศ) 1. นายบรรจง บุญชม 2. นายภิเชก รุ่งโรจน์ชัยพร และ 3. นายเชษฐา รัตนพันธ์ อยู่ที่ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง เลขที่ 1 ซอยฉลองกรุง 1 แขวงลาดกระบัง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520		
7. คำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิม ผู้ขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร ขอให้ถือว่าได้ยื่นคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้ ในวันเดียวกับคำขอรับสิทธิบัตร เลขที่ _____ วันยื่น _____ เพราะคำขอรับสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตรนี้แยกจากหรือเกี่ยวข้องกับคำขอเดิมเพราะ <input type="checkbox"/> คำขอเดิมมีการประดิษฐ์หลายอย่าง <input type="checkbox"/> ถูกคัดค้านเนื่องจากผู้ขอไม่มีสิทธิ <input type="checkbox"/> ขอเปลี่ยนแปลงประเภทของสิทธิ		

หมายเหตุ ในกรณีที่ไม่อาจระบุละเอียดครบถ้วน ให้จัดทำเป็นเอกสารแนบท้ายแบบพิมพ์นี้โดยระบุหมายเลขกำกับข้อและหัวข้อที่แสดงรายละเอียด
เพิ่มเติมดังกล่าวด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์

Assits.Prof.Dr.Chesta Ruttanapun

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

มือถือ 0815104965

E-mail: krchesta@kmitl.ac.th, chesta.ruttanapun@gmail.com

ประวัติการศึกษาสูงสุด

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

สถานที่ติดต่อ: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ประสบการณ์วิจัยหรือสาขาที่ชำนาญ: ฟิสิกส์วัสดุค้ำาน เทอร์โมอิเล็กทริกส์

1.2 ผลงาน

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์/สิ่งประดิษฐ์/สิทธิบัตร

- การจดสิทธิบัตร
 - 1) ได้ยื่นขอสิทธิบัตร 1 เรื่อง “คอนกรีตบล็อกชนิดทนความร้อนที่มีแท่งผลิตไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกอยู่ภายใน” เลขที่คำขอ 1601000523
- รางวัล
 - [1] ได้รับรางวัลบทความดีเด่น จากบทความเรื่อง การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก "Mg₂Si" โดยใช้สารตั้งต้น SiO₂ สกัดจากแกลบข้าว "ในการประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ครั้งที่ 12, “12th conference on energy network of Thailand”, ระหว่างวันที่ 8-10 มิถุนายน 2559 จ
พิษณุโลก

[2] ได้รับโล่ยกย่องเชิดชูเกียรติและประกาศเกียรติคุณบุคคลที่ได้ทำประโยชน์และชื่อเสียง ให้แก่
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วันที่ 26 สิงหาคม 2556

[3] ได้รับโล่ยกย่องเชิดชูเกียรติ และ ประกาศเกียรติคุณบุคคลที่ได้ทำประโยชน์และชื่อเสียงให้แก่
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง วันที่ 27 สิงหาคม 2557

[4] ได้รับรางวัลเป็นประกาศนียบัตรและเข็มเกียรติยศเพื่อแสดงว่าเป็นผู้สอบได้คะแนนยอดเยี่ยม
อันดับ 3 ในปี 2555 (26 สิงหาคม 2555) ในหลักสูตรวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต จาก มุลนิธิ ศ.ดร.แถบ
นีละนิต โดยเป็นรางวัลการศึกษายอดเยี่ยมชั้นวิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต พิจารณาจากผลงานได้รับ
การตีพิมพ์แล้วในวารสารที่มี Impact factor รวมกันแล้ว ได้สูงสุด 3 อันดับแรก ของประเทศ (สาขา
ฟิสิกส์) จากผู้จบการศึกษาในประเทศ ปี 2554 ที่ส่งประกวด

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

[6] ได้รับรางวัล Best Paper Award ในงานประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งชาติแห่งประเทศไทย
ครั้งที่ 9 วันที่ 9 พฤษภาคม 2556 จากบทความวิจัยเรื่อง “สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ
ออกไซด์ CuFeO₂ เกลาฟอสไซด์ที่เจือด้วยอะตอม Al, Sn, Ti, Au”

- งานวิจัย (โปรดระบุชื่อโครงการวิจัย คณะผู้ดำเนินการ แหล่งทุน งบประมาณปีที่ได้รับ การ
สนับสนุนและปีที่แล้วเสร็จ)

7.1 หัวหน้าโครงการวิจัย:

[1] หัวหน้าโครงการวิจัย

“การผลิตและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของซีเมนต์ 12CaO-7Al₂O₃ ถูกเติมด้วยโลหะ (Mg, Ca, Sr,
Sc, Ti) ในที่ว่างของกรงขนาดระดับ นาโนเมตร”

จากแหล่งทุนส่งเสริมนักวิจัยรุ่นใหม่ ประจำปี 2558 ของสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)
ต่อเนื่อง 2 ปี 2558-2559

[2] หัวหน้าโครงการวิจัย

“การศึกษาและพัฒนาอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกอุณหภูมิสูงจากสารประกอบ CuFeO_2 เพื่อผลิตไฟฟ้า
จากความร้อนสูญเสียเปล่า”

จากแหล่งทุนเงินงบประมาณแผ่นดิน (วช.) ต่อเนื่อง 3 ปี 2557-2559

[3] หัวหน้าโครงการวิจัย

โครงการ “การพัฒนาเตาเผาไมโครเวฟเพื่อสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก”

แหล่งเงินทุน: เงินรายได้(ทุนวิจัยและพัฒนาเพื่อผลิตอุปกรณ์ฯ)คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เสร็จสิ้นเมื่อปี พ.ศ. 2559

หัวหน้าโครงการ: ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เจริญฐา รัตนพันธ์ (55%)

[4] หัวหน้าโครงการวิจัย

“สังเคราะห์และศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$ ” ปี 2556 ระยะเวลา 1
ปี แหล่งทุน: ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่: กองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร

[5] หัวหน้าโครงการ

“การประดิษฐ์เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลประเภทชนิดเดียว p-type CuCrO_2 และวัดค่าการผันพลังงาน
ไฟฟ้าจากความร้อน”

แหล่งเงินทุน เงินรายได้(ทุนวิจัยและพัฒนาเพื่อผลิตอุปกรณ์ฯ)คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยี
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เสร็จสิ้นเมื่อปี พ.ศ. 2558

[6] หัวหน้าโครงการวิจัย

“การพัฒนาระบบเตาเผาอัดร้อนสำหรับสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก” ปี 2557 ระยะเวลา 1 ปี

แหล่งทุน: เงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ (ทุนวิจัยและพัฒนาเพื่อผลิตอุปกรณ์ฯ)

[7] หัวหน้าโครงการวิจัย

“Synthesis and studying of optical properties of CuBO_2 compound” ปี 2556 ระยะเวลา 1 ปี

แหล่งทุน: เงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์

[8] หัวหน้าโครงการวิจัย

“Synthesis and studying of thermoelectric properties of CuCoO_2 compound” ปี 2556

ระยะเวลา 1 ปี

แหล่งทุน: เงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์

- ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

ระดับชาติ

[1] เชษฐา รัตนพันธ์, การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเคลาฟอสไซต์ฐานทองแดง ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน, วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบังปีที่ 23 ฉบับที่ 2 เดือนกรกฎาคม-ธันวาคม 2557

ระดับนานาชาติ

ปี 2560 (2017)

[1] C.Rudradawong, Chesta Ruttanapun, “Effect of excess oxygen for $\text{CuFeO}_{2.06}$ Delafossite on Thermoelectric and optical properties”, Physica B: Condensed Matter, Volume 526, 1 December 2017, Pages 21-27. (ISI IF(2017):1.386)

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

ปี 2559 (2016)

[1] Hongaromkij, Y., Rudradawong, C., Ruttanapun, C., “Effect of Ga-substitution for Fe sites of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5$) on thermal conductivity, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27 (2016), pp. 6438-6444 (**Corresponding: Chesta Ruttanapun**) (ISI, Scopus) (IF:1.569).

ปี 2558 (2015)

[1] Chesta Ruttanapun and Santi Maensiri, “Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{3+}$ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75$)”, Journal of Physics D: Applied Physics, 48 (2015), 495103, (**Corresponding: Chesta Ruttanapun**) (ISI, Scopus) (IF: 2.721)

[2] **C. Ruttanapun**, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee and V. Amornkitbamrung, “*p*-Type Optoelectronic and Transparent Conducting Oxide Properties of Delafossite $\text{CuAl}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{O}_2$ ”, J. Am. Ceram. Soc., 98, pp. 437–442 (2015), **(Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI) (IF: 2.428)**

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

[4] **Chesta Ruttanapun**, Anek Charoenphakdee, Mudtorlep Nisoa, Pennapa Muthitamongkol, Chanchana Thanachayanont & Santi Maensiri, “Effect of Strong Correlation of Mg^{2+} -doped into Cr^{3+} Sites of CuCrO_2 on Thermoelectric Properties”, Integrated Ferroelectrics: An International Journal, Volume 165, Issue 1, 2015, pages 45-52, **(Corresponding: Chesta Ruttanapun) (ISI, Scopus) (IF: 0.36)**.

ปี 2558 (2014)

[1] **C. Ruttanapun**, “Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeO}_2$ ($x = 0.01, 0.03$ and 0.05)”, Journal of Solid State Chemistry, 215, pp. 43–49 (2014), **(Corresponding: C. Ruttanapun) (ISI) (IF:2.04 0) (Citation: 1)**

[2] **Ruttanapun C.**, Jindajitawat, P., Buranasiri, P., Naenkieng, D., Boonyopakorn, N., Harnwungmoung, A., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., “Preparation, characterization and finite element computation of $\text{Cu}(\text{Al}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})\text{O}_2$ Delafossite-oxide thermoelectric generator module”, Integrated Ferroelectrics, 156, (2014), pp.102-114. **(Corresponding: C. Ruttanapun)(ISI) (IF:0.371)**

[3] Plaipichit, S. , Buranasiri, P., **Ruttanapun, C.**, Jindajitawat, P. “The direct measurement of the photorefractive grating on anisotropic self diffraction using digital holography”, Integrated Ferroelectrics, 156, (2014), pp.160-167. **(IF:0.371)**

[4] Wicharn, S., Buranasiri, P., **Ruttanapun, C.**, Jindajitawat, P.,” A computational investigation of third-harmonic generation in one-dimensional photonic band-gap materials with multiple-scale method”, *Integrated Ferroelectrics*, 156, (2014), pp. 45-52. (IF:0.371)

[5] **Ruttanapun, C.**, Kosalwat, W., Rudradawong, C., Jindajitawat, P., Buranasiri, P., Naenkieng, D., Boonyopakorn, N., Harnwungmoung, A., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., Wichainchai, A., Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO_2 , *Energy Procedia*, Volume 56, Issue C, 2014, Pages 65-71. (Corresponding: C. Ruttanapun)

[6] Rudradawong, C., Wichainchai, A., Sakulalavek, A., Hongaromkid, Y., **Ruttanapun, C.**, Method of high active preparation and electrical properties of CuFeO_2 delafossite-type, *Advanced Materials Research*, Volume 979, 2014, Pages 302-306

[7] **Chesta Ruttanapun**, Phumin Jindajitawat, Prathan Buranasiri, Warawoot Thowladda, Worakarn Neeyakorn, Daengdesh Naenkieng, Adul Harnwungmoung, Anek Charoenphakdee, Narongchai Boonyopakorn, Chanchana Thanachayanont, “High temperature thermoelectric properties of delafossite CuBO_2 ”, *IEEE* 978-1-4799-3855-1/14/\$31.00 (2014)

[8] W. Kosalwat, **C. Ruttanapun**, The effect of Mn substituted on Cr site of delafossite CuCrO_2 on thermal conductivity, *Journal of Material Science and Applied Energy* 3(3) (2014) 16-19.

ปี 2557 (2013)

[1] **C. Ruttanapun**, “Optical and electronic properties of delafossite CuBO_2 p-type transparent conducting oxide”, *Journal of Applied Physics*, 114, pp. 113108 (2013). (Corresponding: C. Ruttanapun) (ISI) (IF: 2.210) (Citation: 5)

[2] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai, “Electrical and optical properties of p-type $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03, 0.05$) delafossite-oxide”, *Journal of Applied Physics*, 113, pp. 023103 (2013). (Corresponding: C. Ruttanapun) (ISI) (IF: 2.210) (Citation: 13)

[3] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, N. Vittayakorn, A. Harnwungmoung, A. Charoenphakdee, “Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$

Delafossite-Oxide”, *Ferroelectrics*, 453:1, 75-83, 2013. (Corresponding: C. Ruttanapun) (ISI) (IF:0.415)

[4] **C. Ruttanapun**, S. Kahatta, B. Boonchom, N. Vittayakorn, M. Thongkam, S. Kongteweelert, S. Woramongkonchai, and P. Chaiyasith, “Optical Properties of $\text{Cu}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{Fe}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}\text{O}_2$ for p-type Transparent Conducting Oxide Materials”, *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp. 15-10. (Corresponding author: **Chesta Ruttanapun**)

[5] B. Boonchom, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, P. Chaiyasith, S. Woramongkonchai, S. Kongteweelert and N. Vittayakorn, “A new synthesis of BaHPO_4 precipitated by $\text{BaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NaOH}$ system at room temperature”, *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp 37-43. (Citation: 1)

[6] P. Chaiyasith, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, S. Kongteweelert, S. Woramongkonchai and B. Boonchom, “A Simple Route to Synthesize Ferromagnetic Binary Calcium Iron Pyrophosphate CaFeP_2O_7 Using Aqueous-Acetone Media”, *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp 44-48.

[7] S. Kongteweelert, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, P. Chaiyasith, and S. Woramongkonchai, “Facile, alternative synthesis of spherical-like $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ nanoparticle by aqueous-methanol media”, *Advanced Materials Research* 717 (2013) pp 49-53.

[8] **C. Ruttanapun**, P. Jindajitawat, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, “Thermoelectric properties of Sn^{2+} -substituted CuFeO_2 delafossite-oxide”, *Advanced Materials Research*, Volume 802, 2013, Pages 17-21.

[9] Kahatta, S., Chaiyo, N., **Ruttanapun, C.**, Techitdheera, W., Pecharapa, W., Vittayakorn, N. “Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ powder”, *Advanced Materials Research*, 802, 2013, pp. 84-88.

[10] Charoenphakdee, A., Harnwungmoung, A., Seetawan, T., **Ruttanapun, C.**, Amornkitbamrung, V., Kurosaki, K., Yamanaka, S., “Reinvestigation the thermal and electrical transport properties of Tl_7Sb_2 ”, *Advanced Materials Research*, Volume 802, 2013, Pages 284-288.

[11] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongteweelert, A. Wichainchaia, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, “Thermoelectric properties of n-Type

CuFe_{0.95}Pb_{0.05}O₂ delafossite type-oxide”, Journal of Material Science and Applied Energy 2(2), pp. 1-5 (2013)

[12] **C. Ruttanapun**, Y. Hongaromkid, W. Thowladda and A. Wichainchai, "Alcohol sensing of p-type CuFeO₂ delafossite oxide ", Proc. SPIE 8883, ICPS 2013, 88831L; doi:10.1117/12.2021102.

[13] **C. Ruttanapun**, M. Sa-nguan-cheep, S. Kahatta, P. Buranasiri and P. Jindajitawat, "Optical and electronic transport properties of p-type CuCoO₂ transparent conductive oxide ", Proc. SPIE 8883, ICPS 2013 88831O; doi:10.1117/12.2021992.

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

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

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

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

ปี 2558 (2012)

[1]**C. Ruttanapun***, W. Prachamon, A. Wichainchai, "Optoelectronic properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0 ≤ x ≤ 0.05) delafossite for p-type transparent conducting oxide” Current Applied Physics, Vol 12, No1, (2012), pp.166-170. **Impact Factor: 1.74**, (Corresponding author: **C. Ruttanapun**).

ปี 2558 (2011)

[1] **C. Ruttanapun***, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan, "Thermoelectric properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0.0 ≤ x ≤

0.05) delafossite-type transition oxide”, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), pp. 4588-4594. **Impact factor: 2.134**, (Corresponding author: **C. Ruttanapun**).

[2] P. Poopanya, A. Yangthaisong, **C. Ruttanapun**, and A. Wichainchai “**Theoretical Study of Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Doped CuAlO₂**”, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 40, (2011), pp. 987-991. **Impact factor: 1.428**. (Corresponding author: A. Yangthaisong).

● ผลงานที่ได้รับการอ้างอิงในวงวิชาการ (จำแนกระดับชาติและระดับนานาชาติหรือเทียบเท่า)

ปี 2558 (2015)

[1] **Chesta Ruttanapun** and Santi Maensiri, “Effects of spin entropy and lattice strain from mixed-trivalent Fe³⁺/Cr³⁺ on the electronic, thermoelectric and optical properties of delafossite CuFe_{1-x}Cr_xO₂ (x = 0.25, 0.5, 0.75)”, Journal of Physics D: Applied Physics, 48 (2015), 495103, (Corresponding: **Chesta Ruttanapun**) (ISI, Scopus) (IF: 2.721) ได้รับการอ้างอิง

2 ครั้ง

[2] **C. Ruttanapun**, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, A. Harnwunggmoung, A. Charoenphakdee and V. Amornkitbamrung, “p-Type Optoelectronic and Transparent Conducting Oxide Properties of Delafossite CuAl_{1/2}Fe_{1/2}O₂”, J. Am. Ceram. Soc., 98, pp. 437–442 (2015), (Corresponding: **Chesta Ruttanapun**) (ISI) (IF: 2.428) ได้รับการอ้างอิง 1 ครั้ง

ปี 2558 (2014)

[1] **C. Ruttanapun**, “Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite Cu_{1-x}Pd_xFeO₂ (x = 0.01, 0.03 and 0.05)”, Journal of Solid State Chemistry, 215, pp. 43–49 (2014). (Corresponding: **C. Ruttanapun**) (ISI) (IF:2.040) (Citation: 1) ได้รับการ

อ้างอิง 6 ครั้ง

[2] **Ruttanapun C.**, Jindajitawat, P., Buranasiri, P., Naenkieng, D., Boonyopakorn, N., Harnwunggmoung, A., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., ”Preparation, characterization and finite element computation of Cu(Al_{1/2}Fe_{1/2})O₂ Delafossite-oxide thermoelectric generator module”, Integrated Ferroelectrics, 156, (2014), pp.102-114. (Corresponding: **C. Ruttanapun**)(ISI) (IF:0.371) ได้รับการอ้างอิง 2 ครั้ง

[3] **Ruttanapun, C.** , Kosalwat, W., Rudradawong, C., Jindajitawat, P., Buranasiri, P., Naenkieng, D., Boonyopakorn, N., Harnwunggmoung, A., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., Wichainchai, A. , Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO₂, Energy Procedia, Volume 56, Issue C, 2014, Pages 65-71. (Corresponding: C. Ruttanapun) ได้รับการอ้างอิง 2 ครั้ง

[4] Rudradawong, C. , Wichainchai, A., Sakulkalavek, A., Hongaromkid, Y., **Ruttanapun, C.**, Method of high active preparation and electrical properties of CuFeO₂ delafossite-type , Advanced Materials Research, Volume 979, 2014, Pages 302-306 ได้รับการอ้างอิง 1 ครั้ง

ปี 2557 (2013)

[1] **C. Ruttanapun**, “Optical and electronic properties of delafossite CuBO₂ p-type transparent conducting oxide”, Journal of Applied Physics, 114, pp. 113108 (2013). (Corresponding: C. Ruttanapun) (ISI) (IF: 2.210) ได้รับการอ้างอิง 6 ครั้ง

[2] **C. Ruttanapun**, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, C. Thanachayanont, A. Wichainchai, “Electrical and optical properties of p-type CuFe_{1-x}Sn_xO₂ (x = 0.03, 0.05) delafossite-oxide”, Journal of Applied Physics, 113, pp. 023103 (2013). (Corresponding: C. Ruttanapun) (ISI) (IF: 2.210) ได้รับการอ้างอิง 14 ครั้ง

[3] **C. Ruttanapun**, S. Kahatta, B. Boonchom, N. Vittayakorn, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, S. Woramongkonchai, and P. Chaiyasith, “Optical Properties of Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O₂ for p-type Transparent Conducting Oxide Materials”, Advanced Materials Research 717 (2013) pp. 15-10. (Corresponding author: **Chesta Ruttanapun**) ได้รับการอ้างอิง 2 ครั้ง

[4] B. Boonchom, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, P. Chaiyasith, S. Woramongkonchai, S. Kongtaweelert and N. Vittayakorn, ”A new synthesis of BaHPO₄ precipitated by BaCO₃-H₃PO₄-NaOH system at room temperature”, Advanced Materials Research 717 (2013) pp 37-43. (Citation: 1) ได้รับการอ้างอิง 2 ครั้ง

[5] S. Kongtaweelert, **C. Ruttanapun**, M. Thongkam, P. Chaiyasith, and S. Woramongkonchai, “Facile, alternative synthesis of spherical-like Ca(H₂PO₄)₂•H₂O

nanoparticle by aqueous-methanol media”, Advanced Materials Research 717 (2013) pp 49-53. ได้รับการอ้างอิง 1 ครั้ง

[6] **C. Ruttanapun**, P. Jindajitawat, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, “Thermoelectric properties of Sn²⁺-substituted CuFeO₂ delafossite-oxide”, Advanced Materials Research, Volume 802, 2013, Pages 17-21. ได้รับการอ้างอิง 1 ครั้ง

[7] Plaipichit, S. , Atta, P., Buranasiri, P., **Ruttanapun, C.**, Jindajitawat, P.,”Fingerprint verification by using low coherence digital holography”, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 8883, 2013. ได้รับการอ้างอิง 1 ครั้ง

ปี (2012)

[1] Ruttanapun, C., Wichainchai, A., Prachamon, W., Yangthaisong, A., Charoenphakdee, A., Seetawan, T., “Thermoelectric properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0.0 ≤ x ≤ 0.05) delafossite-type transition oxide”, Journal of Alloys and Compounds, 509, 13, 4588 , 2011. ได้รับการอ้างอิง 28 ครั้ง

[2] Ruttanapun, C., Wichainchai, A., Prachamon, W., Yangthaisong, A., Charoenphakdee, A., Seetawan, T., “Thermoelectric properties of Cu_{1-x}Pt_xFeO₂ (0.0 ≤ x ≤ 0.05) delafossite-type transition oxide”, Journal of Alloys and Compounds, 509, 13, 4588, 2012. ได้รับการอ้างอิง 13 ครั้ง

[3] Seetawan, T., Seetawan, U., Ratchasin, A., Srichai, S., Singsoog, K., Namhongsa, W., Ruttanapun, C., Siridejachai, S. “Analysis of thermoelectric generator by finite element method”, Procedia Engineering , 32, 1006, 2012, ได้รับการอ้างอิง 4 ครั้ง

การเสนอผลงานวิชาการ

[1] Phonlakit Khowjalern, Thanyaluck Lungprasert and Chesta Ruttanapun. “Finite element computation of p-type Mg-doped CuCrO₂ Uni-leg thermoelectric module”, March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.

[2] Wattana Kosalwat, Chalernpol Rudradawong, Adul Harnwungmoung, Anek Charoenphakdee, Tosawat Seetawan and Chesta Ruttanapun, “Fabrication of delafossite CuCr_{0.98}Mg_{0.02}O₂ p-type Uni-Leg Thermoelectric Generator”, March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.

[3] **C. Ruttanapun***, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, W. Thowladda, W. Neeyakorn, D. Naenkieng, A. Harnwungmoung, N. Boonyopakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, “High temperature thermoelectric Properties of Delafossite CuBO₂”, The forth joint international conference on information and communication technology , electronic and electric al engineering, March 5-8, 2014, Chiang Rai, Thailand.

- [4] **Chesta Ruttanapun***, Phumin Jindajitawat, Prathan Buranasiri, Daengdesch Naenkieng, Narongchai Boonyopakorn, Adul Harnwungmoung, Warawoot Thowladda, Worakarn Neeyakorn, Chachana Thanachayanont, Anek Charoenphakdee, Aree Wichainchai, "Thermal transport properties and ZT value of delafossite Sn-doped CuFeO₂ thermoelectric materials", March 26-29, 2014 at Rajamangala University of Technology Isan, Nakhon Ratchasima, Thailand.
- [5] **C. Ruttanapun***, W. Kosalwata, C. Rudradawonga, P. Jindajitawata, P. Buranasiria, D. Naenkiengb, N. Boonyopakorn, A. Harnwungmoungb, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanontd, A. Charoenphakdeeb, A. Wichainchai, "Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO₂", The 11th Eco-Energy and Materials Science and Engineering (11th EMSES) 18-21 December, 2013 Phuket, Thailand.
- [6] **Chesta Ruttanapun and Anek Charoenphakdee**, "Preparation, Characterization and Finite Element Computing of Cu(Al_{1/2}Fe_{1/2})O₂ Delafossite-oxide Thermoelectric Generator Module", The 7th Conference of the Asian Consortium on Computational Materials Science (ACCMS-7), Nakhon Ratchasima, Thailand, July, 23 – 28, 2013.
- [7] **C. Ruttanapun, D. Naenkieng, A. Harnwungmoung, and A. Charoenphakdee**, "Temperature dependence of thermoelectric properties of p-type CuCoO₂ delafossite oxide", The 32nd international conference on thermoelectrics, Jun 30 to July 4, 2013, Kobe, Japan.
- [8] **A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, C. Ruttanapun, A. Kosuga, M. Ishimaru, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka**, "Thermoelectric properties of (Ga, In) double-filed skutterudites", The 32nd international conference on thermoelectrics, Jun 30 to July 4, 2013, Kobe, Japan.
- [9] **A. Charoenphakdee, K. Kurosaki, A. Harnwungmoung, S. Maensiri, C. Ruttanapun, H. Muta, and S. Yamanaka**, "Thermoelectric properties of gold telluride: AuTe₂", The 32nd international conference on thermoelectrics, Jun 30 to July 4, 2013, Kobe, Japan.
- [10] **C. Ruttanapun, S. Kahatta**, "Synthesis and Characterization of CuBO₂ delafossite oxide", Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 278.
- [11] **A. Charoenphakdee, A. Harnwungmoung, T. Worrakitpoonpen, N. Wongdamern, T. Plirdpring, J. Junpha, S. Pol-in, S. Musikajaroen, A. Marutaphan, D. Nankaeng, C. Ruttanapun, T. Sreetawan, K. Kurosaki, H. Muta, and S. Yamanka**, "Thermoelectric properties of the Ag-xTe ternary compounds with low thermal conductivity", Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 36.
- [12] **S. Plaipichit, R. Nuansri, P. Buranasiri, C. Ruttanapun, and P. Jindajitawat**, "The effect of incoherent in multi-higher-order anisotropic self diffraction on Ce:BaTiO₃ crystal", Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 356.
- [13] **C. Rudradawong, C. Ruttanapun, Y. Hongaromlid, A. SaKulkalavek**, "The effect of Sn Substitution on the structure and electrical properties of CuFeO₂", Siam Physics Congress SPC2013 Thai Physics Society on the Road to ASEAN Community 21-23 March 2013, Chiang Mai, Thailand, pp. 284.
- [14] **Chesta Ruttanapun, Sagulthai Kahatta, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn, Montree Thongkam, Samart Kongteweclert, Somsak Woramongkonchai, and Pachernchaipat Chaiyasith**, "Optical Properties of Cu_{0.95}Pt_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O₂ for p-type Transparent Conducting Oxide Materials", 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 11. (Abstract book)

- [15] Banjong Boonchom, Chesta Ruttanapun, Montree Thongkam, Pachernchaipat Chaiyasith, Somsak Woramongkonchai, Samart Kongteweelert and Naratip Vittayakorn, "A new synthesis of BaHPO₄ precipitated by BaCO₃-H₃PO₄-NaOH system at room temperature", 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 2. (Abstract book)
- [16] Pachernchaipat Chaiyasith, Chesta Ruttanapun, Montree Thongkam, Samart Kongteweelert, Somsak Woramongkonchai and Banjong Boonchom, "A Simple Route to Synthesize Ferromagnetic Binary Calcium Iron Pyrophosphate CaFeP₂O₇ Using Aqueous-Acetone Media", 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 2. (Abstract book)
- [17] Samart Kongteweelert, Chesta Ruttanapun, Montree Thongkam, Pachernchaipat Chaiyasith, and Somsak Woramongkonchai, "Facile, alternative synthesis of spherical-like Ca(H₂PO₄)₂•H₂O nanoparticle by aqueous-methanol media", 2013 2nd international conference on key engineering materials and computer science (KEMCS 2013), March 3-4, 2013, Phuket, Thailand, pp 2. (Abstract book)
- [18] Chesta Ruttanapun*, Sagulthai Kahatta, Wicham Techitdheera, Naratip Vittayakorn, Banjong Boonchom, Montree Thongkam, Samart Kongteweelert, Aree Wichainchai, Adul Harnwungmoung, Anek Charoenphakdee, "Synthesis and Thermoelectric Properties of Cu_{0.95}Pb_{0.05}Fe_{0.97}Sn_{0.03}O₂ Delafossite-Oxide", The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF8), 9-14 Dec 1012, Pattaya, Thailand, pp. 48-49.
- [19] Sagulthai Kahatta, Nopsori Chaiyo, Chesta Ruttanapun, Wicham Techitdheera, Wisanu pecharapa, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn, "Synthesis and Thermoelectric Properties of Ca₃Co₂O₆ Ceramics by microwave-assisted solution combustion synthesis", The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF8), 9-14 Dec 1012, Pattaya, Thailand, pp. 141.
- [20] C. Ruttanapun, B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert, A. Wichainchai, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, "Thermoelectric properties of n-Type CuFe_{0.93}Pb_{0.05}O₂ Delafossite type-oxide", 2nd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics 2012 (SACT 2012), 30th October, 2012, Sakon Nakhon Rajabhat University, Sakon Nakhon, Thailand. (Oral) (abstract book)
- [21] Sagulthai Kahatta, Nopsiri Chaiyo, Chesta Ruttanapun, Wicham Techitdheera, Wisanu Pecharapa, Banjong Boonchom, Naratip Vittayakorn, "Reparation and thermoelectric properties of Ca₃Co₂O₆ ceramics by microwave-assisted solution combustion method", 38th Congress on Science and Technology of Thailand, October 17-19 2012 Empress convention centre, Chiang Mai, Thailand (STT 38). (abstract book)
- [22] A. Plodkeaw, M. Nisoa, P. Kerdongmee, C. Ruttanapun, S. Siridejajai, "Design of Large Scale Microwave Oven by FEM", 1st International Symposium on Technology for Sustainability, (ISTS 2011), 26-29 January, 2012, KMITL, Bangkok Thailand.
- [23] Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, and Aree Wichainchai, "Synthesis and Thermoelectric Properties of p-type CuFeO₂ Delafossite-Type Oxide" 6th Thailand Materials Science and Technology Conference, MSAT-6, Miracle Grand Hotel, Bangkok, Thailand, 26-27 September 2010, pp. 135-137. (Oral) (Proceeding book)
- [24] Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, and Aree Wichainchai, "Synthesis and Thermoelectric, Electrical and Optical properties of p-type CuAlO₂ Delafossite", 36th Congress on Science and Technology of Thailand, STT.36, Bangkok International Trade & Exhibition Center (BITEC), Bangkok, Thailand, 26-28 October 2010. (Oral) (abstract book & Full only)
- [25] Chesta Ruttanapun*, Wutthisak Prachamon, and Aree Wichainchai, "Synthesis, Thermoelectric Properties of CuFe_{0.5}Al_{0.5}O₂ Delafossite and Finite Element Computing for Power Generator on Its Module", SPC2011: Siam Physics Congress, The 6th Annual Conference of the Thai Physics Society, Pattaya, Chonburi, Thailand, 23-26 March, 2011, pp. 196-199. (Oral) (abstract book)
- [26] Chesta Ruttanapun* and Aree Wichainchai, "Preparation and Comparison of Thermoelectric Properties of CuFeO₂, CuAlO₂, and CuFe_{0.5}Al_{0.5}O₂ Delafossite Structure", The 1st Southeast Asia Conference on Thermoelectrics, Krungsri River Hotel, Ayutthaya, Thailand, 20-21 July 2011, pp. 34. (Oral) (abstract book)

- [27] Sopon Budngam, **Chesta Ruttanapun***, Wutthisak Prachamon, Anucha Yangthaisong, and Aree Wichainchai, "THERMOELECTRIC PROPERTIES OF N- AND P-TYPE OF $CuAlO_2$ ", Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2010), Sunee Grand Hotel and Convention Center, Ubonratchathani, Thailand, 21-23 January 2010, (Oral) (abstract book)
- [28] **เชษฐา รัตนพันธ์** อาชรัตน์ วรอด์ สงกรานต์ ศิริเดชาชัย ศรีเทพ วรรณรัตน์ ทศวรรษ สีตะวัน "การวิเคราะห์ *n-type* $SrTiO_3$ และ *p-type* $Ca_2Co_2O_7$ โมดูลของเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับตัวกำเนิดไฟฟ้าและตัวสร้างความเย็นด้วยวิธีไฟไนต์เอลิเมนต์", งานประชุมวิชาการพลังงานแห่งชาติ ครั้งที่ 1 ณ ศูนย์การประชุมไบเทค บางนา 18-19 กพ. 2552.
- [29] **Chesta Ruttanapun**, Songkarn Siridejachai, Somthep Vannarat, Athorn Vora-ud, Tosawat Seetawan, "Finite Element Analysis of the *n-type* $SrTiO_3$ and *p-type* $Ca_2Co_2O_7$ Thermoelectric Generator", The 3rd Technology and Innovation for Sustainable Development International Conference (TISD2010) Faculty of Engineering Khon Kaen University, Royal Mekong Nongkhai Hotel, Nong Khai, Thailand, 4-6 March 2010, pp 738-741.
- [30] **Chesta Ruttanapun**, Suriya Srichai, Kunchit Singsoog, Songkran Siridejachai, Phitak haenkaew, Tosawat Seetawan and Somthep Vannarat, "ANALYSIS OF *n-CaMnO*, AND *p-Ca_2Co_2O_7*, THERMOELECTRIC GENERATOR BY USING FINITE ELEMENT TECHNIQUE", The 25th International Technical Conference on Circuits/Systems, Computers and Communications (ITC-CSCC 2010), Ambassador City Jomtien Hotel, Pattaya, Thailand, July 4-7, 2010, pp 867-869.
- [31] ปิยวัฒน์ ทักษนิท, **เชษฐา รัตนพันธ์**, สงกรานต์ ศิริเดชาชัย, ศรีเทพ วรรณรัตน์ และ ทีปานิศ ขาจิโย, "ผลเฉลยเชิงวิเคราะห์และเชิงตัวเลขของตัวทำความเย็นเส้นลวดนาโนซิลิกอนเทอร์โมอิเล็กทริกในสภาวะคงตัว", NECTEC Technical Journal, NECTEC-ACE2010 Special Edition, No. 22, July-October, 2010, pp. 218-223.
- [32] S. Srichai, T. Seetawan, **C. Ruttanapun**, S. Siridejachai, S. Vannarat, "Analysis of thermoelectric modules by Finite Element method", (Poster) SPC2011: Siam Physics Congress, The 6th Annual Conference of the Thai Physics Society, March 23-26, 2011 Pattaya, Thailand.
- [33] S. Srichai, **C. Ruttanapun**, S. Siridejachai, T. Seetawan, "simulation thermoelectric generator by finite element method", (Oral), The 1st Southeast Asia Conference on hermoelectrics, 20-21 July 2011, Krunsi River Hotel, Ayutthaya, Thailand.
- [34] A. Vora-ud, P. Tapsanit, **C. Ruttanapun**, S. Siridejachai, S. Vanarat Using and T. Seetawan, "Finite Element Method to Analyze Thermoelectric Device", The Second Nation Conference on Science and Technology (NCST 2009), 9-12 July 2009, Sakon Nakhon Rajabhat University.
- [35] Apinun Plodkeaw, Mudtorlep Nisoa, Praiwan Kerdtongmee, **Chesta Ruttanapun**, Songkran Siridejachai, "Design of Large Scale Microwave Oven by FEM", 1st International Symposium on Technology for Sustainability, (ISTS 2011), 26-29 January, 2012, KMITL, Bangkok Thailand.
- [36] Siridejachai S., **Ruttanapun C.**, Vannarat S., "A numerical study of the waveguide length affects Power distribution inside the microwave oven", 13th International ANnual Symposium on Computational Science and Engineering, 2009, p.374-378.
- [37] **Chesta Ruttanapun**, Songkran Siridejachai, Somthep Vannarat, Priwan Keardthongmee and Mudtorlep Nisoa, "Simulation of Microwave Oven for Drying Sea Fish using FEM", Proceedings of the 2009 International Symposium on Antennas and Propagation (ISAP 2009), Imperial Queen's Park Hotel, Bangkok, Thailand, October 20-23, 2009, p.1071-1074.
- [38] S. Siridejachai, **C. Ruttanapun**, S. Vannarat, and M. Nisoa, "A numerical study on ,microwave oven with multiple waveguide", 15th International Annual Symposium on Computational Science and Engineering (ANSCSE15), Bangkok University, Thailand, 30 March to 2 April 2011, pp 177-182.
- [39] **Ruttanapun C.**, Siridejachai S., Vannarat S., Pattanadech N., "Simulation of electric field in stator bar by using finite element method", 31st Electrical Engineering Conference, 2008, p.323-326.
- [40] **Ruttanapun C.**, Siridejachai S., Vannarat S., Pattanadech N., "Finite element simulation of electric Field patterns inside the high voltage underground cable", 6th International Joint Conference on Computer Science and Software, 2009.

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

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

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

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

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

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

[47] เชษฐา รัตนพันธ์, สกกรนต์ ศิริเดชาชัย, สุรเทพ วรรณรัตน์, นรเศรษฐ์ พัฒนเดช และ เรืองยุทธ เรืองสกุล "การประยุกต์ใช้วิธีไฟไนต์เอลิเมนต์เพื่อวิเคราะห์สนามไฟฟ้าในสายส่งไฟฟ้าแรงสูงแบบเชิงอากาศและแบบใต้ดิน". งานสัมมนาวิชาการสายงานระบบส่ง ปี 2552, 5-7 สิงหาคม 2552, ณ ศูนย์ฝึกอบรมบางประกจ. จ. ฉะเชิงเทรา.

20.2 ผู้ร่วมวิจัย

2.2.1 ผู้ร่วมวิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายภูมินทร์ จินดาจิราวัฒน์
(ภาษาอังกฤษ) Phumin Jindajitawat
 2. รหัสบัตรประจำตัวประชาชน 3 1021 01436 51 9
 3. วัน เดือน ปีเกิด 12 ตุลาคม 2518
 4. ตำแหน่งปัจจุบัน
ตำแหน่งวิชาการ อาจารย์
 5. ที่ทำงาน สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
- โทรศัพท์ 087-9375877 โทรสาร 0-2326-4413
6. Email address kjphumin@kmitl.ac.th, phumin@yahoo.com
 7. ประวัติการศึกษา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

7.1 ปริญญาตรีสาขา ฟิสิกส์ประยุกต์ (โพลีเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์) ปีที่จบ ค.ศ. 1997

สถาบัน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเทศไทย

7.2 ปริญญาโทสาขา วิศวกรรมไฟฟ้า ปีที่จบ ค.ศ. 2001

สถาบัน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเทศไทย

8. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ

Electronics and Semiconductor Devices

9. ผลงานวิจัย

1. Parnklang, J.; Jindajitawat, P.; Titiroongruang, W.; “*Subthreshold Operation of MOIS Devices: Boundary of Operation,*” IEEE 2000 Tencon Proceedings, vol. III, 2000, pp. III-25 – III-28.





เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้