

การเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $\text{CuAlO}_2$   
เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  และ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เติมแป้ง

COMPARISON OF THERMOELECTRIC PROPERTIES  
OF  $\text{Ag}_2\text{O}$  ADDED  $\text{CuAlO}_2$  AND STARCH ADDED  
 $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

สรายุทธ์ พานเทียน

หัวข้อวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2561

KMITL-2018-SC-D-030-027 (ฟิสิกส์)

การเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $\text{CuAlO}_2$   
เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  และ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เติมแป้ง

COMPARISON OF THERMOELECTRIC PROPERTIES  
OF  $\text{Ag}_2\text{O}$  ADDED  $\text{CuAlO}_2$  AND STARCH ADDED  
 $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

สรายุทธ์ พานเทียน

หัวข้อวิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ. 2561

KMITL-2018-SC-D-030-027

COMPARISON OF THERMOELECTRIC PROPERTIES  
OF Ag<sub>2</sub>O ADDED CuAlO<sub>2</sub> AND STARCH ADDED  
CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>

SARAYUT PANTIAN

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE  
REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY (APPLIED PHYSICS)  
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
YEAR 2018  
KMITL-2018-SC-D-030-027

COPYRIGHT 2018

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $\text{CuAlO}_2$  เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  และ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เติมแป้ง  
Comparison of thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{O}$  added  $\text{CuAlO}_2$  and starch added  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

ชื่อนักศึกษา

นายสรายุทธ์ พานเทียน

รหัสประจำตัว

55650101

ปริญญา

ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ ประธานกรรมการ รศ.ดร.ภทรียา ดำรงค์ศักดิ์ อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	 นายสรายุทธ์ พานเทียน ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ รศ.ดร.ภทรียา ดำรงค์ศักดิ์ ผศ.ดร.ศ.ทิพวรรณ คล้ายบุญมี ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลการะเวก

วัน/ เดือน/ ปี ที่สอบ วันอังคารที่ 26 มิถุนายน พ.ศ. 2561 เวลา 09.00-12.00 น.

สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬารณวลัยลักษณ์ 1 ชั้น 3

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.อิทธิพล แจ่มชัด)

คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 11 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2561

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{CuAlO}_2$ เติม $\text{Ag}_2\text{O}$ และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมแบ่ง
ชื่อนักศึกษา	สรายุทธ์ พานเทียน
รหัสประจำตัว	55650101
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2561
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกุกการะเวก

### บทคัดย่อ

ดุษฎีนิพนธ์นี้ประกอบไปด้วยการศึกษา 2 ส่วน ได้แก่ 1) การศึกษาอิทธิพลของแบ่งที่มีต่อโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน โดยผลการวิจัยพบว่าแบ่งมีผลต่อการแทรกตัวของเหล็กในตำแหน่งของอะลูมิเนียมและความพรุนของสารตัวอย่างส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าและค่าสภาพนำความร้อนลดลง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นแปรผกผันกับค่าสภาพนำไฟฟ้าตามความสัมพันธ์ของมอดต์ ทั้งนี้พบว่าสารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งร้อยละ 1.0 ของน้ำหนักมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเฟอร์ริทสูงสุด เท่ากับ  $3.38 \times 10^{-4}$  ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน 2) การศึกษาอิทธิพลของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่มีต่อสาร  $\text{CuAlO}_2$  เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน โดยผลการวิจัยพบว่าธาตุเงินที่แตกตัวออกมาจากออกซิเจนไม่เข้าไปแทนตำแหน่งของทองแดงแต่อยู่โดยรอบสาร  $\text{CuAlO}_2$  ส่งผลให้สารตัวอย่างมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้นและมีรูพรุนลดลง และยังพบอีกว่าการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินยังส่งผลให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในขณะที่ค่าสภาพนำความร้อนลดลง ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงแปรผกผันกับค่าสภาพนำไฟฟ้าตามความสัมพันธ์ของมอดต์ ค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากแบบจำลองแถบพลังงานจากค่าสภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคใกล้เคียงกันโดยมีค่าอยู่ในช่วง 163.20 ถึง 235.80 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ และ 148.34 ถึง 260.41 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ทั้งนี้พบว่าสารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ร้อยละ 2.0 ของน้ำหนักมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเฟอร์ริทสูงสุด เท่ากับ  $0.61 \times 10^{-4}$  ณ อุณหภูมิ 300 อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ได้จากการปรับปรุงทั้งสองวิธี พบว่า การเติมแบ่งในสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวินให้ประสิทธิภาพสูงกว่าการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ลงในสาร  $\text{CuAlO}_2$  เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

**คำสำคัญ** เทอร์โมอิเล็กทริกส์ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ดีลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน

Thesis Title	COMPARISON OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF Ag <sub>2</sub> O ADDED CuAlO <sub>2</sub> AND STARCH ADDED CuAl <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>
Student Name	SARAYUT PANTIAN
Student ID	55650101
Degree	Doctor of Philosophy
Department	Physics
Year	2018
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Aparpon Sakulkalavek

### Abstract

This dissertation consists of two parts. Firstly, the study of the influence of starch addition on the structural and thermoelectrical properties of delafossite CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> sintering at 1473 K. Those starch was added to samples with the purpose of creating porosity in the structure. Increasing porosity contributes to a decrease in thermal and electrical conductivity, which increase the figure of merit (ZT). Seebeck coefficients are inversely proportional to the electrical conductivity according to Mott's relation. The highest value obtained for the figure of merit was  $3.38 \times 10^{-4}$  at 300 K, from a sample containing 1.0 wt% starch. Secondly, the study of the influence of Ag<sub>2</sub>O addition on the structural and thermoelectrical properties of delafossite CuAlO<sub>2</sub> sintering at 1373 K. The addition of this compound obstructs the formation of both a spinel phase and CuO, such that the oxygen off-stoichiometry value and the carrier density are increased with increasing Ag<sub>2</sub>O level. Ag<sub>2</sub>O addition evidently reduces the defect binding energy in the electronic structure of the CuAlO<sub>2</sub>. The transport properties can be attributed to thermally activated transitions from the acceptor state to the valence band. Of all samples from 0 to 6 at.% Ag<sub>2</sub>O, the sample with 2 at.% showed the highest ZT value that equal  $0.61 \times 10^{-4}$  at 300 K. However, when considering the thermoelectric performance from the improvement obtained from both methods showed that starch addition of CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> sintering at 1473 K gives better performance than adding Ag<sub>2</sub>O to CuAlO<sub>2</sub> sintering at 1373 K.

**Keywords :** Thermoelectric, Thermoelectric materials, delafossite CuAlO<sub>2</sub>, Oxygen off-stoichiometry

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์และช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้

ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สุกุลกระเวก ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำและถ่ายทอดวิชาความรู้ด้านต่างๆ ตั้งแต่วิธีการประสานงานในการไปใช้เครื่องมือวิเคราะห์ จนกระทั่งวิธีการแก้ปัญหาการจัดทำบทความวิชาการและรูปเล่มวิทยานิพนธ์เล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์

ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้คำแนะนำ แก้ไขข้อบกพร่องต่างๆ แนวทางในการปรับปรุง และแก้ไขวิทยานิพนธ์นี้ และให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์เตาเผา

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด สุดท้ายนี้ สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดา มารดา อาจารย์ที่เคารพและพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขอภัยมา ณ ที่นี้

สรายุทธ์ พานเทียน

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ฉ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย .....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย .....	3
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินงาน.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์.....	4
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค .....	4
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์.....	5
2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์และประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์.....	6
2.2.1 ความหมายและชนิดของสารกึ่งตัวนำ.....	6
2.2.2 ค่าสภาพนำความร้อน .....	8
2.2.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า .....	29
2.2.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค .....	41
2.2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ .....	44
2.3 สารเทอร์โมอิเล็กทริกส์เดลาฟอสโซไซต์ฐานทองแดง.....	45
2.4 เครื่องมือและหลักการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ .....	48
2.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	48
2.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	51
2.4.3 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค.....	55
2.4.4 เครื่องวัดค่าสภาพการนำความร้อน .....	58
2.4.5 เครื่องวัดความหนาแน่นของพาหะและสภาพการนำไฟฟ้า .....	61
2.4.6 เครื่องดีพีเฟอเรนเชียลสแกนิงแคลอริมิเตอร์.....	63
2.4.7 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติ ทางความร้อน.....	64

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.4.8 เครื่องวัดรุกรุนและการกระจายของรุกรุน.....	65
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	67
<b>บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>70</b>
3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย.....	70
3.1.1 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง.....	70
3.1.2 เครื่องอัดไฮโดรลิก.....	74
3.1.3 ครกบดสาร.....	74
3.1.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก.....	75
3.1.5 แบบพิมพ์รูปวงกลม.....	76
3.1.6 สารตั้งต้น.....	77
3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง.....	78
3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดสารตัวอย่าง.....	80
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเติมแบ่งลงในสารเตลาฟอสไซท์</b>	
<b>CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> เเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน.....</b>	<b>81</b>
4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของสาร CuAl <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> ที่เติมแบ่ง.....	81
4.1.1 ผลการตรวจวัดรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	82
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	85
4.1.3 ผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิว ขนาด รูปร่างและความพรุน.....	86
4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสาร CuAl <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> ที่เติมแบ่ง.....	92
4.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำความร้อนของสาร CuAl <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> ที่เติมแบ่ง.....	95
4.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร CuAl <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> ที่เติมแบ่ง.....	100
<b>บทที่ 5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเติม Ag<sub>2</sub>O ลงในสารเตลาฟอสไซท์ CuAlO<sub>2</sub> เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน.....</b>	<b>103</b>
5.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างสาร CuAlO <sub>2</sub> ที่มีการเติม Ag <sub>2</sub> O.....	103
5.1.1 ทบทวนวรรณกรรมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	103
5.1.2 ผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน.....	104
5.1.3 ผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง.....	110

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสาร $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	113
5.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำความร้อนของสาร $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	118
5.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	122
<b>บทที่ 6 สรุปผลการวิจัย</b> .....	<b>128</b>
เอกสารอ้างอิง .....	130
ภาคผนวก.....	135
ประวัติผู้เขียน.....	151

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 แสดงคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการวิจัย.....	77
4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวินที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั.....	84
4.2 แสดงร้อยละของธาตุของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวินที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก บริเวณที่มีสี่เทา .....	85
4.3 แสดงขนาดของรูพรุนและความพรุนของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั.....	91
4.4 แสดงความหนาแน่นของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวินที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั .....	92
4.5 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวินที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน .....	92
4.6 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวินที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ที่ได้จากการคำนวณตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมน .....	93
4.7 แสดงค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัทำการวัดที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 เคลวิน ถึง 523 เคลวิน.....	96
4.8 แสดงค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ณ อุณหภูมิต่างๆ .....	98
4.9 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าปัจจัยกัลลิ่งและค่าฟีกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน .....	100
5.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันของสารเตลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ สองรูปแบบ .....	103
5.2 แสดงความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของสารเตลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	107
5.3 แสดงแสดงร้อยละของธาตุของสารประกอบ $CuAlO_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวินที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั บริเวณที่มีสี่เทา .....	108
5.4 แสดงแสดงร้อยละของธาตุของสารประกอบ $CuAlO_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวินที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั บริเวณที่มีสี่เทา .....	109
5.5 แสดงผลการคำนวณการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินของสารเตลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน...	113
5.6 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าสารเตลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนั เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน.....	114

## สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางที่	หน้า	
5.7	แสดงค่าสภาพนำความร้อนของสารเตลาฟอสไซด์ $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผาที่ 1,373 เคลวิน ทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 573 เคลวิน.....	119
5.8	แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเตลาฟอสไซด์ $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผาที่ 1,373 เคลวิน ทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน .....	124
5.9	แสดงการเปรียบเทียบค่าสภาพนำความร้อน ค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ ซีเบค และค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารเตลาฟอสไซด์ $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติมแ่งและ $\text{Ag}_2\text{O}$ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน.....	127

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 แสดงระบบวงจรอย่างง่ายที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ซีเบคหรือเรียกว่าเทอร์โมคัปเปิล.....	4
2.2 แสดงระบบวงจรอย่างง่ายที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ .....	6
2.3 แสดงการคงอยู่ของพาหะอิสระในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ.....	8
2.4 แสดงทิศทางการไหลของอนุภาคจากด้านที่มีอนุภาคสูงไปยังด้านที่มีอนุภาคต่ำตามกฎของฟูรีเยร์.....	9
2.5 แสดงการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมชนิดเดียวเมื่อเกิดการสั่น.....	12
2.6 แสดงความสัมพันธ์ของความถี่เชิงมุม $\omega$ และเลขคลื่น $K$ ในโครงผลึกแบบหนึ่งมิติ.....	13
2.7 แสดงการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมสองชนิดเมื่อเกิดการสั่น.....	14
2.8 แสดงกระบวนการชนกันของโฟนอนแบบ (ก) ปกติ $K_1 + K_2 = K_3$ และ (ข) อูมคัลบ์ $K_1 + K_2 = K_3 + G$ .....	23
2.9 แสดงรายละเอียดทรงกลมตัวของแมกซ์เวลล์.....	24
2.10 แสดงแบบจำลองค่าสภาพนำความร้อนแบบต่างๆ (ก) แมกซ์เวลล์-อูเคน 1 (ข) แมกซ์เวลล์-อูเคน 2 และ (ค) แบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล.....	28
2.11 แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระอย่างไม่เป็นระเบียบชนกับไอออน .....	29
2.12 แสดงฟังก์ชันคลื่นที่จะทำให้พาหะกระโดดจากชั้นพลังงานหนึ่งไปยังอีกชั้นพลังงานหนึ่ง .....	38
2.13 แสดงภาพอิเล็กตรอนเดินทางเข้าไปในโครงผลึกและส่งผลให้ไอออนภายในโครงผลึกเกิดการเคลื่อนที่ออกจากตำแหน่งเดิม และจะกลับสู่ที่เดิมเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านไป.....	40
2.14 แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุที่เป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ.....	44
2.15 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดต่างๆ .....	45
2.16 แสดงความเป็นพิษของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดต่างๆ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น .....	46
2.17 แสดงสารเดลาฟอสไซท์ 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มของโลหะ และกลุ่มของสารกึ่งตัวนำ พร้อมทั้งสมบัติบางประการ.....	47
2.18 แสดงโครงสร้างผลึกของสารเดลาฟอสไซท์.....	47
2.19 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และหลักการทำงานของเครื่อง .....	48
2.20 แสดงการตกกระทบและสะท้อนของคลื่นรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์.....	49
2.21 แสดงตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ .....	50
2.22 แสดงส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด .....	52
2.23 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ.....	53
2.24 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดการกระเจิงกลับอิเล็กตรอน .....	53
2.25 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนส่องผ่าน.....	54

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.26 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน .....	55
2.27 แสดงเครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3.....	55
2.28 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค .....	56
2.29 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน.....	57
2.30 แสดงวงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า.....	57
2.31 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเลเซอร์แฟลช.....	59
2.32 แสดง (ก) หลักการเลเซอร์แฟลช (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับอุณหภูมิ.....	59
2.33 แสดงวงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์ .....	61
2.34 แสดงพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส .....	62
2.35 แสดงเครื่องวัดความหนาแน่นของพาหะและสภาพการนำไฟฟ้า.....	63
2.36 แสดงลักษณะทั่วไปของ DSC curve.....	64
2.37 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัย คุณสมบัติทางความร้อน .....	65
2.38 แสดงตัวอย่างผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติ ทางความร้อน .....	65
2.39 แสดงลักษณะของรูพรุนและการกระจายของรูพรุน.....	67
2.40 แสดงไดอะแกรมการเปลี่ยนสถานะของสารประกอบ $CuAlO_2$ ในกรณีต่างๆ .....	69
3.1 แสดงองค์ประกอบของเตาเผาฮีท ThermoLyne รุ่น 47900 Furnace .....	70
3.2 แสดงปุ่มเปิด/ปิด เตาเผา และไฟแสดงผล .....	71
3.3 แสดงโปรแกรมควบคุมแบบ 2 ram & 2 dwell.....	72
3.4 แสดงตัวอย่างลักษณะแบบจำลองการทำงานของเตาเผา.....	72
3.5 แสดงจอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง .....	73
3.6 แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิและขดลวดความร้อนภายในช่องความร้อน.....	73
3.7 แสดงเครื่องอัดไฮโดรลิคแกนเดี่ยว .....	74
3.8 แสดงครกบดสาร.....	74
3.9 แสดงเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากบริษัท Sartorius รุ่น AZ Series.....	75
3.10 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ ของเครื่องชั่งน้ำหนักรุ่น Sartorius- AZ Series .....	75
3.11 แสดงอุปกรณ์อัดเม็ดทำจากสแตนเลส .....	76
3.12 แสดง ผง $Fe_2O_3$ .....	77
3.13 แสดง ผง $CuO$ .....	77
3.14 แสดง ผง $Al_2O_3$ .....	77
3.15 แสดงแผนผังการเตรียมสาร $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ ที่ผสมแป้งร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก .....	79

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.1	แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้น (ก) $Al_2O_3$ ภาพ (ข) $CuO$ ภาพ (ค) $Fe_2O_3$ และภาพ (ง) แบ่ง ตามลำดับ.....	81
4.2	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก.....	83
4.3	แสดงตัวอย่างตำแหน่งที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ( $R_0$ ) .....	85
4.4	แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ( $R_0$ ) และ 3.0 ( $R_3$ ) ของน้ำหนัก ตามลำดับ บริเวณสี่เทา .....	86
4.5	แสดงผลการตรวจวัดลักษณะ ขนาดและรูปร่างของสารตั้งต้น (ก) $Al_2O_3$ ภาพ (ข) $CuO$ ภาพ (ค) $Fe_2O_3$ และภาพ (ง) แบ่ง ตามลำดับ.....	87
4.6	แสดงลักษณะพื้นผิวของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	88
4.7	แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุนกับการกระจายตัวของรูพรุนของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก.....	89
4.8	แสดงกราฟเส้นตรงที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการถดถอย เพื่อทำการหาค่าสภาพการนำความร้อนที่แท้จริงจากความชันของกราฟตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมน.....	94
4.9	แสดงกราฟเส้นตรงที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการถดถอย เพื่อทำการหาค่าสภาพการนำความร้อนที่แท้จริงจากความชันของกราฟตามสมการ (4.5).....	94
4.10	แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ.....	95
4.11	แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ .....	98
4.12	แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าสภาพนำความร้อนและค่า $(1 - P)$ ของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน.....	99

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.13 แสดงการเปรียบเทียบค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก อนุกรม 300 เคลวิน กับแบบจำลองแมกซ์เวลล์-อูเคน 1, 2 และแบบจำลอง ทฤษฎีตัวกลางยังผล .....	100
5.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	105
5.2 แสดงผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิของสาร $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละ ต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	106
5.3 แสดงแผนภาพการก่อตัวสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ลงไป เผาที่ อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ซึ่งเป็นสาเหตุให้สารตัวอย่างมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทว่าจำนวนรูพรุนลดลง .....	107
5.4 แสดงตัวอย่างลักษณะพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใน โหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับของสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน โดยรูป (ก) และ (ข) อัตราส่วน ร้อยละ 4.0 และ 6.0 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับขนาด 5 ไมโครเมตร ส่วนรูป (ค) อัตราส่วนร้อยละ 6.0 เมื่อเปรียบเทียบกับขนาด 2 ไมโครเมตร ทั้งนี้ (a) และ (b) คือ บริเวณสีเทา และบริเวณสีขาวที่ทำการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน .....	108
5.5 แสดงตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการ เติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละ 6.0 ของน้ำหนัก เผาที่ 1,373 เคลวิน บริเวณสีเทาและ บริเวณสีขาว ตามลำดับ.....	109
5.6 แสดงผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	110
5.7 แสดงผลการตรวจวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	115
5.8 แสดงค่าลอกกาลิทึมของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับส่วนกลับของอุณหภูมิใน ช่วงอุณหภูมิ 323 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน ของสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	116
5.9 แสดงค่าลอกกาลิทึมของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับส่วนกลับค่ากำลังหนึ่งส่วนสี่ ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 623 เคลวิน ถึง 873 เคลวิน ของสารเดลตาฟอสไซด์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน .....	118

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
5.10 แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของแสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าสารเคลลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน.....	121
5.11 แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของสารเคลลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ.....	122
5.12 แสดงการเปรียบเทียบแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเคลลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก .....	125
5.13 แสดงแนวโน้มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเคลลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ .....	125
5.14 แสดงเปรียบเทียบแนวโน้มค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารเคลลาฟอสไซท์ $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$ ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก .....	126

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ปัจจุบันประเทศไทยมีแนวโน้มการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยพลังงานส่วนใหญ่มาจากการเผาไหม้ น้ำมันปิโตรเลียมและถ่านหินเป็นหลัก [1] ทั้งนี้ ผลจากการใช้วัตถุดิบดังกล่าวก่อให้เกิดมลพิษที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมอีกทั้งยังสูญเสียงานอันเนื่องมาจากแรงดันต่างๆ ในกระบวนการผลิตโดยส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของความร้อน (Waste heat) พลังงานความร้อนถือเป็นพลังงานที่ได้รับความสนใจมาประยุกต์ใช้งานกันอย่างมาก เนื่องจาก พลังงานความร้อนสามารถเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ด้วยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric phenomena) โดยพื้นฐานปรากฏการณ์นี้จะแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) ทั้งสองปรากฏการณ์เกี่ยวข้องกับพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้าซึ่งสามารถผันกลับหากันได้ ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับเงื่อนไขของระบบและวัสดุที่ใช้ในการสร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric device) ที่เรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric material) ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในการพัฒนาการใช้งานปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้ได้ประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ทั้งนี้ ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์สามารถดูได้จากค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Dimensionless figure of merit,  $ZT$ ) โดยค่าคงที่นี้ขึ้นอยู่กับตัวแปร 3 ตัวแปร ได้แก่ 1. ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค 2. ค่าสภาพนำไฟฟ้า 3. ค่าสภาพนำความร้อน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีต้องมีค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริทและปัจจัยกำลัง (Power factor) สูง (ปัจจัยกำลังคือ ผลคูณระหว่างกำลังสองของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้า) ทั้งยังต้องเป็นสารกึ่งตัวนำเนื่องจากมีความสามารถในการผันพลังงานได้ดี หากต้องการปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้นต้องเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า และลดค่าสภาพการนำความร้อน

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiGe}$  เป็นต้น โดยวัสดุเหล่านี้มีประสิทธิภาพในการผันพลังงานค่อนข้างสูง ทว่าบางชนิดเมื่ออยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิสูงจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม บางชนิดระเหยได้ง่าย และมีต้นทุนสูง [2] วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ทางเลือกชนิดหนึ่งที่มีความนิยมในการวิจัยและพัฒนา ได้แก่  $\text{CuAlO}_2$  ซึ่งเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นเตลาฟอสไฟต์ฐานทองแดงและเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) ทั้งนี้  $\text{CuAlO}_2$  สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิสูงได้ดี ด้วยเหตุเพราะไม่ก่อให้เกิดสารพิษต่อสิ่งแวดล้อม เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยาก และมีความเสถียรในการนำมาใช้งาน [3] ด้วยคุณสมบัติเบื้องต้นดังกล่าวมานี้ทำให้  $\text{CuAlO}_2$  มีศักยภาพเป็นสารเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่สามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายสำหรับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ [4]

การปรับปรุงประสิทธิภาพของสารเตลาฟอสไฟต์ชนิด  $\text{CuAlO}_2$  ได้มีการวิจัยมาอย่างต่อเนื่องด้วยวิธีการที่หลากหลาย [5] วิธีการที่น่าสนใจ ได้แก่ การเจือไอออนของเงินไปแทนที่ตำแหน่งของทองแดง (Cu) และการเจือไอออนของเหล็กไปแทนที่ตำแหน่งของอะลูมิเนียม (Al) ในส่วนการแทนที่ตำแหน่งของทองแดงด้วยไอออนของสารนั้นได้มีการวิจัยเปรียบเทียบไอออนของสาร 3 ชนิด คือ เงิน

(Ag) นิกเกิล (Ni) และสังกะสี (Zn) พบว่า ประสิทธิภาพในการผันพลังงานของการแทนที่ด้วยไอออนของเงินในตำแหน่งของทองแดงมีค่ามากที่สุด [6] และถ้าเทียบประสิทธิภาพของสารเตลาฟอสไฟท์ชนิดนี้เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,323 1,373 และ 1,473 เคลวิน พบว่า ค่าปัจจัยกำลังเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน มีค่าสูงที่สุด [7]

ในส่วนของการเจือไอออนของเหล็ก (Fe) ไปแทนที่ตำแหน่งของอะลูมิเนียม (Al) พบว่า ถ้าแทนที่ไอออนของเหล็กในปริมาณร้อยละ 10 ของอะตอมอะลูมิเนียมจะได้สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  [8] เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,333 1,423 และ 1,473 เคลวิน สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  มีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงกว่าสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  และมากที่สุดเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,333 เคลวิน [9] ทว่าหากพิจารณาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในแต่ละองค์ประกอบแล้วพบว่า สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าการนำไฟฟ้า และค่าการนำความร้อนเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน สูงกว่าเผาที่อุณหภูมิ 1,333 เคลวิน ดังนั้น จากเงื่อนไขการปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น หากเราสามารถปรับปรุงสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ให้มีค่าการนำความร้อนลดลงแล้วจะทำให้ได้สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่มีประสิทธิภาพในการผันพลังงานสูงสุด อย่างไรก็ตาม ผลจากการศึกษาสมบัติของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ทั้งในส่วนของการเจือไอออนของเงินไปแทนที่ตำแหน่งของทองแดงและการเจือไอออนของเหล็กไปแทนที่ตำแหน่งของอะลูมิเนียมดังที่กล่าวมาแล้วนั้นเป็นเพียงการศึกษาสมบัติโดยทั่วไป ทั้งนี้ ยังขาดการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าเชิงลึกเพื่อชี้ให้เห็นถึงปัญหาหรือแนวทางการปรับปรุงและประยุกต์ใช้งานสารประกอบนี้ในอนาคต

การเติมผงแป้ง (Starch addition) เป็นเทคนิคที่พบมากในกระบวนการขึ้นรูปเซรามิก [10,11] ด้วยเหตุเพราะองค์ประกอบทางเคมีของผงแป้งสามารถแทรกตัวเข้าไปในสารประกอบที่มีสารตั้งต้นขนาดเล็กและเป็นของแข็งได้ เมื่อเผาแล้วผงแป้งจะถูกเผาไหม้ได้ง่ายกว่าสารประกอบจึงทำให้เกิดรูพรุนและมีอากาศแทรกตัวเข้าไปแทนที่จึงเป็นเหตุให้สารประกอบนั้นๆ มีค่าการนำความร้อนลดลงจากเหตุผลดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาอิทธิพลของการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ต่อสมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน และศึกษาผลของการเติมแป้งที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน รวมถึงเปรียบเทียบประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างทั้งสองชนิดด้วย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) ศึกษาอิทธิพลของการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ต่อสมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน
- 2) ศึกษาผลของการเติมแป้งที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน
- 3) เปรียบเทียบประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน และสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแป้งเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) ศึกษาอิทธิพลของการเติม  $Ag_2O$  ต่อสมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเคลือบฟอสเฟต  $CuAlO_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์สารตัวอย่างจากนางสาวกนกพร ศรีกุล จากงานวิจัยเรื่องการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $CuAlO_2$  ดีลาฟอสเฟต โดยวิธี Liquid Phase Sintering
- 2) เตรียมสารเคลือบฟอสเฟต  $CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O_2$  ที่ผสมแป้งจะผสมในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน
- 3) วิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)
- 4) วิเคราะห์ขนาดของเกรนและองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วย กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)
- 5) วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค laser flash (TC 9000)
- 6) วิเคราะห์ความพรุนตัวและความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยหลักการ Mercury intrusion
- 7) วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่องมือ ZEM-3
- 8) วิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าสภาพคล่องของพาหะด้วยปรากฏการณ์ฮอลล์
- 9) วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่างด้วย Differential scanning calorimeter (DSC) และ Thermogravimetric Analysis (TGA)

### 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1) ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2) ขอความอนุเคราะห์สารตัวอย่างจากนางสาวกนกพร ศรีกุล จากงานวิจัยเรื่องการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $CuAlO_2$  ดีลาฟอสเฟต โดยวิธี Liquid Phase Sintering
- 3) สังเคราะห์สารเคลือบฟอสเฟต  $CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O_2$  ที่ผสมแป้งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน
- 4) ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่าง
- 5) ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้าของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่าง
- 6) ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนของสารตัวอย่างทั้งสองตัวอย่าง
- 7) สรุปผลงานวิจัยและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ทำให้มีองค์ความรู้ด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เพื่อที่จะสามารถพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้
- 2) ทำให้เกิดทักษะกระบวนการคิดวิเคราะห์และการแก้ไขปัญหาอย่างเป็นระบบ

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้ผู้วิจัยกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ สมบัติที่จำเป็นของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์และประสิทธิภาพในการผันพลังงาน รวมถึงการพัฒนาสมบัติบางประการของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เดลาฟอสไฟท์ฐานทองแดงที่ใช้ในงานวิจัยให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น ทั้งนี้ผู้วิจัยได้แบ่งหัวข้อเพื่อเรียบเรียงให้เกิดความเข้าใจดังหัวข้อต่อไปนี้

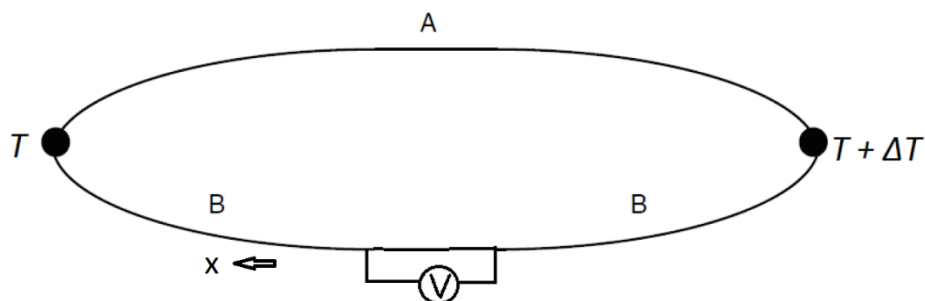
- 2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์และประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2.3 สารเทอร์โมอิเล็กทริกส์เดลาฟอสไฟท์ฐานทองแดงและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 2.4 เครื่องมือและหลักการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

### 2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ถูกค้นพบครั้งแรกในศตวรรษที่ 19 จากนั้นจึงมีการศึกษาเพิ่มเติมรวมถึงการนำปรากฏการณ์นี้ไปประยุกต์ใช้กันอย่างต่อเนื่อง เนื่องจาก ปรากฏการณ์ดังกล่าวไม่ก่อให้เกิดมลพิษในระหว่างกระบวนการทำงาน ทั้งนี้ เพื่อให้ทราบถึงแนวคิด ความเป็นมาและความเข้าใจพื้นฐานในปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ ผู้วิจัยจึงเรียบเรียงหัวข้อตามปรากฏการณ์ที่ถูกค้นพบซึ่งประกอบไปด้วยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์หลัก 2 ปรากฏการณ์ [12-14] ได้แก่ ปรากฏการณ์ซีเบค และปรากฏการณ์เพลทีเยอร์

#### 2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ. 1821 โทมัส โยฮันน์ ซีเบค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ค้นพบว่า ในระบบปิดใดระบบหนึ่งเมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะสองชนิดหลังจากได้รับพลังงานความร้อนจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นภายในระบบจากปรากฏการณ์ดังกล่าวจึงเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)



รูปที่ 2.1 แสดงระบบวงจรอย่างง่ายที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ซีเบคหรือเรียกว่าเทอร์โมคัปเปิล

จากรูปที่ 2.1 เส้นลวดโลหะสองชนิด ได้แก่ ชนิด A และชนิด B ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อสองจุด จุดแรกเป็นจุดที่มีอุณหภูมิต่ำ ( $T$ ) อีกจุดหนึ่งเป็นจุดที่มีอุณหภูมิสูง ( $T + \Delta T$ ) โดยทั้งสองจุดมี

อุณหภูมิต่างกันอยู่  $\Delta T$  เมื่อมีความต่างของอุณหภูมิระหว่างจุดสองจุดเกิดขึ้นจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ ทั้งนี้ เนื่องจากพาหะอิสระ (free carrier) (รายละเอียดจะกล่าวในหัวข้อ 2.2.1) ภายในเส้นลวดโลหะบางชนิดมีทิศทางการแพร่ (diffusion) ไปในทิศทางเดียวกับการถ่ายเทอุณหภูมิ (Temperature Gradient) ตามทิศทาง  $x$  กล่าวคือ บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูงจึงทำให้เกิดการแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่าเพื่อลดพลังงานลงทำให้พาหะอยู่ในสภาวะสมดุล อีกประการหนึ่งคือลวดตัวนำทั้งสองเป็นโลหะต่างชนิดกัน จึงมีค่าสัมประสิทธิ์การเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิหรือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากัน จึงเป็นเหตุให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุดเชื่อมต่อทั้งสองซึ่งเป็นไปตามสมการ

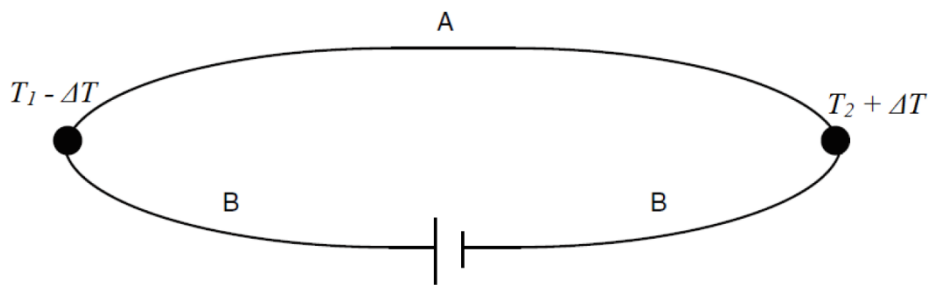
$$S_{AB} = \frac{V_S}{\Delta T} = S_A - S_B \quad (2.1)$$

เมื่อ	$V_S$	คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุด 2 จุด (โวลต์)
	$S_A$	คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะชนิด A (โวลต์ต่อเคลวิน)
	$S_B$	คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะชนิด B (โวลต์ต่อเคลวิน)
	$S_{AB}$	คือ ผลต่างของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะ 2 ชนิด (โวลต์ต่อเคลวิน)
	$\Delta T$	คือ ผลต่างอุณหภูมิระหว่างจุดสองจุด (เคลวิน)

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นได้ทั้งบวกและลบ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นำมาใช้กับระบบ หากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นชนิดสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวก แต่หากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นำมาใช้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) จะให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นลบ (รายละเอียดสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ จะกล่าวในหัวข้อ 2.2.1)

### 2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ในปี ค.ศ. 1834 ยีน ชาร์ลส อะธานเนส เพลทีเยอร์ (Jean Charles Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสค้นพบปรากฏการณ์ย้อนกลับของปรากฏการณ์ซีเบค เรียกว่า ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect) กล่าวคือ เป็นปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนจากพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน โดยปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เกิดจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าตรงให้กับโลหะสองชนิดในระบบปิดใดระบบหนึ่ง ดังรูปที่ 2.2 ทำให้บริเวณรอยต่อของตัวนำมีการคายพลังงานความร้อนหรือดูดพลังงานความร้อน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งอัตราการดูดหรือการคายพลังงานความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นไปตามสมการที่ (2.2)



รูปที่ 2.2 แสดงระบบวงจรรอง่ายที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ [15]

$$\pi_{AB} = \frac{q}{I} \quad (2.2)$$

เมื่อ	$q$	คือ พลังงานความร้อนที่เข้าหรือออกบริเวณรอยต่อ (จูล)
	$\pi_{AB}$	คือ สัมประสิทธิ์ของเพลทีเยอร์ของระบบ (จูลต่อแอมแปร์)
	$I$	คือ กระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบ (แอมแปร์)

จากรูปที่ 2.2 จะสังเกตเห็นได้ว่าพลังงานความร้อนที่เข้ามาจะทำให้อุณหภูมิบริเวณรอยต่อด้านหนึ่งเพิ่มขึ้น  $\Delta T$  ขณะเดียวกันจะมีพลังงานความร้อนออกไปอีกด้านหนึ่งจะทำให้อุณหภูมิด้านนั้นลดลง  $\Delta T$

## 2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์และประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

จากการศึกษาหลักการพื้นฐานปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์อาจสังเกตเห็นได้ว่าปรากฏการณ์ต่างๆ เกิดขึ้นจากการให้พลังงานความร้อนหรือพลังงานไฟฟ้ากับระบบปิดในระบบหนึ่ง จากนั้นจึงได้พลังงานที่ตรงข้ามกันออกมา โดยวัสดุแต่ละชนิดไม่สามารถถ่ายโอนและผันรูปพลังงานทั้งสองชนิดได้เท่ากันเนื่องจากมีสมบัติบางประการแตกต่างกัน ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับสถานะของวัสดุและชนิดของวัสดุ เบื้องต้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพในการผันพลังงานสูงจะถูกสร้างจากสารกึ่งตัวนำที่อยู่ ในสถานะของแข็งเนื่องจากพาหะและการสั่นอันเนื่องมาจากพลังงานที่วัสดุได้รับภายในสารกึ่งตัวนำ เป็นตัวการของการนำความร้อนและการนำไฟฟ้า ด้วยเหตุผลดังกล่าวในหัวข้อนี้ผู้วิจัยจึงกล่าวถึงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในสถานะของแข็งประเภทสารกึ่งตัวนำอันประกอบไปด้วยสภาพนำความร้อนและสภาพนำไฟฟ้ารวมทั้งประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เพื่อให้สอดคล้องกับวัตถุประสงค์ของงานวิจัยและนำไปสู่ความเข้าใจในการปรับปรุงสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น

### 2.2.1 ความหมายและชนิดของสารกึ่งตัวนำ

สารกึ่งตัวนำ (semiconductor) คือ วัสดุใดๆ ที่มีสมบัติการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำไฟฟ้าและฉนวนไฟฟ้าทั้งนี้สมบัติดังกล่าวขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ หากอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้สารกึ่งตัวนำมีสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น (สภาพต้านทานไฟฟ้าต่ำลง) โดยทั่วไปสารกึ่งตัวนำจะมีสภาพต้านทานไฟฟ้าอยู่ในช่วงระหว่าง  $10^{-5}$  โอห์ม-เมตร ถึง  $10^8$  โอห์ม-เมตร สารกึ่งตัวนำนั้นเป็นได้ทั้งธาตุเดี่ยวและ

สารประกอบที่มีโครงสร้างอะตอมยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะโควาเลนต์ ทั้งนี้ สมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำนั้นขึ้นอยู่กับการสั่นของโครงผลึก (lattice vibration) และพาหะ (carrier) ภายในสารกึ่งตัวนำเอง

การสั่นของโครงผลึกของของแข็งเกิดจากการที่ของแข็งได้รับพลังงานในรูปแบบต่างๆ ที่มีค่ามากพอจนเป็นเหตุให้อะตอมภายในของแข็งเกิดการสั่นและส่งผ่านการสั่นไปตามของแข็งในรูปแบบของคลื่น การสั่นนี้มีความซับซ้อนในการพิจารณาเนื่องจากขณะที่อะตอมตัวหนึ่งสั่นอยู่จะได้รับอิทธิพลการสั่นจากอะตอมตัวอื่นๆ มากระทำด้วย จึงทำให้อะตอมแต่ละตัวภายในโครงผลึกอาจสั่นด้วยความถี่ที่เท่ากันหรือแตกต่างกันก็ได้ สำหรับการศึกษาพฤติกรรมการสั่นของอะตอมภายในโครงผลึกผู้วิจัยจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

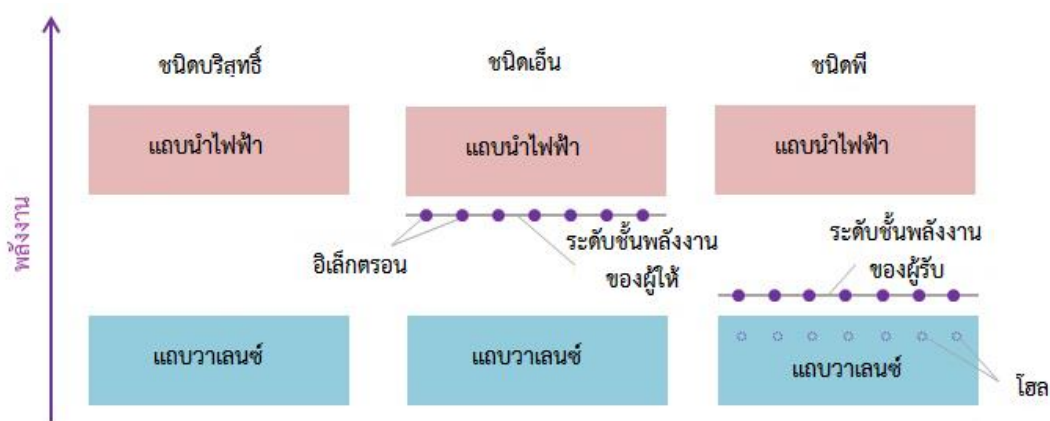
ในส่วนของพาหะภายในสารกึ่งตัวนำมีอยู่ 2 ชนิด ได้แก่ อิเล็กตรอนอิสระ (free electron) และโฮล (hole) ทั้งนี้ เพื่อความเข้าใจการเกิดและพฤติกรรมของพาหะทั้งสอง ผู้วิจัยขออธิบายในลักษณะลำดับเหตุการณ์ดังต่อไปนี้ ถ้าเริ่มต้นสารกึ่งตัวนำอยู่ที่อุณหภูมิศูนย์องศาสัมบูรณ์ (zero absolute temperature) จะมีพฤติกรรมเป็นฉนวนไฟฟ้าหรืออีกนัยยะหนึ่งคือไม่มีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำเนื่องจากแถบชั้นพลังงานวงนอกสุดของอะตอมหรือเรียกว่า แถบวาเลนซ์ (valance band) ที่ยึดเหนี่ยวกันแบบพันธะโควาเลนต์มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอะตอมจะได้รับพลังงานเนื่องจากความร้อนเป็นเหตุให้อิเล็กตรอนบางตัวที่อยู่ในแถบวาเลนซ์หลุดออกมาเป็นอิเล็กตรอนอิสระในชั้นพลังงานแถบนำไฟฟ้า (conduction band) เคลื่อนที่ไปทั่วผลึก ในขณะที่อิเล็กตรอนอิสระหลุดออกจากพันธะโควาเลนต์จะทำให้เกิดช่องว่างในแถบวาเลนซ์ เรียกว่า โฮล โดยโฮลจะแสดงอำนาจทางไฟฟ้าเป็นบวกและคอยดึงอิเล็กตรอนจากพันธะใกล้เคียงมาเติมเต็มช่องว่างนี้จึงทำให้เกิดการเคลื่อนตัวของช่องว่างในพันธะใกล้เคียงต่อไปเรื่อยๆ ดังนั้น โฮลจึงเป็นช่องว่างที่เปรียบเสมือนประจุบวกที่ส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ สำหรับการคำนวณพฤติกรรมใดๆ ของโฮลนั้นจะใช้เงื่อนไขว่าโฮลมีพฤติกรรมเหมือนกับอิเล็กตรอนอิสระทั่วไปแต่มีประจุบวกและมีมวลประสิทธิผล (effective mass) เป็นบวก

การนำไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำอาจมีพาหะทั้งสองชนิดนี้เกิดขึ้นพร้อมๆ กัน เรียกว่าการนำไฟฟ้าแบบสองขั้ว (ambipolar conduction) ทั้งนี้ อิเล็กตรอนอิสระและโฮลที่อยู่ภายในสารกึ่งตัวนำอาจมีจำนวนแตกต่างกัน ทำให้เราสามารถจำแนกสารกึ่งตัวนำเป็น 3 ชนิด ได้แก่

ก) สารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์ (intrinsic semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระเท่ากับจำนวนของโฮล

ข) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระมากกว่าจำนวนของโฮล

ค) สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) เป็นสารกึ่งตัวนำที่มีจำนวนอิเล็กตรอนอิสระน้อยกว่าจำนวนของโฮล



รูปที่ 2.3 แสดงการคงอยู่ของพาหะอิสระในแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพี อาจเรียกว่าสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ (extrinsic semiconductor) ในกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์เมื่ออิเล็กตรอนได้รับพลังงานจนหลุดออกจากพันธะโควาเลนซ์แล้วจะไปอยู่ยังแถบนำ ทั้งนี้ จำนวนโฮลที่เกิดขึ้นจะมีจำนวนเท่ากับจำนวนอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ ณ แถบนำ แต่ถ้าเราเติมสารเจือ (impurity) ลงไปในสารกึ่งตัวนำจะทำให้สารกึ่งตัวนำเป็นสารกึ่งตัวนำที่ไม่บริสุทธิ์ซึ่งสามารถแบ่งชนิดของการเติมสารเจือได้เป็น 2 กรณี ดังรูปที่ 2.3

กรณีที่ 1. เมื่อเราเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวนมากกว่าเข้าไปแทนที่โครงสร้างผลึกเดิมจะทำให้มีอิเล็กตรอนเกินในระบบและอิเล็กตรอนนั้นจะมีผลต่อการนำไฟฟ้า เราเรียกสารเจือชนิดนี้ว่า ผู้ให้ (donor) ซึ่งจะเกิดกับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น

กรณีที่ 2. เมื่อเราเติมสารเจือที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนจำนวนน้อยกว่าเข้าไปแทนที่โครงสร้างผลึกเดิมจะทำให้มีอิเล็กตรอนไม่เพียงพอเป็นเหตุให้ต้องดึงอิเล็กตรอนจากพันธะใกล้เคียงมาเติมเต็มช่องว่างนี้จึงเกิดโฮล เราเรียกสารเจือชนิดนี้ว่า ผู้รับ (acceptor) ซึ่งจะเกิดกับสารกึ่งตัวนำชนิดพี

### 2.2.2 ค่าสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

วัสดุใดๆ ที่อยู่ในสถานะของแข็งจะมีการจัดเรียงตัวของอะตอมในลักษณะชิดกันมากกว่าสสารในสถานะอื่นๆ อีกทั้งยังมีรูปร่างและปริมาตรไม่เปลี่ยนแปลงไปตามภาชนะที่บรรจุ โดยส่วนมากสมบัติสำคัญทางอิเล็กทรอนิกส์เกิดจากวัสดุในรูปสถานะของแข็งที่มีลักษณะโครงผลึก (Crystalline) เมื่อของแข็งได้รับการรบกวนจากพลังงานภายนอกจะทำให้อะตอมของของแข็ง ณ บริเวณที่ได้รับพลังงานเกิดการสั่นและจะส่งผ่านการสั่นต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งพลังงานที่ได้รับมาหมดลง บางครั้งพลังงานที่ของแข็งได้รับอาจมากพอที่จะทำให้อิเล็กตรอนบางตัวหลุดออกจากแถบวาเลนซ์กลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำไฟฟ้าและเมื่อมีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้นย่อมมีโฮลเกิดด้วย โดยพาหะอิสระเหล่านี้มีผลโดยตรงต่อการสั่นของโครงผลึกหรือกล่าวในอีกทางหนึ่งคือมีผลต่อการถ่ายโอนพลังงานนั่นเอง ทั้งนี้ การถ่ายโอนความร้อนภายในตัวกลางที่เป็นตัวนำความร้อนในแนวแกน  $x$  สามารถอธิบายได้ด้วยสมการกฎของฟูเรียร์ (Fourier's law)

$$q_c = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2.3)$$

เมื่อ	$q_c$	คือ พลังงานความร้อน (วัตต์)
	$k$	คือ ค่าสภาพนำความร้อน (วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)
	$A$	คือ พื้นที่หน้าตัดที่อุณหภูมิไหลผ่าน (ตารางเมตร)
	$\frac{dT}{dx}$	คือ อัตราการไหลของอุณหภูมิในแนวแกน $x$ (เคลวินต่อเมตร)



รูปที่ 2.4 แสดงทิศทางการไหลของอุณหภูมิจากด้านที่มีอุณหภูมิสูงไปยังด้านที่มีอุณหภูมิต่ำตามกฎของฟูเรียร์

สมการ (2.3) แสดงให้เห็นว่าการถ่ายโอนความร้อนตามกฎของฟูเรียร์นั้นไม่ขึ้นกับเวลาแต่ขึ้นกับตำแหน่งเพียงอย่างเดียว โดยความร้อนที่กำลังพิจารณาต้องมีทิศทางการไหลตั้งฉากกับพื้นที่ด้วย ทั้งนี้ เครื่องหมายลบแสดงถึงทิศทางการไหลที่ความร้อนจะเคลื่อนตัวจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูง  $T_1$  ไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ  $T_2$  ตัวแปรหนึ่งที่ปรากฏในสมการ (2.3) ที่น่าสนใจ คือ ค่าสภาพนำความร้อนซึ่งเป็นตัวแปรที่บอกถึงพลังงานความร้อนที่ของแข็งได้รับมานั้นจะสามารถเคลื่อนที่ไปได้ไกลมากเพียงใดตั้งนิยาม

$$k \equiv - \frac{q_c}{A(dT/dx)} \quad (2.4)$$

ในลักษณะเดียวกันกับสมการ (2.3) ค่าสภาพนำความร้อนเป็นตัวแปรที่ไม่ขึ้นกับเวลา ทว่าถ้าเราเพิ่มอุณหภูมิให้กับของแข็งที่มีความหนาแน่น  $\rho$  ไปเรื่อยๆ ความร้อนที่ให้กับของแข็งจะเป็นตัวแปรที่ขึ้นกับเวลา  $q_c(x,t)$  เราพบว่าของแข็งแสดงสมบัติเฉพาะตัวบางประการออกมา คือ ความร้อนจำเพาะ (specific heat)  $C$  ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะตัวภายในของแข็งแต่ละชนิด

$$q_c(x,t) = C\rho AT(x,t) \cdot \Delta x \quad (2.5)$$

เพราะฉะนั้น อัตราการเปลี่ยนแปลงพลังงานความร้อนเทียบกับเวลาจะสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\frac{dq_c}{dt} = C\rho \frac{dT}{dt} \cdot \Delta x \quad (2.6)$$

จากกฎการอนุรักษ์พลังงานเราจะได้ว่าผลต่างของพลังงานความร้อนที่ตำแหน่ง  $x$ ,  $q_c(x,t)A$  กับพลังงานความร้อนที่ตำแหน่ง  $x + \Delta x$ ,  $q_c(x + \Delta x, t)A$  เท่ากับอัตราการเปลี่ยนแปลงความร้อนในช่วงเวลา  $t$

$$\frac{dq_c}{dt} = q_c(x,t)A - q_c(x + \Delta x, t)A \quad (2.7)$$

แทนค่าสมการ (2.7) ลงในสมการ (2.6) และจัดรูปสมการ จะได้ว่า

$$C\rho \frac{dT}{dt} = - \frac{q_c(x + \Delta x, t) - q_c(x, t)}{\Delta x}$$

จากนั้นหาขีดจำกัดเมื่อ  $\Delta x \rightarrow 0$  ของสมการที่ได้พร้อมแทนค่าสมการ (2.3) ลงไป จะทำให้เราได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าสภาพนำความร้อนและค่าความร้อนจำเพาะ ดังสมการ

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

เราอาจนิยามความหมายของความร้อนจำเพาะว่าเป็นปริมาณพลังงานความร้อนที่ทำให้วัตถุที่มีมวลหนึ่งหน่วยมีอุณหภูมิสูงขึ้นหนึ่งองศา และเมื่อเราพิจารณาในระบบสามมิติอาจเขียนสมการ (2.8) ใหม่ได้ว่า

$$C(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k(T) \nabla T) \quad (2.9)$$

ด้วยเหตุนี้ หากเราต้องการทราบค่าสภาพนำความร้อนเราจำเป็นต้องทราบเสียก่อนว่าค่าความร้อนจำเพาะมีค่าเท่าใด โดยความร้อนจำเพาะของของแข็งเป็นปริมาณที่ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย อาทิเช่น การสั่นของโครงผลึก ระบบอิเล็กตรอนอิสระในวัสดุ การกระตุ้นอิเล็กตรอนในผลึก การหมุนตัวของไดโพลโมเมนต์ การเปลี่ยนแปลงภายในสารแม่เหล็กบางชนิด และการเปลี่ยนเฟสของผลึก ในงานวิจัยนี้ผู้วิจัยขอกล่าวเฉพาะผลของความร้อนจำเพาะอันเนื่องมาจากการสั่นของโครงผลึกชนิดความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่  $C_V$  ซึ่งมีนิยามโดยทั่วไป คือ

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2.10)$$

จากเหตุผลดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นอาจกล่าวได้ว่าปัจจัยที่มีผลต่อการถ่ายโอนความร้อนมีอยู่ 2 ประการ ได้แก่ การสั่นของโครงผลึก และพาหะอิสระภายในของแข็ง จึงทำให้ค่าสภาพนำความร้อนรวม  $k_{total}$  เขียนเป็นสมการได้ว่า

$$k_{total} = k_{ph} + k_e \quad (2.11)$$

เมื่อ  $k_{ph}$  คือ ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการสั่นของโครงผลึก

$k_e$  คือ ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากพาหะอิสระภายในของแข็ง

ทั้งนี้ เพื่อเรียบเรียงข้อมูลให้เกิดความเข้าใจในทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับค่าสภาพนำความร้อน ผู้วิจัยจึงแยกหัวข้อที่เกี่ยวข้องกับค่าสภาพนำความร้อนดังต่อไปนี้

### 2.2.2.1 การสั่นของโครงผลึก

#### 2.2.2.2 แบบจำลองความร้อนจำเพาะแบบต่างๆ

#### 2.2.2.3 ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการสั่นของโครงผลึก

#### 2.2.2.4 ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากพาหะอิสระภายในของแข็ง

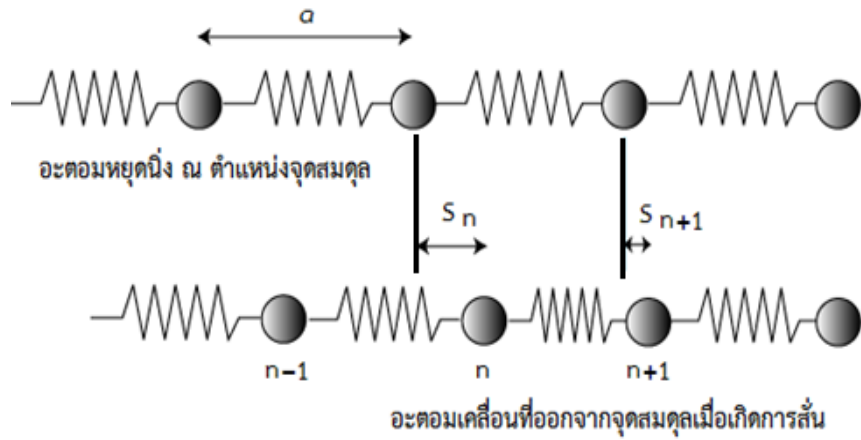
#### 2.2.2.5 ค่าสภาพนำความร้อนในตัวกลางผสม

### 2.2.2.1 การสั่นของโครงผลึก

หากกล่าวถึงการสั่นของอะตอมเราจำเป็นต้องอ้างอิงถึงหลักการพื้นฐาน เรื่อง ตัวแกว่งกวด-ฮาร์มอนิก (harmonic oscillator) เนื่องจากการคงอยู่ของอะตอมในของแข็งจะอาศัยอันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียสจึงทำให้เกิดการยึดเหนี่ยวกัน (cohesion) ของอนุภาคภายในอะตอม การสั่นภายใต้อันตรกิริยานี้จะเป็นการสั่นแบบกลับไปกลับมาซึ่งเปรียบเทียบกับวัตถุที่ติดอยู่กับสปริง นอกจากอันตรกิริยาภายในอะตอมแล้วเมื่อมีการถ่ายเทพลังงานการสั่นไปยังอะตอมที่อยู่ใกล้เคียงเกิดขึ้นจะทำให้เกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้าระหว่างอะตอมในของแข็งขึ้นอีกด้วย กล่าวสรุปได้ว่า อันตรกิริยาทางไฟฟ้ามีทั้งที่เกิดภายในอะตอม (ประจุบวกกับประจุลบ) และอันตรกิริยาระหว่างอะตอม (ประจุบวกกับประจุบวก ประจุบวกกับประจุลบ และประจุลบกับประจุลบ) จึงทำให้เราสามารถแยกอันตรกิริยาได้ 2 ชนิด ได้แก่ อันตรกิริยาแบบดึงดูด และอันตรกิริยาแบบผลึก การพิจารณาพฤติกรรมของการสั่นของโครงผลึกในที่นี้ผู้วิจัยได้นำเสนอแบบจำลองการสั่นของโครงผลึกอย่างง่ายในหนึ่งมิติก่อนจากนั้นจึงขยายความไปสู่ระบบที่ซับซ้อนขึ้น โดยสมมติว่ามีอะตอมจำนวนอนันต์ชนิดเดียวกันแต่ละตัวมีมวล  $m$  เรียงตัวกันเป็นเส้นตรงด้วยระยะห่าง (lattice constant)  $a$  ดังรูปที่ 2.5 กำหนดให้  $S_n$  คือ ระยะทางที่อะตอมตัวที่  $n$  เลื่อนออกจากจุดสมดุล และสั้นไปมาด้วยค่าคงตัวของสปริง  $\beta$  จะทำให้เราได้สมการตั้งต้นดังนี้

$$m\ddot{S}_n = \text{แรงที่อะตอมตัวที่ } n-1 \text{ ดึงไปทางซ้าย} + \text{แรงที่อะตอมตัวที่ } n+1 \text{ ดึงไปทางซ้าย} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} m\ddot{S} &= -\beta(S_n - S_{n-1}) + \beta(S_{n+1} - S_n) \\ &= \beta(S_{n-1} + S_{n+1} - 2S_n) \end{aligned} \quad (2.13)$$



รูปที่ 2.5 แสดงการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมชนิดเดียวเมื่อเกิดการสั่น

ผลเฉลยของสมการ (2.13) ได้แก่

$$S_n = \xi e^{-i(\omega t - Kna)} \quad (2.14)$$

- เมื่อ  $\xi$  คือ แอมพลิจูดของการสั่น (amplitude)  
 $\omega$  คือ ความถี่เชิงมุมของการสั่น (angular frequency)  
 $na$  คือ ระยะจากจุดกำเนิดไปถึงอะตอมตัวที่  $n$   
 $K$  คือ เลขคลื่น (wave number)

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v} \quad (2.15)$$

โดย  $v$  คือ ความถี่ในการสั่นของอะตอม หากเราแทนค่าผลเฉลยจากสมการ (2.14) ลงในสมการ (2.13) จะได้ว่า

$$\begin{aligned} m\omega^2 &= -\beta(e^{-iKa} + e^{iKa} - 2) \\ &= 2\beta(1 - \cos Ka) \\ &= 4\beta \sin^2 \frac{Ka}{2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

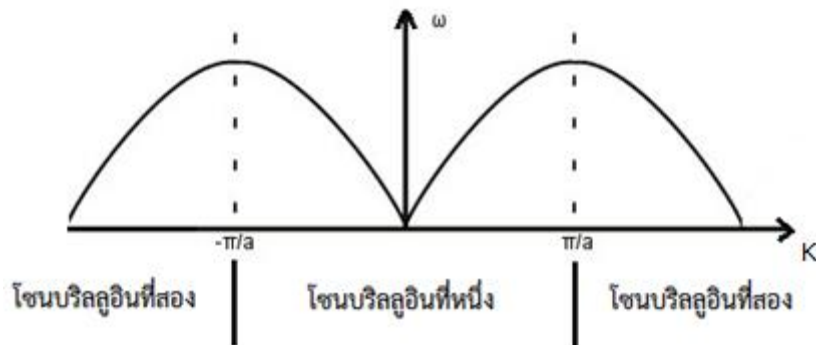
จากสมการ (2.16) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างความถี่เชิงมุมและเลขคลื่น ดังสมการ

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{Ka}{2}, \\ \therefore \omega &= \pm \omega_{\max} \sin \frac{Ka}{2}, \omega_{\max} = \sqrt{\frac{4\beta}{m}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

สมการ (2.17) ค่า  $\omega$  ควรมีค่าเป็นบวกเท่านั้น ซึ่งอาจตีความได้ว่าคลื่นที่เดินทางในผลึกย่อมมีความถี่เชิงมุมสูงสุดค่าหนึ่ง  $\omega_{\max}$  ถ้าความถี่เชิงมุมมากกว่านี้จะไม่สามารถเดินทางในผลึกได้ สำหรับเลขคลื่นที่ให้ค่าความถี่เชิงมุมสูงสุดได้แก่

$$K = \pm \frac{n+1}{a} \pi, \text{ เมื่อ } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.18)$$

เมื่อนำสมการ (2.17) และเงื่อนไขตั้งสมการ (2.18) มาสร้างกราฟจะได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ของความถี่เชิงมุม  $\omega$  และเลขคลื่น  $K$  ในโครงผลึกแบบหนึ่งมิติ

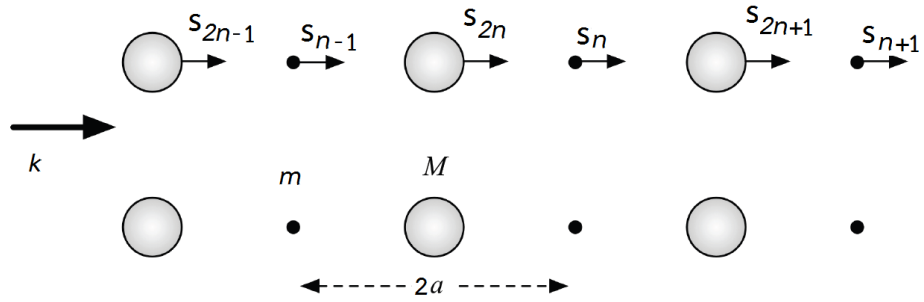
เราพบว่ากราฟที่อยู่นอกขอบเขต  $K = -\pi/a$  และ  $\pi/a$  จะมีลักษณะซ้ำเติมไปเรื่อยๆ ดังนั้น การพิจารณาการสั่นของโครงผลึกเราอาจพิจารณาเฉพาะในช่วง  $-\pi/a \leq K \leq \pi/a$  ก็เพียงพอแล้ว ซึ่งเราจะเรียกช่วงนี้ว่า โซนบริลลูอินที่หนึ่ง (First Brillouin zone) ส่วนในช่วงที่มีค่า  $K$  มากหรือน้อยกว่านี้จะเรียกว่า โซนบริลลูอินที่สอง, โซนบริลลูอินที่สาม, ... ตามลำดับ

หากเราพิจารณาสมการ (2.17) พบว่าความถี่เชิงมุมเป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับเลขคลื่น  $\omega = \omega(K)$  ดังนั้น ถ้าเราหาอัตราการเปลี่ยนแปลงความถี่เชิงมุมเทียบกับเลขคลื่น จะได้

$$v = \frac{d\omega}{dK} \quad (2.19)$$

เราจะเรียกสมการ (2.19) ว่าความเร็วของคลื่นในผลึก โดยทั่วไปแล้วถ้าวัสดุที่พิจารณามักมีเนื้อสารที่ต่อเนื่องกันค่าความเร็วจะมีค่าคงที่ หรืออาจกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าความเร็วของคลื่นที่เดินทางในผลึกมีค่าขึ้นกับความยาวคลื่นตามสมการ (2.15) ถ้าความยาวคลื่นสั้นลงความเร็วจะช้าลง

จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้นเป็นกรณีการสั่นในโครงผลึกหนึ่งมิติที่มีอะตอมชนิดเดียว แต่ถ้าอะตอมมีมากกว่าหนึ่งชนิดจะส่งผลให้การสั่นในโครงผลึกเปลี่ยนไป กล่าวคือ อะตอมแต่ละตัวจะมีการสั่นด้วยความถี่เชิงมุมที่อาจเท่ากันหรือแตกต่างกันเป็นเหตุให้การสั่นอาจไปในทิศทางเดียวกันหรือมีทิศทางตรงข้ามกัน ดังตัวอย่างการจัดเรียงตัวของอะตอมแบบสลับกันของธาตุสองชนิดดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงการเปลี่ยนตำแหน่งของอะตอมสองชนิดเมื่อเกิดการสั่น

ถ้ากำหนดให้  $a$  คือ ระยะห่างจากอะตอมข้างเคียง ดังนั้นระยะห่างจากอะตอมชนิดเดียวกันจึงเท่ากับ  $2a$  ให้อะตอมที่อยู่อันดับที่  $2n$  มีมวล  $M$  และอะตอมที่อยู่อันดับที่  $n$  มีมวล  $m$  โดยที่  $M > m$  และอะตอมที่อยู่ข้างเคียงเท่านั้นที่มีแรงกระทำต่อกันจะทำให้เราได้สมการตั้งต้นดังนี้

$$M\ddot{S}_{2n} = \beta(S_{2n+1} + S_{2n-1} - 2S_{2n}) \quad (2.20ก)$$

$$M\ddot{S}_{2n+1} = \beta(S_{2n+2} + S_{2n} - 2S_{2n+1}) \quad (2.20ข)$$

ผลเฉลยของสมการ (2.20) ได้แก่

$$S_{2n} = \xi e^{-i(\omega t - 2nKa)} \quad (2.21ก)$$

$$S_{2n+1} = \eta e^{-i(\omega t - (2n+1)Ka)} \quad (2.21ข)$$

แทนค่าผลเฉลยลงในสมการ (2.20) จะได้

$$-M\omega^2 \xi = \beta\eta(e^{ika} + e^{-ika}) - 2\beta\xi \quad (2.22ก)$$

$$-m\omega^2 \eta = \beta\xi(e^{iKa} + e^{-iKa}) - 2\beta\eta \quad (2.22ข)$$

จากสมการ (2.22) สมการเหล่านี้จะเป็นจริงได้ก็ต่อเมื่อ  $\xi$  และ  $\eta$  ไม่เป็นศูนย์ เมื่อนำสมการ (2.22) เขียนอยู่ในรูปของเมตริกซ์และใช้สูตรของออยเลอร์ (Euler's formula) จะได้

$$\begin{vmatrix} 2\beta - M\omega^2 & -2\beta \cos Ka \\ -2\beta \cos Ka & 2\beta - m\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (2.23)$$

จากเมตริกซ์นี้ เราสามารถหาค่า  $\omega^2$  จากดีเทอร์มิแนนท์ของเมตริกซ์ได้ดังนี้

$$\omega^2 = \beta \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) \pm \beta \left\{ \left( \frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right)^2 - \frac{4 \sin^2 Ka}{Mm} \right\}^{1/2} \quad (2.24)$$

สมการ (2.24) จะให้ค่าคำตอบความถี่เชิงมุมออกมาสองค่าเสมอซึ่งเป็นผลจากการถอดรากที่สอง หากเราลองแทนค่า  $K = 0$  ลงในสมการ (2.22) และสมการ (2.24) เพื่อดูพฤติกรรมของการสั่นจาก อัตราส่วนแอมพลิจูดของอะตอมมวล  $M$  และอะตอมมวล  $m$  จะได้ว่า

$$\frac{M}{m} = \frac{\xi}{\eta} = 1 \quad (2.25ก)$$

$$-\frac{m}{M} = \frac{\xi}{\eta} \quad (2.25ข)$$

สมการ (2.25ก) สามารถตีความได้ว่าการสั่นแบบนี้เป็นการสั่นไปในทิศทางเดียวกัน เนื่องจาก อัตราส่วนแอมพลิจูดของมวลทั้งสองเท่ากันและมีค่าเป็นบวก ซึ่งเรียกการสั่นแบบนี้ว่า โหมดอะคูสติก (acoustic mode) ในส่วนสมการ (2.25ข) สามารถตีความได้ว่าการสั่นแบบนี้เป็นการสั่นไปในทิศทางตรงข้ามกัน เนื่องจากอัตราส่วนแอมพลิจูดของมวลทั้งสองมีค่าเป็นลบ ซึ่งเรียกการสั่นแบบนี้ว่า โหมดออปติคอล (optical mode) โดยการสั่นแบบนี้อาจเกิดไดโพลโมเมนต์ (dipole moment) ทางไฟฟ้าซึ่งเป็นเหตุให้อะตอมสามารถดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในย่านความถี่แสงได้

### 2.2.2.2 แบบจำลองความร้อนจำเพาะแบบต่างๆ

แบบจำลองที่นำมาอธิบายความร้อนจำเพาะของโครงผลึกมีมากมาย ในที่นี้ผู้วิจัยขอเสนอเพียง 2 แบบจำลองที่สำคัญ ได้แก่ แบบจำลองของไอน์สไตน์ (Einstein's model) และแบบจำลองของเดบาย (Debye's model) ซึ่งทั้งสองแบบจำลองมีรายละเอียดแตกต่างกันออกไปแต่ตั้งอยู่บนพื้นฐานเดียวกัน คือ ความร้อนจำเพาะของโครงผลึกในของแข็งเกิดจากการเพิ่มขึ้นของพลังงานการสั่นของอะตอมที่อยู่ในผลึกนั้น และถ้าอะตอมมีจำนวน  $N$  อะตอม พลังงานการสั่นทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับพลังงานการสั่นของอะตอมจำนวน  $3N$  อะตอมในระบบการสั่นแบบหนึ่งมิติ

#### แบบจำลองของไอน์สไตน์

แบบจำลองนี้เริ่มต้นจากพิจารณาตัวแกว่งกวัดแบบฮาร์มอนิก (harmonic oscillator) แบบกลศาสตร์ควอนตัม โดยมีแนวความคิดว่าตัวแกว่งกวัดทุกตัวสั่นด้วยความถี่ที่เท่ากันและพลังงานของตัวแกว่งกวัดมีค่าไม่ต่อเนื่อง ดังสมการ

$$E = nh\nu \quad , \quad \text{เมื่อ } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.26)$$

เมื่อ  $n$  คือ เลขควอนตัมหลัก (principle quantum number) ซึ่งเป็นค่าที่บ่งบอกสถานะของตัวแกว่งกวัดว่าอยู่ที่ชั้นพลังงานใด การคำนวณค่าเฉลี่ยพลังงานทำได้โดยใช้วิชากลศาสตร์สถิติ ดังต่อไปนี้

$$\langle E \rangle = \frac{\sum E e^{-E/k_B T}}{\sum e^{-E/k_B T}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/k_B T}}$$

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu (e^{-h\nu/k_B T} + 2e^{-2h\nu/k_B T} + \dots)}{(1 + e^{-h\nu/k_B T} + e^{-2h\nu/k_B T} + \dots)}$$

ถ้ากำหนดให้  $x = -h\nu / k_B T$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= h\nu \frac{d}{dx} \ln(1 + e^x + e^{2x} + \dots) \\ &= h\nu \frac{d}{dx} \ln \frac{1}{1 - e^x} = \frac{h\nu}{e^{-x} - 1} \\ \therefore \langle E \rangle &= \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \end{aligned} \quad (2.27)$$

จากกฎการจำแนกพลังงานให้เท่ากัน (equipartition law of energy) ที่กล่าวว่า ในระบบ พิกัดแบบ 1 มิติ ค่าเฉลี่ยพลังงานจลน์และพลังงานศักย์จะมีค่าเท่ากัน คือ  $\frac{1}{2}k_B T$  เพราะฉะนั้น พลังงานรวมเฉลี่ยในระบบซึ่งเป็นผลรวมของพลังงานจลน์เฉลี่ย  $\langle E_k \rangle$  และพลังงานศักย์เฉลี่ย  $\langle E_p \rangle$  จะเป็นไปตามสมการ

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \langle E_k \rangle + \langle E_p \rangle \\ &= \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T \\ \therefore \langle E \rangle &= k_B T \end{aligned} \quad (2.28)$$

ถ้าในผลึกของแข็งมีจำนวนตัวแกว่งกวัด  $N$  ตัว ดังนั้น พลังงานการสั่นทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับพลังงาน การสั่นของตัวแกว่งกวัดจำนวน  $3N$  ตัว ตามสมมติฐานที่กล่าวมาแล้วข้างต้น เพราะฉะนั้น พลังงาน ภายในของผลึกจึงมีค่าเท่ากับ

$$\begin{aligned} U &= 3Nk_B T = 3N \langle E \rangle \\ \therefore U &= 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \end{aligned} \quad (2.29)$$

หากเราพิจารณาความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ของสาร 1 โมล ดังสมการ (2.10) และแทนค่า พลังงานภายในจากสมการ (2.29) ลงไป จะได้

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left( \frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu/k_B T}}{(e^{h\nu/k_B T} - 1)^2} \quad (2.30)$$

เมื่อ  $R$  คือ ค่าคงตัวของแก๊สซึ่งไม่ขึ้นกับชนิดของแก๊ส มีสูตรว่า  $R = N_0 k_B$  เมื่อ  $N_0$  คือ จำนวนโมเลกุลของสารใน 1 โมล หรือเรียกว่า เลขอวอกาโดร (avogadro number) หากเปรียบเทียบเฉพาะตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับพลังงานจากสมการ (2.26) และ (2.28) จะได้ความสัมพันธ์ ดังนี้

$$h\nu = k_B \Theta_E \quad (2.31)$$

กำหนดให้  $\Theta_E$  คือ อุณหภูมิของไอน์สไตน์ (Einstein's temperature) ซึ่งเป็นตัวแปรที่มีมิติเป็นอุณหภูมิและขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุ ทั้งนี้ เนื่องจากวัสดุแต่ละชนิดเมื่อได้รับพลังงานเท่ากันอาจจะสั่นด้วยความถี่  $\nu$  ไม่เท่ากัน จึงส่งผลให้  $\Theta_E$  เป็นสมบัติเฉพาะตัวของวัสดุแต่ละชนิด เมื่อแทนค่าสมการ (2.31) ลงในสมการ (2.30) จะได้

$$C_V = 3R \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \quad (2.32)$$

สังเกตได้ว่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นกับ  $\Theta_E / T$  เท่านั้น อย่างไรก็ตามแบบจำลองของไอน์สไตน์ใช้ทำนายผลการทดลองได้ดีเฉพาะช่วงที่อุณหภูมิของของแข็งสูงกว่าอุณหภูมิของไอน์สไตน์มากๆ  $T \gg \Theta_E$  แต่บริเวณที่อุณหภูมิของของแข็งต่ำกว่าอุณหภูมิของไอน์สไตน์มากๆ  $T \ll \Theta_E$  พบว่าแบบจำลองนี้ยังไม่สามารถทำนายได้ดีเท่าที่ควร

### แบบจำลองของเดอบาย

แบบจำลองของเดอบายเป็นการปรับปรุงแบบจำลองของไอน์สไตน์ โดยการกำหนดว่าตัว กวัดแกว่งแต่ละตัวอาจสั่นด้วยความถี่  $\nu$  ที่ไม่เท่ากัน นั้นหมายถึงความถี่ที่เกิดขึ้นภายในโครงผลึกต้องมีหลายค่าหรือเรียกว่ามีการกระจายความถี่ ทำให้แบบจำลองของเดอบายจำเป็นต้องทราบว่าตัวกวัดแกว่งที่สั่นด้วยความถี่ต่างๆ มีความถี่ละกี่ตัว โดยเดอบายเริ่มพิจารณาจากกรณีที่มีความถี่ของแต่ละความกวัดแกว่งมีค่าไม่สูงนักซึ่งอาจสมมติได้จากแนวคิดที่ว่าผลึกตัวกลางมีเนื้อสารต่อเนื่องกันตลอด ในเบื้องต้นผู้วิจัยขอนำเสนอการพิจารณาความถี่ของคลื่นแบบหนึ่งมิติที่วิ่งภายในแท่งวัสดุมวล  $m$  ความหนาแน่นของมวลเชิงพื้นที่  $\rho$  พื้นที่หน้าตัด  $A$  ก่อน โดยกำหนดให้ความยาวอยู่ตามแนวแกน  $x$  จะทำให้เราสามารถเขียนสมการตั้งต้นเพื่อศึกษาผลของแรงที่ทำให้จุด  $x$  เปลี่ยนตำแหน่งไปเป็นระยะทาง  $S$  ได้ดังต่อไปนี้

$$\rho A dx \frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \frac{\partial F}{\partial x} dx \quad (2.33)$$

แรง  $F$  จากสมการ (2.33) เป็นฟังก์ชันที่ขึ้นอยู่กับตำแหน่ง  $F = F(x)$  เนื่องจากแรงอันเป็นสาเหตุของการเคลื่อนที่ของคลื่นภายในตัวกลางจะมีค่าลดลงเรื่อยๆ เพราะมีมวลต้านการส่งผ่านแรงอยู่

ตลอดเวลา ถ้ากำหนดให้  $Y$  คือ มอดูลัสของยัง (Young's modulus) ซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างความเค้น (stress) และความเครียด (strain) ดังสมการ

$$Y = \frac{F/A}{\frac{\partial S}{\partial x} dx} = \frac{F}{A \frac{\partial S}{\partial x}}$$

$$\therefore F = YA \frac{\partial S}{\partial x} \quad (2.34)$$

จากสมการที่ (2.33) และ (2.34) เราจะได้สมการการเคลื่อนที่ของคลื่นในวัสดุ ดังนี้

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = \frac{Y}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2.35)$$

ผลเฉลยสมการ (2.35) จะได้ว่า

$$S_+ = \xi e^{-i\omega\left(t-\frac{x}{v}\right)}, \quad v^2 = \frac{Y}{\rho} \quad (2.36)$$

สมการ (2.36) แสดงการเคลื่อนที่ของคลื่นไปในทิศทาง  $+x$  ด้วยความเร็ว  $v = \sqrt{Y/\rho}$  ในขณะเดียวกันคลื่นที่เคลื่อนที่ไปในทิศทาง  $-x$  คือ

$$S_- = \eta e^{-i\omega\left(t+\frac{x}{v}\right)} \quad (2.37)$$

ดังนั้น ถ้าเราพิจารณาการเคลื่อนที่ของคลื่นทั้งในทิศทางบวกและลบ จะทำให้เขียนสมการรวมการเคลื่อนที่ของคลื่นได้ว่า

$$S = \xi e^{-i(\omega t - Kx)} + \eta e^{-i(\omega t + Kx)}, \quad K = \frac{\omega}{v} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.38)$$

เมื่อ  $\lambda$  คือ ความยาวคลื่น จากนั้นหากเราพิจารณาให้แท่งวัสดุนี้มีความยาวจำกัด  $l$  และปลายทั้งสองถูกตรึงให้คงที่ จะทำให้เราได้เงื่อนไขขอบเขต (boundary condition) ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ที่ } x=0 &\rightarrow S=0, \\ x=l &\rightarrow S=0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

แทนค่าเงื่อนไขขอบเขตลงในสมการ (2.38) และกำหนดให้  $A = 2i\xi$  จะทำให้เขียนสมการ (2.38) ใหม่ได้ว่า

$$S(x, t) = A \sin \frac{n\pi}{l} x \cos \frac{n\pi v}{l} t, \quad (2.40)$$

เทอมท้ายสุดแสดงฟังก์ชันที่ขึ้นกับเวลา  $\cos \frac{n\pi v}{l} t$  ซึ่งเราสามารถหาคาบของการสั่น  $T_n$  ได้คือ

$$\begin{aligned} \frac{n\pi v}{l} T_n &= 2\pi \\ \therefore T_n &= \frac{2l}{nv} \end{aligned} \quad (2.41)$$

จะทำให้ได้ค่าความถี่  $\nu_n$

$$\nu_n = \frac{1}{T_n} = \frac{2\nu}{2l} \quad (2.42)$$

จะสังเกตได้ว่าความถี่ที่ได้นี้เป็นความถี่ที่ไม่ต่อเนื่อง เมื่อ  $n = 1, 2, 3, \dots$  และความถี่ที่เกิดขึ้นในวัสดุขึ้นกับความเร็วของคลื่นและความยาวของวัสดุ ต่อไปผู้วิจัยขอเสนอวิธีการพิจารณากรณีของแข็งรูปทรงสามมิติ ซึ่งเราสามารถเขียนสมการ (2.35) ในกรณีสามมิติได้ว่า

$$\frac{\partial^2 S}{\partial t^2} = v^2 \left( \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 S}{\partial z^2} \right) \quad (2.43)$$

ถ้ากำหนดให้วัสดุนี้มีรูปทรงเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัสยาวด้านละ  $l$  และถูกตรึงอยู่กับที่ ผลเฉลยของสมการ (2.43) เขียนได้ว่า

$$S(x, y, z, t) = A \sin \frac{n_x \pi x}{l} \sin \frac{n_y \pi y}{l} \sin \frac{n_z \pi z}{l} \cos 2\pi \nu t, \quad (2.44)$$

เมื่อ  $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

เมื่อแทนค่าสมการ (2.44) ลงในสมการ (2.43) จะทำให้เราได้ความสัมพันธ์

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{4l^2}{v^2} \nu^2 \quad (2.45)$$

หากลองนำสมการ (2.45) ไปสร้างกราฟระกวางค่า  $n_x, n_y, n_z$  และค่าความถี่จะทำให้ได้รูปทรงกลมที่มีรัศมีเท่ากับ  $\frac{2l}{v} \nu$  จากนั้นพิจารณาเฉพาะค่า  $n_x, n_y, n_z$  ที่เป็นจำนวนเต็มบวก พบว่า ค่าจะไป

รวมตัวอยู่ที่บริเวณ  $1/8$  ของปริมาตรของเปลือกทรงกลม เพราะฉะนั้น ความหนาแน่นของความถี่  $Z(\nu)$  ดังสมการ

$$Z(\nu) = \frac{dN_\nu}{d\nu} \rightarrow dN_\nu = Z(\nu) d\nu \quad (2.46)$$

เมื่อ  $N_\nu$  คือ จำนวนตัวแกว่งกวัดทั้งหมดที่สั้นด้วยความถี่  $\nu$  ซึ่งหาได้จาก

$$dN_\nu = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \left( \frac{2l}{\nu} \nu \right)^2 \left( \frac{2l}{\nu} d\nu \right) \quad (2.47)$$

เมื่อแทนค่าสมการ (2.47) ลงในสมการ (2.46) จะทำให้ได้ความหนาแน่นของความถี่ ดังนี้

$$Z(\nu) d\nu = \frac{4\pi V}{\nu^3} \nu^2 d\nu \quad (2.48)$$

โดยที่  $l^3 = V =$  ปริมาตร สมการ (2.48) ทำให้ทราบว่าจำนวนของการสั่นในวัสดุแบบสามมิตินั้น ขึ้นกับค่าความถี่ยกกำลังสอง จากสมมติฐานที่กล่าวไว้ว่า ถ้าอะตอมมีจำนวน  $N$  อะตอม พลังงานการสั่นทั้งหมดจะมีค่าเท่ากับพลังงานการสั่นของอะตอมจำนวน  $3N$  อะตอมในระบบการสั่นแบบหนึ่งมิติ ดังนี้

$$3N = \int_0^{\nu_D} Z(\nu) d\nu \quad (2.49)$$

$$3N = \int_0^{\nu_D} Z(\nu) d\nu = \frac{4\pi V}{\nu^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 d\nu$$

$$3N = \frac{4\pi V}{\nu^3} \frac{\nu_D^3}{3}$$

$$\therefore \nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \nu^3 \quad (2.50)$$

หรือ

$$Z(\nu) d\nu = \frac{\nu^2}{\nu_D^3} \quad (2.51)$$

เมื่อ  $\nu_D$  คือ ความถี่ของเดอบาย (Debye's frequency) ซึ่งเป็นค่าความถี่สูงสุดที่วัสดุจะมีได้ จากนั้นเราจะหาค่าพลังงานภายในของวัสดุเพื่อนำไปสู่การหาค่าความร้อนจำเพาะของวัสดุและนำค่าที่ได้

เปรียบเทียบกับแบบจำลองของไอน์สไตน์ พลังงานภายในรวมทั้งหมดของทุกความถี่ที่อยู่ในผลึกจากสมการ (2.29) จะเขียนใหม่ได้ว่า

$$U = \int_0^{\nu_D} Z(\nu) \langle E \rangle d\nu \quad (2.52)$$

$$U = \int_0^{\nu_D} \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu$$

$$U = 9N \left( \frac{k_B T}{h\nu_D} \right)^3 k_B T \int_0^{x_m} \frac{x_\nu^3}{e^{x_\nu} - 1} dx_\nu \quad (2.53)$$

นิยามให้  $x_\nu \equiv \frac{h\nu}{k_B T}$  เป็นตัวแปรที่ขึ้นกับความถี่ และ  $x_m \equiv \frac{h\nu_D}{k_B T}$  เป็นตัวแปรที่ขึ้นกับความถี่ของเดอบาย ในทำนองเดียวกันกับการนิยามอุณหภูมิของไอน์สไตน์ เราจะได้ความสัมพันธ์ค่าพลังงานกับอุณหภูมิของเดอบาย  $\Theta_D$  ดังนี้

$$h\nu_D = k_B \Theta_D \quad (2.54)$$

เมื่อแทนค่าสมการ (2.54) ลงในสมการ (2.53) จะได้ค่าพลังงานภายในต่อ 1 โมล

$$U = 9N_0 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 k_B T \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x_\nu^3}{e^{x_\nu} - 1} dx_\nu \quad (2.55)$$

ค่าความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่จากสมการ (2.10) จะได้ว่า

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3N_0 k_B T \cdot 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x_\nu^4 e^{x_\nu}}{(e^{x_\nu} - 1)^2} dx_\nu \quad (2.56)$$

หรือ

$$C_V = 3R \cdot F_D \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \quad (2.57)$$

เมื่อ  $F_D(T/\Theta_D)$  เรียกว่า ฟังก์ชันเดอบาย ซึ่งมีนิยามดังนี้

$$F_D \left( \frac{T}{\Theta_D} \right) \equiv 3 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x_\nu^4 e^{x_\nu}}{(e^{x_\nu} - 1)^2} dx_\nu \quad (2.58)$$

จากสมการ (2.56) แสดงให้เห็นว่าความร้อนจำเพาะตามแบบจำลองของเดอบายมีค่าแปรผันตรงกับค่ากำลังสามของอุณหภูมิ  $T^3$  ซึ่งใกล้เคียงกับผลการทดลองมากกว่าแบบจำลองของไอน์สไตน์ ด้วยเหตุนี้ ผลการวิจัยส่วนใหญ่จึงนิยมอ้างอิงผลการทดลองค่าความร้อนจำเพาะโดยใช้แบบจำลองของเดอบาย แต่ถึงอย่างไรก็ตามยังมีบางการทดลองที่ทำนายด้วยแบบจำลองของไอน์สไตน์ได้แม่นยำ

### 2.2.2.3 ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการสั่นของโครงผลึก

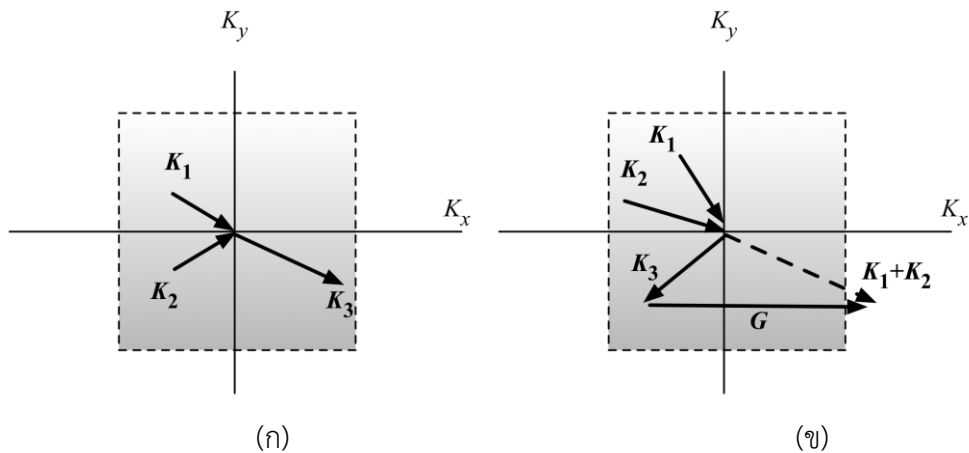
จากข้อมูลค่าความร้อนจำเพาะดังหัวข้อที่ผ่านมา ผู้วิจัยขอแนะนำแบบจำลองของเดอบายมาขยายความต่อเพื่อหาค่าสภาพนำความร้อนต่อไป สมการฟูเรียร์ (2.3) อาจตีความได้ว่าการไหลของความร้อนนั้นเกิดขึ้นในลักษณะคล้ายกับการแพร่แบบสุ่มโดยเปรียบเทียบกับกฎการแพร่ข้อที่หนึ่งของฟิก (Fick's first law) นั้นหมายความว่า การเคลื่อนตัวของโฟนอนแต่ละความถี่จะเกิดการชนกันและการชนกันนี้มีผลโดยตรงกับค่าสภาพนำความร้อนซึ่งคล้ายกับสภาพการนำความร้อนของแก๊ส ดังสมการ

$$k = \frac{1}{3} \eta \langle v \rangle l \quad (2.59)$$

เมื่อ	$v$	คือ	ความเร็วเฉลี่ยของโฟนอน
	$l$	คือ	ระยะปลอดการชนเฉลี่ยของโฟนอน (phonon mean free path)
	$\eta$	คือ	จำนวนโมเลกุลที่เกิดการชน
	$\langle v \rangle$	คือ	ความเร็วเฉลี่ยในการชน

เมื่อโฟนอนชนกันก็จะเกิดการกระเจิงขึ้น โดยการกระเจิงนี้เกิดขึ้นจากสองกระบวนการ ได้แก่ การกระเจิงเนื่องจากผลทางโครงสร้าง และการกระเจิงเนื่องจากโฟนอนตัวอื่น ถ้าการกระเจิงเนื่องจากการชนกันไม่ทำให้เกิดการย้อนกลับของอนุภาคโฟนอน จะเรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการชนกันของโฟนอนแบบปกติ (normal processes) หรือ N processes ดังรูปที่ 2.8 ก แต่ถ้าการกระเจิงเนื่องจากการชนกันของโฟนอนทำให้เกิดการย้อนกลับของอนุภาคโฟนอนจนเป็นสาเหตุให้เกิดสภาพต้านทานความร้อน จะเรียกกระบวนการนี้ว่ากระบวนการชนกันของโฟนอนแบบอุมคลับ (umklapp processes) หรือ U processes ดังรูปที่ 2.8 ข

สี่เหลี่ยมสองมิติในรูปที่ 2.8 แสดงถึงโซนบริลลูอินที่หนึ่งในปริภูมิโฟนอนที่มีเลขคลื่น  $K$  หรือกล่าวอีกนัยว่าเป็นบริเวณนี้จะประกอบไปด้วยค่าที่เป็นไปได้ทั้งหมดของเวกเตอร์คลื่นของโฟนอน เวกเตอร์  $K$  หัวลูกศรที่กึ่งกลางของโซนแสดงถึงโฟนอนที่ถูกดูดกลืนในระหว่างกระบวนการชน และเวกเตอร์ที่มีหัวลูกศรหนีจากจุดกึ่งกลางของโซนแสดงถึงโฟนอนที่ถูกปล่อยออกมาในระหว่างการชนใน ดังแสดงในรูป 2.8 ก ส่วนรูป 2.8 ข จะเห็นได้ว่าในกระบวนการอุมคลับทิศทางโฟนอนขององค์ประกอบในแนวแกน  $x$  นั้นจะถูกทำให้กลับทิศทางโดยเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ  $G$  ซึ่งมีความยาวเท่ากับ  $2\pi/a_1$  เมื่อ  $a_1$  คือ ค่าคงตัวแลตทิซของผลึก อย่างไรก็ตามกระบวนการทุกกระบวนการต้องเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน  $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$



รูปที่ 2.8 แสดงกระบวนการชนกันของโฟนอนแบบ (ก) ปกติ  $K_1 + K_2 = K_3$  และ (ข) ออุมคลับ  $K_1 + K_2 = K_3 + G$  [15]

จากรูปที่ 2.8 ข นั้นได้บ่งบอกว่าในระหว่างกระบวนการเกิดอันตรกิริยาของคลื่นในผลึกนั้นการเปลี่ยนแปลงของเวกเตอร์คลื่นรวมไม่จำเป็นต้องมีค่าเท่ากับศูนย์แต่อาจจะมีค่าเท่ากับเวกเตอร์แลตทิซส่วนกลับ  $G$  กระบวนการดังกล่าวนี้จะเกิดขึ้นได้บ่อยครั้งในโครงผลึกแบบพีริออดิกโดยเฉพาะอย่างยิ่งกับโฟนอน กล่าวคือ เลขคลื่นจะต้องอยู่เพียงแคภายในโซนบริลลูอินที่หนึ่งเท่านั้น ดังนั้นเวกเตอร์คลื่น  $K$  ใดๆ ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการชนแล้วมีค่าเกินจากโซนที่หนึ่งจำเป็นที่จะต้องถูกทำให้กลับไปอยู่ภายในโซนที่หนึ่งด้วยเวกเตอร์ที่เพิ่มเข้ามา คือ  $G$  ดังนั้น การชนกันของสองโฟนอนที่มีค่า  $K_x$  เป็นลบทั้งคู่เมื่อเกิดการชนกันโดยกระบวนการอูมคลับ ( $G \neq 0$ ) แล้วจะทำให้สามารถสร้างโฟนอนที่มีค่า  $K_x$  เป็นบวกได้ ทั้งนี้ ด้วยกระบวนการของอูมคลับ คลีเมนส์ (Klemens) [16] ทำการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนที่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ  $k_U$  ในกรณีทั่วไปที่สุดทำจากธาตุต่างชนิดกันและมีความหนาแน่นและจุดหลอมเหลวต่างกันโดยยึดอุณหภูมิเดอบายเป็นเงื่อนไขในการพิจารณา ได้ตั้งสมการ

$$k_U = \delta T_m^{3/2} M^{-7/6} \rho^{2/3} T^{-1} \quad (2.60)$$

เมื่อ	$\delta$	คือ	ค่าคงที่ที่ได้จากการทดลอง
	$T_m$	คือ	อุณหภูมิ ณ จุดหลอมเหลวของวัสดุ
	$\rho$	คือ	ความหนาแน่นของวัสดุ
	$M$	คือ	ค่ามวลอะตอมเฉลี่ยของวัสดุ

#### 2.2.2.4 ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากพาหะอิสระภายในของแข็ง

ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากพาหะอิสระภายในของแข็งได้จากการพิจารณาการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนด้วยทฤษฎีกลศาสตร์ควอนตัม โดยที่อิเล็กตรอนถูกกักขังในบ่อศักย์แบบสูงอนันต์และพลังงานศักย์ภายในบ่อศักย์มีค่าเป็นศูนย์ จากนั้นใช้ฟังก์ชันการกระจายตัวแบบเฟอร์มิ-ดิแรก (Fermi-Dirac distribution function) ประยุกต์เข้ากับสมการขนส่งของโบลทซ์มานน์ (Boltzmann transportation equation) สุดท้ายจะได้ความสัมพันธ์ของค่าสภาพนำความร้อนที่

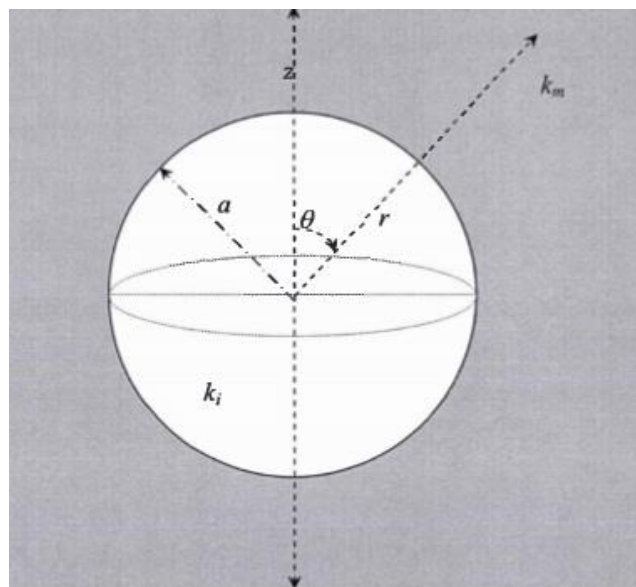
เป็นผลมาจากการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนของตัวกลางบริสุทธิ์จะเป็นไปตามกฎของไวด์มานน์-ฟรานซ์ (Wiedemann-Franz's law) [17]

$$k_e = L\sigma T \quad (2.61)$$

เมื่อ  $\sigma$  คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า หน่วย ซีเมนส์ต่อเมตร  
 $T$  คือ ค่าอุณหภูมิสมบูรณ์ หน่วย เคลวิน  
 $L$  คือ ค่าคงที่ของโรเลนซ์ (Lorenz factor) มีค่าเท่ากับ  $2.43 \times 10^{-8}$  หน่วย  
 วัตต์-โอห์มต่อเคลวิน<sup>2</sup>

#### 2.2.2.5 ค่าสภาพนำความร้อนในตัวกลางผสม

ค่าสภาพนำความร้อนตามหัวข้อที่กล่าวมาแล้วเป็นกรณีที่วัตถุเป็นแบบเนื้อเดียวกัน (homogenous media) แต่ถ้าวัตถุเป็นการผสมกันระหว่างสารหลายชนิดหรือเรียกว่า วัตถุผสม (heterogeneous media) ที่มีค่าสภาพนำความร้อนแตกต่างกันก็จะส่งผลให้ค่าสภาพนำความร้อนของวัตถุนั้นๆ เปลี่ยนไป โดยผู้ที่เริ่มทำการศึกษารื่องนี้อย่างจริงจัง คือ เจมส์ คลาร์ก แมกซ์เวลล์ (Jame Clark Maxwell) [18-20] ซึ่งเริ่มพิจารณาจากทรงกลมตัวนำที่มีค่าสภาพนำความร้อน  $k_i$  ที่มีรัศมี  $a$  ซึ่งอยู่ภายในตัวนำความร้อนที่มีสภาพนำความร้อน  $k_m$  อย่างเป็นระเบียบ โดยทั้งตัวนำทรงกลมและตัวนำความร้อนมีจุดกำเนิดเดียวกัน จากนั้นกำหนดให้พิจารณาอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงในแนวแกน  $z$  อย่างคงที่ ( $\partial T / \partial z =$  ค่าคงที่) ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงรายละเอียดทรงกลมตัวนำของแมกซ์เวลล์ [20]

กำหนดให้  $T_i$  เป็นอุณหภูมิใดๆ ที่อยู่ภายในทรงกลมตัวนำ และ  $T_m$  เป็นอุณหภูมิใดๆ ที่อยู่ภายนอกทรงกลมตัวนำ ถ้าเราพิจารณาเงื่อนไขขอบเขต ณ บริเวณต่างๆ พบว่า เราจะได้เงื่อนไขในการพิจารณา 5 ข้อ ดังต่อไปนี้

1. ณ บริเวณขอบของทรงกลมตัวนำ กล่าวคือ  $r = a$  จะพบว่าตำแหน่งนี้จะมีการถ่ายโอนความร้อนต่อหน่วยพื้นที่ตั้งสมการ (2.3) อย่างต่อเนื่อง ดังสมการ

$$k_i \frac{\partial T_i}{\partial r} = k_m \frac{\partial T_m}{\partial r} \quad (2.62)$$

2. จากกฎของเวกเตอร์แคลคูลัสตั้งสมการ  $\oint \nabla T \cdot d\mathbf{r} = 0$  ณ ตำแหน่ง  $r = a$  จะได้ว่า

$$\frac{\partial T_i}{\partial \theta} = \frac{\partial T_m}{\partial \theta} \quad (2.63)$$

3. เราตั้งเงื่อนไขที่ 3 ว่าอุณหภูมิต้องไม่เข้าสู่อนันต์ หรือ  $T_i(r=0) \neq \infty$  จากนั้นหาผลเฉลยจากลาปลาเซียนของอุณหภูมิจะได้ว่า

$$T = A + \frac{B}{r} + Cr \cos \theta + \frac{D}{r^2} \cos \theta \quad (2.64)$$

4. ณ ตำแหน่งไกลมากๆ จากขอบทรงกลมตัวนำ  $r \gg a$  อุณหภูมิจะมีค่าเป็นไปตามเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงตามแนวแกน  $z$  คือ

$$T_m = bz = br \cos \theta \quad (2.65)$$

เมื่อ  $b$  คือ ค่าคงที่ที่ได้จากอนุพันธ์ของอุณหภูมิเทียบกับตำแหน่ง  $z$ ,  $\partial T / \partial z = b$  จากสมการ (2.64) ถ้ารัศมี  $r$  มีค่ามากๆ แล้วจะทำให้พจน์ที่หารด้วยรัศมี  $r$  มีค่าน้อยจนสามารถละทิ้งได้ ดังสมการ

$$T_m \approx A_m + C_m r \cos \theta \quad (2.66)$$

5. ณ ตำแหน่งภายในทรงกลมตัวนำ ถ้า  $r \ll a$  จะทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นเข้าสู่อนันต์ซึ่งขัดกับเงื่อนไขที่ 3 ที่เราตั้งเอาไว้ตามสมการ (2.64) วิธีการเดียวที่สามารถทำได้ คือ คิดว่าพจน์ที่มีรัศมี  $r$  เข้ามาเกี่ยวข้องนั้นมีผลต่อสมการน้อยมากจนสามารถละทิ้งได้ จึงทำให้อุณหภูมิภายในทรงกลมตัวนำเป็นไปตามสมการ

$$T_i = A_i + C_i r \cos \theta \quad (2.67)$$

หากนำสมการ (2.65) และ (2.66) มาเปรียบเทียบกับกันจะทำให้ได้ว่า  $A_m = 0$  และ  $C_m = b$  ดังนั้นสมการ (2.64) อุณหภูมิของตัวนำภายนอกจะสามารถเขียนได้ว่า

$$T_m = \frac{B_m}{r} + br \cos \theta + \frac{D_m}{r^2} \cos \theta \quad (2.68)$$

เมื่อทำการหาอนุพันธ์เทียบกับรัศมี  $r$  ของสมการ (2.67) และ (2.68) เพื่อหาอัตราการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของตัวนำภายนอกและทรงกลมตัวนำ ณ ตำแหน่งต่างๆ ที่มีระยะ  $r$  ไม่เท่ากัน เพื่อนำไปพิจารณาตามเงื่อนไขที่ 1 จะได้ว่า

$$\frac{\partial T_i}{\partial r} = C_i \cos \theta \quad (2.69)$$

และ

$$\frac{\partial T_m}{\partial r} = \frac{-B_m}{r^2} + b \cos \theta - \frac{2D_m}{r^3} \cos \theta \quad (2.70)$$

จากเงื่อนไขที่ 1 ตามสมการ (2.62) ณ บริเวณ  $r = a$  สามารถเขียนสมการ (2.69) และ (2.70) ได้ดังต่อไปนี้

$$\frac{-B_m}{a^2} + b \cos \theta - \frac{2D_m}{a^3} \cos \theta = \frac{k_i}{k_m} C_i \cos \theta \quad (2.71)$$

สมการ (2.71) จะเป็นจริงในทุกมุม  $\theta$  ได้ ก็ต่อเมื่อ  $B_m$  มีค่าเป็นศูนย์ จากนั้นทำในลักษณะเดียวกันคือ นำสมการ (2.67) และ (2.68) มาหาอนุพันธ์เทียบกับมุม  $\theta$  เพื่อพิจารณาในเงื่อนไขที่ 2 จะได้ว่า

$$-ba \sin \theta - \frac{D_m}{a^2} \sin \theta = -C_i a \sin \theta \quad (2.72)$$

ทำการหารสมการ (2.71) ด้วยค่า  $\cos \theta$  และ หารสมการ (2.72) ด้วยค่า  $-\sin \theta$  พร้อมทั้งแก้สมการทั้งสองเพื่อหาค่าคงที่  $C_i$  และ  $D_m$  ซึ่งได้ค่าดังต่อไปนี้

$$C_i = b \frac{3k_m}{k_i + k_m} \quad (2.73)$$

และ

$$D_m = -ba^3 \frac{k_i - k_m}{k_i + 2k_m} \quad (2.74)$$

แทนค่าสมการ (2.73) และ (2.74) ลงในสมการ (2.67) และ (2.68) จะทำให้ได้ค่าอุณหภูมิทั้งภายในและภายนอกทรงกลมตัวนำดังสมการ

$$T_i = A_i + b \frac{3k_m}{k_i + k_m} r \cos \theta \quad (2.75)$$

และ

$$T_m = br \cos \theta - ba^3 \frac{k_i - k_m}{k_i + 2k_m} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.76)$$

จากนั้น แมกซ์เวลล์ได้เปลี่ยนสถานการณ์ที่ใช้พิจารณาเล็กน้อยแต่ยังคงใช้หลักการเดิม คือ พิจารณาทรงกลมตัวนำขนาดเล็กรัศมี  $R_2$  มีค่าสภาพนำไฟฟ้า  $k_2$  จำนวน  $n$  ก้อน ถูกบรรจุอยู่ภายในทรงกลมตัวนำขนาดใหญ่รัศมี  $R_1$  ที่มีสภาพนำไฟฟ้า  $k_1$  และกำหนดให้ทรงกลมขนาดเล็กไม่มีอิทธิพลต่อทรงกลมขนาดเล็กอื่นๆ ถ้าให้  $v_2$  คือ อัตราส่วนปริมาตรของทรงกลมขนาดเล็กต่อปริมาตรของทรงกลมขนาดใหญ่ดังสมการ

$$v_2 = n \frac{R_2^3}{R_1^3} \quad (2.77)$$

จะทำให้สมการ (2.76) สามารถเขียนใหม่ได้ว่า

$$T_m = br \cos \theta - bv_2 R_1^3 \frac{k_2 - k_1}{k_2 + 2k_1} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.78)$$

ถ้าพิจารณาส่วนที่เหลือและสมมติว่าทรงกลมขนาดใหญ่มีอยู่เยอะมากจนอัตราส่วนปริมาตร  $v_2 \rightarrow 0$  และกำหนดให้ค่าสภาพนำความร้อนทั้งหมดมีค่าเป็นค่าสภาพนำความร้อนยังผล (effective thermal conductivity)  $k_e$

$$T_m = br \cos \theta - b(1 - v_2) R_1^3 \frac{k_2 - k_1}{k_2 + 2k_1} \frac{\cos \theta}{r^2}$$

$$T_m = br \cos \theta - bR_1^3 \frac{k_e - k_1}{k_e + 2k_1} \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (2.79)$$

เมื่อเปรียบเทียบสมการ (2.78) และสมการ (2.79) จะได้ว่า

$$\frac{k_e - k_1}{k_e + 2k_1} = v_2 \frac{k_2 - k_1}{k_2 + 2k_1} \quad (2.80)$$

ทำการแก้สมการและจัดเรียงสมการใหม่สำหรับวัตถุประสงค์หมายเลข 1 (มีน้อย) ผสมกับวัตถุประสงค์หมายเลข 2 (มีมาก) ได้ออกมา 2 สมการ ได้แก่

$$k_e = k_1 \frac{2k_1 + k_2 - 2(k_1 - k_2)v_2}{2k_1 + k_2 + (k_1 - k_2)v_2} \quad (2.81)$$

และ

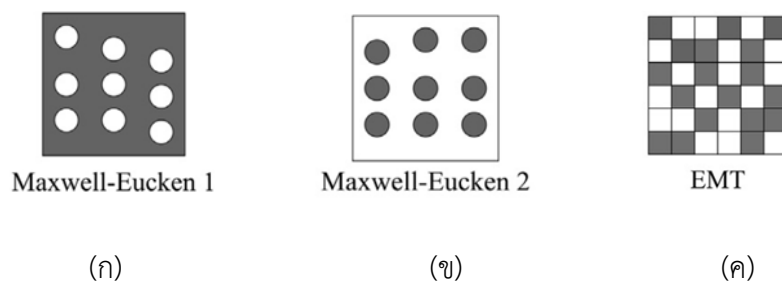
$$k_e = k_2 \frac{2k_2 + k_1 - 2(k_2 - k_1)(1 - v_2)}{2k_2 + k_1 + (k_2 - k_1)(1 - v_2)} \quad (2.82)$$

เราจะเรียกสมการ (2.81) และ (2.82) ว่า สมการแมกซ์เวลล์-อูเคน 1 และ 2 (Maxwell-Eucken 1,2) ตามลำดับ จากนั้นเลฟ ลาวีโดวิช ลานเดา (Lev Davidovich Landau) [21] ได้นำเสนอแนวคิดการทำนายค่าสภาพนำไฟฟ้าของอัลลอยผสมในกรณีที่มีการแทรกตัวของวัสดุอื่นอย่างไม่เป็นระเบียบ ซึ่งแนวคิดนี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้ได้ดีกับค่าสภาพนำไฟฟ้า ซึ่งเราเรียกแบบจำลองนี้ว่าแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล (effective medium theory model) ซึ่งแท้จริงแล้วมีหลายแบบจำลอง แต่แบบจำลองของลานเดาให้ค่าใกล้เคียงกับผลการทดลองที่ผ่านมามากที่สุด โดยสมการของลานเดา คือ

$$\sum_i v_i \frac{k_i - k_e}{k_i + 2k_e} = 0 \quad (2.83)$$

ตัวห้อย  $i$  หมายถึงจำนวนวัสดุที่ผสมอยู่ในตัวกลาง ในกรณีที่ตัวกลางมี 2 ชนิด เมื่อแก้สมการของลานเดาจะได้ผลเฉลยค่าสภาพนำความร้อนยังผลดังต่อไปนี้

$$k_e = \frac{1}{4} \left( (3v_2 - 1)k_2 + [3(1 - v_2) - 1]k_1 + \sqrt{[(3v_2 - 1)k_2 + (3\{1 - v_2\} - 1)k_1]^2 + 8k_1k_2} \right) \quad (2.84)$$



รูปที่ 2.10 แสดงแบบจำลองค่าสภาพนำความร้อนแบบต่างๆ (ก) แมกซ์เวลล์-อูเคน 1 (ข) แมกซ์เวลล์-อูเคน 2 และ (ค) แบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล โดยสี่เหลี่ยมแทนตัวนำความร้อนที่ใช้ตัวห้อยเลข 1 สี่เหลี่ยมแทนตัวนำความร้อนที่ใช้ตัวห้อยเลข 2

อย่างไรก็ตาม ค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุผสมตามแบบจำลองต่างๆ มักจะให้ค่าไม่ตรงกับค่าที่ได้จากการทดลองในทุกช่วงของอุณหภูมิเท่าใดนัก ในกรณีของวัสดุที่เป็นตัวนำความร้อนใดๆ ที่ถูกแทรกตัวด้วยอากาศจนทำให้วัสดุนั้นเกิดปริมาตรของความพรุนทั้งหมดในวัสดุ  $P$  อาร์เธอร์ โลบ์

(Arthur Loeb) [22] เสนอว่าวัตถุนั้นจะมีค่าสภาพนำความร้อนสัมพันธ์กับความพรุนแบบเชิงเส้น ดังสมการ

$$k = k_0 (1 - P) \quad (2.85)$$

เมื่อ  $k_0$  คือ ค่าสภาพนำความร้อนเดิมของวัตถุ โดยสมการ (2.85) เป็นการทำนายผลค่าสภาพนำความร้อนที่วัตถุแทรกตัวด้วยอากาศตามการทดลองได้ค่อนข้างแม่นยำเมื่อปริมาตรของความพรุนทั้งหมดในวัสดุมีค่าไม่มากนัก

### 2.2.3 ค่าสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

สมบัติเฉพาะตัวสิ่งหนึ่งของสารกึ่งตัวนำ คือ การขึ้นกับอุณหภูมิของสภาพนำไฟฟ้า ในกรณีของโลหะถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นสภาพนำไฟฟ้าจะลดลงทว่าสารกึ่งตัวนำถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นที่เป็นเช่นนี้เพราะพฤติกรรมของพาหะภายในโลหะและสารกึ่งตัวนำมีความแตกต่างกันแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่ใช้ทำนายค่าสภาพนำไฟฟ้ามีหลากหลาย โดยในที่นี้ผู้วิจัยขอเสนอแบบจำลองที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ทั้งนี้ เพื่อสามารถทราบพฤติกรรมทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่ทำวิจัยพร้อมทั้งสามารถอ้างอิงกับผลการวิจัยก่อนหน้านี้ได้ ได้แก่

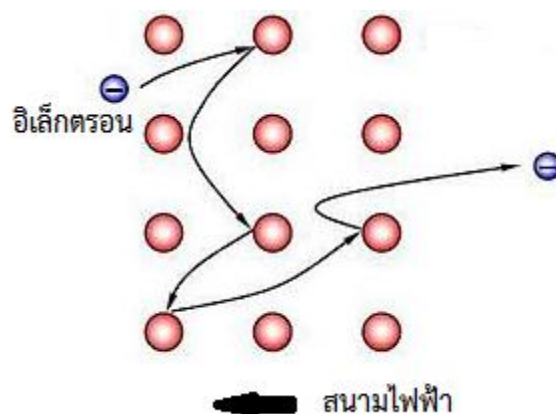
#### 2.2.3.1 แบบจำลองแถบพลังงาน

#### 2.2.3.2 แบบจำลองวาริเอเบิล-เรนจ์ ฮอปปีง

#### 2.2.3.3 แบบจำลองโพลารอนขนาดเล็ก

#### 2.2.3.1 แบบจำลองแถบพลังงาน (band-conduction model)

แบบจำลองนี้อ้างอิงจากรูปที่ 2.3 กล่าวคือ เมื่อสารกึ่งตัวนำที่เป็นของแข็งได้รับพลังงานมากพอจนอิเล็กตรอนหลุดออกจากแถบวาเลนซ์ไปอยู่ในแถบนำไฟฟ้าในลักษณะของอิเล็กตรอนอิสระ โดยสมมติให้อิเล็กตรอนอิสระที่เกิดขึ้นในสารกึ่งตัวนำมีพฤติกรรมคล้ายกับแก๊สของอิเล็กตรอน (electron gas) กล่าวคือ อิเล็กตรอนอิสระจะวิ่งอย่างไม่เป็นระเบียบและมีการชนกันกับไอออนอื่นๆ ในโครงสร้างอยู่ตลอดเวลาดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 แสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระอย่างไม่เป็นระเบียบชนกับไอออน

กำหนดให้  $-q$  คือ ประจุของอิเล็กตรอนอิสระ (คูลอมบ์)  $m$  คือ มวลของอิเล็กตรอนอิสระ (กิโลกรัม) เราสามารถคำนวณความเร่ง  $\dot{v}$  อันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้าขนาด  $E$  ที่กระทำกับอิเล็กตรอนอิสระได้ว่า

$$\dot{v} = -qE / m \quad (2.86)$$

ถ้ากำหนดให้  $v_0$  คือ ความเร็วของอิเล็กตรอนอิสระหลังชนกับไอออนในทิศสนามไฟฟ้า ณ เวลาเริ่มต้น  $t_1 = 0$  วินาที จากนั้นอิเล็กตรอนอิสระจะชนไปเรื่อยๆ จนมีความเร็วเฉลี่ยในทิศทางสนามไฟฟ้าเท่ากับ  $\langle v \rangle$  ณ เวลาเฉลี่ยในการชน  $t_2 = \tau$  วินาที ดังสมการ

$$\langle v \rangle = v_0 - \tau qE / m \quad (2.87)$$

จากนิยามความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า

$$J = \frac{I}{A} \quad (2.88)$$

เมื่อ  $J$  คือ ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (แอมแปร์ต่อตารางเมตร)

$I$  คือ กระแสไฟฟ้า (แอมแปร์)

$A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของสารกึ่งตัวนำ (ตารางเมตร)

จะทำให้ได้สมการ

$$J = nq\langle v \rangle \quad (2.89)$$

เมื่อ  $n$  คือ ความหนาแน่นเชิงปริมาตรของพาหะทั้งหมด (carrier concentration) (ตัวต่อลูกบาศก์เมตร) ซึ่งมีค่าเท่ากับผลรวมของพาหะในแต่ละส่วน  $n = \sum_{i=1}^n n_i$  เมื่อนำสมการ (2.87) แทนลงในสมการ (2.89) จะได้ว่า

$$J = \sum_{i=1}^n \left\{ -qn_i \left( v_0 - \frac{\tau qE}{m} \right) \right\} \quad (2.90)$$

จากนั้น เราจะสมมติว่าอิเล็กตรอนอิสระมีการชนกับไอออนอย่างสุ่มในหลายทิศทาง จึงทำให้ผลรวมความเร็วในแต่ละทิศหักล้างกันทั้งหมด  $\sum v_0 = 0$  สมการ (2.90) จะได้ว่า

$$J = \frac{nq^2\tau}{m} E \quad (2.91)$$

จากกฎของโอห์มที่กล่าวว่า “สำหรับวัตถุบางชนิดจะมีอัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าต่อสนามไฟฟ้าเป็นค่าคงตัวหรือสภาพนำไฟฟ้าของตัวนำ” ดังสมการ

$$J = \sigma E \quad (2.92)$$

เมื่อ  $\sigma$  คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า หน่วย ซีเมนส์ต่อเมตร เปรียบเทียบสมการ (2.91) และสมการ (2.92) จะทำให้เราได้ความสัมพันธ์ของสภาพนำไฟฟ้าว่า

$$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad (2.93)$$

จากการคำนวณข้างต้น เราไม่ได้พิจารณาแรงต้านของอิเล็กตรอนอิสระในระบบ หากกำหนดให้แรงต้านอิเล็กตรอนอิสระตัวที่  $i$  ให้มีค่าเท่ากับ  $mv_i/\tau$  และความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอิสระแต่ละตัวหรือเรียกว่า “ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity,  $v_D$ )” มีค่าดังสมการ

$$v_D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i \quad (2.94)$$

ดังนั้น เราจะได้สมการตั้งต้นพฤติกรรมของอิเล็กตรอนอิสระว่า

$$m \frac{dv_D}{dt} = F - m \frac{v_D}{\tau} \quad (2.95)$$

สมการ (2.95) เราสามารถพิจารณาได้ 2 กรณี คือ กรณีที่ไม่มีแรงมากระทำต่อระบบ และกรณีที่มีแรงกระทำต่อระบบ

กรณีที่ 1 กรณีที่ไม่มีแรงมากระทำต่อระบบ

หากเราตัดแรงออกจากระบบหลังจากเร่งให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่ง สมการ (2.95) จะเขียนอยู่ในรูป

$$m \frac{dv_D}{dt} = -m \frac{v_D}{\tau} \quad (2.96)$$

ถ้าให้เวลาเริ่มต้นตัดแรงออกเกิดขึ้นเมื่อเวลา  $t_1 = 0$  วินาที และให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่งจนถึงเวลาใดๆ  $t_2 = t$  ผลเฉลยของสมการ (2.96) จะได้

$$v_D(t) = v_D(0)e^{-t/\tau} \quad (2.97)$$

สมการนี้บอกให้ทราบว่าเมื่อเราตัดแรงไปแล้วที่เวลาใดๆ  $t > 0$  ความเร็วของอิเล็กตรอนจะลดลงเรื่อยๆ แบบเอ็กซ์โพเนนเชียล แต่ถ้าเวลาใดๆ มีค่าเท่ากับเวลาเฉลี่ยในการชนของอิเล็กตรอนอิสระกับไอออน  $t = \tau$  จะทำให้ได้

$$v_D(t) = \frac{v_D(0)}{e} \quad (2.98)$$

อาจสังเกตได้ว่าความเร็วลอยเลื่อนตามสมการ (2.98) มีค่าคงที่ เพราะฉะนั้น เราจะเรียก  $\tau$  อีกชื่อหนึ่งว่า เวลาผ่อนคลาย (relaxation time) กล่าวคือ เป็นเงื่อนไขช่วงเวลาทีอิเล็กตรอนอิสระชนกับไอออนอื่นๆ ที่เป็นเหตุอิเล็กตรอนอิสระมีความเร็วลดลง แต่ถ้าเวลาใดๆ มีค่ามากกว่าเวลาผ่อนคลาย  $t > \tau$  จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระมีความเร็วเพิ่มขึ้นตามสมการ (2.97) ซึ่งจะขัดกับความเป็นจริง

กรณีที่ 2 กรณีที่มีแรงมากระทำต่อระบบ

หากมีแรงอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้ามากระทำกับระบบจะทำให้สมการ (2.95) เขียนได้ดังนี้

$$m \frac{dv_D}{dt} + m \frac{v_D}{\tau} = -qE \quad (2.99)$$

หากสนามไฟฟ้า  $E$  เปลี่ยนแปลงได้ตามเวลา เราจะพิจารณาว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเร็วลอยเลื่อนเทียบกับเวลาเท่ากับศูนย์  $dv_D/dt = 0$  กล่าวคือ ความเร็วลอยเลื่อนมีค่าคงที่ไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลา ทำให้สมการ (2.99) เขียนได้เป็น

$$v_D = -q\tau \frac{E}{m} \quad (2.100)$$

เมื่อนำสมการ (2.93) และ สมการ (2.100) มาเปรียบเทียบกับกัน พร้อมทั้งนิยามตัวแปรความคล่องตัว (mobility)  $\mu$  ที่มีความหมาย คือ ขนาดของความเร็วอิเล็กตรอนอิสระที่ถูกเร่งด้วยหนึ่งหน่วยสนามไฟฟ้า

$$\mu = \frac{v_D}{E} = \frac{q\tau}{m} \quad (2.101)$$

ดังนั้น ค่าสภาพนำไฟฟ้าจึงเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = nq\mu \quad (2.102)$$

สมการ (2.101) แสดงให้เห็นว่าสภาพคล่องแปรผันตรงกับเวลาผ่อนคลาย  $\mu \propto \tau$  หรือเวลาเฉลี่ยของอิเล็กตรอนอิสระในการชนกับไอออนอื่นๆ ในโครงสร้างของแข็ง แต่ถ้าเราเพิ่มสารเจือลงลงไป อิเล็กตรอนอิสระจะต้องชนกับอะตอมของสารเจือด้วย ถ้ากำหนดให้จำนวนครั้งที่พาหะชนกับอะตอมอื่นๆ ในเวลา 1 วินาทีเท่ากับ  $1/\tau_i$  ครั้ง และ  $\tau_L$  คือ เวลาผ่อนคลายเนื่องจากการชนของพาหะกับโครงสร้าง และ  $\tau_r$  คือ เวลาผ่อนคลายเนื่องจากการชนของพาหะกับอะตอมสารเจือ ดังนั้น ผลรวมของการชนทั้งหมดต้องเท่ากับ

$$\text{จำนวนการชนทั้งหมด} = \text{จำนวนการชนในโครงสร้าง} + \text{จำนวนการชนกับอะตอมสารเจือ} \quad (2.103)$$

หรือ

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_L} + \frac{1}{\tau_i} \quad (2.104)$$

แต่เนื่องจากสภาพคล่องแปรผันตรงกับเวลาผ่อนคลายดังสมการ (2.101) เพราะฉะนั้น สมการ (2.104) สามารถเขียนได้ในรูป

$$\frac{1}{\mu_r} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_i} \quad (2.105)$$

เมื่อ  $\mu_r$  คือ สภาพคล่องโดยรวมของพาหะ  $\mu_L$  คือ สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับโครงสร้าง และ  $\mu_i$  คือ สภาพคล่องเนื่องจากการชนกับอะตอมสารเจือ

สมการ (2.102) เป็นแบบจำลองพื้นฐานแบบดั้งเดิมของดรูด์ (Drude's model) ที่ใช้อธิบายการสภาพนำไฟฟ้าของโลหะแต่เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงระดับหนึ่งสารกึ่งตัวนำก็สามารถนำไฟฟ้าได้เช่นเดียวกับโลหะ ดังนั้น จึงใช้ประมาณการค่าที่ได้จากการทดลองเกี่ยวกับสารกึ่งตัวนำได้เป็นอย่างดี ในเบื้องต้น ทว่าแบบจำลองนี้ยังมีข้อบกพร่องบางประการที่เกี่ยวข้องกับสภาพนำความร้อนและสภาพยอมของแม่เหล็กซึ่งให้ผลการทดลองออกมามาคลาดเคลื่อนกับทฤษฎีค่อนข้างมาก อย่างไรก็ตาม เราจะนำเสนอการปรับปรุงแบบจำลองของดรูด์ที่นำไปใช้กับการนำความร้อนในหัวข้อถัดไป

จากข้อมูลในเบื้องต้น เราได้ข้อสรุปบางประการว่าสิ่งที่มีผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำ คือ ความหนาแน่นและความคล่องตัวของอิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ในแถบนำไฟฟ้าและโฮลที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ หรือแม้แต่อิเล็กตรอนอิสระที่อยู่ระหว่างแถบนำและแถบวาเลนซ์ ดังรูปที่ 2.3 จะเห็นได้ว่าอิเล็กตรอนอิสระและโฮลเป็นสาเหตุหลักของการเกิดกระแสไฟฟ้า ด้วยเหตุนี้ เราจำเป็นต้องทราบว่ามีผลของความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระและความหนาแน่นของโฮลในแถบชั้นพลังงานต่างๆ เท่าใดโดยทั่วไปในสภาวะสมดุลเชิงความร้อน ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระ  $dn$  และความหนาแน่นของโฮล  $dp$  ที่มีพลังงานอยู่ระหว่าง  $\varepsilon$  กับ  $\varepsilon + d\varepsilon$  จะมีค่าเท่ากับ

$$dn = N(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.106)$$

และ

$$dp = N(\varepsilon)\{1 - f(\varepsilon)\} d\varepsilon \quad (2.107)$$

เมื่อ  $N(\varepsilon)$  คือ ความหนาแน่นของสถานะ (density of states) ในหนึ่งหน่วยปริมาตรโดยรวมสปินไว้แล้ว และ  $f(\varepsilon)$  คือ ความน่าจะเป็นที่พาหะแต่ละชนิดจะเข้าไปอยู่ในสถานะพลังงาน  $\varepsilon$  ตามสถิติของเฟอร์มิ-ดิแรก (Fermi-Dirac statistics) ดังสมการ

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \varepsilon_F)/k_B T} + 1} \quad (2.108)$$

เมื่อ  $\varepsilon_F$  คือ ระดับพลังงานของเฟอร์มิ หรือ ระดับพลังงานที่พาหะแต่ละชนิดอาศัยอยู่ในผลึกของแข็ง สำหรับการคำนวณนิยามกำหนดให้  $\varepsilon - \varepsilon_F \gg k_B T$  ซึ่งจะทำให้ประมาณค่าสมการ (2.108) ได้เป็น

$$f(\varepsilon) = \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \text{ เรียกว่า ฟังก์ชันการกระจายตัวของโบลซ์มานน์ (Boltzmann}$$

distribution function) โดยทั่วไปความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระและโฮลในสารกึ่งตัวนำจะมีค่าไม่มากนัก ซึ่งส่วนมากอิเล็กตรอนอิสระจะอยู่ในแถบนำไฟฟ้าและโฮลจะอยู่ในแถบวาเลนซ์ ถ้ากำหนดให้  $\varepsilon_c$  คือ ระดับพลังงานต่ำสุดของแถบนำไฟฟ้า และ  $\varepsilon_v$  คือ ระดับพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์ สมการความหนาแน่นของสถานะในหนึ่งหน่วยปริมาตรซึ่งรวมสปินไว้ด้วย จะสามารถเขียนได้ดังนี้โดยเริ่มต้นจากความหนาแน่นของอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำไฟฟ้า

$$N_e(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} (m_e^*)^{3/2} \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_c)} d\varepsilon \quad \text{ที่ } \varepsilon > \varepsilon_c \quad (2.109)$$

และความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์

$$N_h(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{8\pi\sqrt{2}}{h^3} (m_h^*)^{3/2} \sqrt{(\varepsilon_v - \varepsilon)} d\varepsilon \quad \text{ที่ } \varepsilon < \varepsilon_v \quad (2.110)$$

เมื่อ  $m_e^*$  และ  $m_h^*$  คือ มวลประสิทธิผล (effective mass) ของอิเล็กตรอนอิสระในแถบนำ และของโฮลในแถบวาเลนซ์ ตามลำดับ โดยมวลประสิทธิผลมีนิยามดังสมการ

$$m^* = \hbar^2 / \left( \frac{d^2 E}{dK^2} \right) \quad (2.111)$$

เมื่อ  $K$  คือ เลขคลื่นที่เป็นผลจากการสั้นของโครงผลึกอันเนื่องมาจากสนามไฟฟ้า เมื่อแทนค่าสมการ (2.109) ลงในสมการ (2.106) แล้วทำการอินทิเกรตในช่วงพลังงานต่ำสุดของแถบนำจนถึงอนันต์ และ

กำหนดว่า  $\varepsilon - \varepsilon_F \gg k_B T$  ซึ่งจะสามารถประมาณค่าสมการ (2.108) ให้เป็นฟังก์ชันของโบลซ์มานน์ได้ จะทำให้ทราบความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำ ดังสมการ

$$n = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} dn = \frac{8\sqrt{2}\pi}{h^3} (m_e^*)^{3/2} \exp\left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right) \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_c} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (2.112)$$

ถ้าสมมติตัวแปร  $x = (\varepsilon - \varepsilon_c) / k_B T$  และใช้สูตร  $\int_0^{\infty} x^{1/2} e^{-x} dx = \sqrt{x} / 2$  จะทำให้ได้สมการ (2.112) ที่เขียนอยู่ในรูป

$$n = 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right) \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \equiv N_c \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \quad (2.113)$$

เมื่อ

$$N_c \equiv 2 \left( \frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.114)$$

เรียกค่า  $N_c$  ว่าความหนาแน่นสถานะยังผล (effective density of states) ของอิเล็กตรอน ค่านี้เป็นการบ่งบอกว่าเมื่ออิเล็กตรอนอยู่ที่แถบนำพอดี  $\varepsilon_F = \varepsilon_c$  จำนวนอิเล็กตรอนจะมีค่าเท่ากับ  $N_c$  พอดี ในทำนองเดียวกัน ความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์จะมีค่าเท่ากับ

$$p = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} dp = 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{k_B T}\right) \equiv N_v \exp\left(-\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{k_B T}\right) \quad (2.115)$$

เมื่อ

$$N_v \equiv 2 \left( \frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.116)$$

เรียกค่า  $N_v$  ว่าความหนาแน่นสถานะยังผลของโฮล ในสารกึ่งตัวนำที่บริสุทธิ์ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำจะเท่ากับความหนาแน่นของโฮลในแถบวาเลนซ์เสมอ ถ้าสารกึ่งตัวนำเป็นแบบชนิดบริสุทธิ์หรือกล่าวคือมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนเท่ากับความหนาแน่นของโฮลแล้ว  $n = p$  จะสามารถเขียนสมการได้ดังต่อไปนี้

$$n = p = n_i = \sqrt{np} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_v}{2k_B T}\right) = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_B T}\right) \quad (2.117)$$

เมื่อ  $n_i$  คือ ความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์ และ  $\varepsilon_g = \varepsilon_c - \varepsilon_v$  คือ ความกว้างหรือความต่างของแถบนำกับแถบวาเลนซ์ หรือเรียกว่าขนาดของแถบพลังงานต้องห้าม สำหรับการวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นของพาหะชนิดต่างๆ ในสารกึ่งตัวนำ โดยส่วนมากจะเริ่มจากสมการความเป็นกลางทางไฟฟ้า กล่าวคือ ประจุลบทั้งหมดจะเท่ากับประจุบวกทั้งหมดที่เกิดขึ้นภายในสารกึ่งตัวนำ แต่ความเป็นจริงแล้วในสารกึ่งตัวนำไม่ได้เพียงอิเล็กตรอนอิสระและโฮลเท่านั้นที่แสดงอำนาจทางไฟฟ้า อะตอมของสารเจือผู้ให้อิเล็กตรอนและผู้รับอิเล็กตรอนที่ถูกไอออนไนซ์กลายเป็นไอออนก็แสดงอำนาจทางไฟฟ้าด้วยเช่นกัน โดยไอออนอะตอมของผู้ให้จะแสดงอำนาจทางไฟฟ้าเป็นบวกและไอออนของอะตอมผู้รับจะแสดงอำนาจทางไฟฟ้าเป็นลบ สมการความเป็นกลางทางไฟฟ้าสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$p + N_D^+ = n + N_A^- \quad (2.118)$$

เมื่อ  $N_D^+$  คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้อิเล็กตรอนที่เป็นไอออนบวก  
 $N_A^-$  คือ ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับที่ไอออนไนซ์เป็นไอออนลบ

ถ้ากำหนดให้  $\varepsilon_D$  คือ ระดับพลังงานของผู้ให้ และ  $\varepsilon_A$  คือ ระดับพลังงานของผู้รับ ค่าความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับที่ไอออนไนซ์เป็นไอออนลบ หาได้จากผลคูณของความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้รับทั้งหมดที่มีในสารกึ่งตัวนำ  $N_A$  กับความหนาแน่นของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานของผู้รับ ณ อุณหภูมิใดๆ จะเขียนได้ดังสมการ

$$N_A^- = N_A \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_A - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} \quad (2.119)$$

เมื่อใช้การประมาณค่าการกระจายตัวแบบโบลซ์มานน์ จะทำให้สมการ (2.119) เขียนได้ว่า

$$N_A^- = N_A \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_A}{k_B T}\right) \quad (2.120)$$

ในทำนองเดียวกัน ความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้ที่ถูกไอออนไนซ์เป็นไอออนบวก หาได้จากผลคูณของความหนาแน่นของอะตอมสารเจือผู้ให้ทั้งหมดที่มีในสารกึ่งตัวนำ  $N_D$  กับค่าความหนาแน่นของโอกาสที่จะพบอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงานของผู้ให้ ณ อุณหภูมิใดๆ จะเขียนได้ดังสมการ

$$N_D^+ = N_D \cdot \left\{ \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_D - \varepsilon_F}{k_B T}\right)} \right\} \quad (2.121)$$

เมื่อใช้การประมาณค่าการกระจายตัวแบบโบลซ์มานน์ จะทำให้สมการ (2.121) เขียนได้ว่า

$$N_D^+ = N_D \exp\left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_D}{k_B T}\right) \quad (2.122)$$

เมื่อนำสมการ (2.117) แทนค่าลงในสมการ (2.118) จะทำให้เราได้สมการ

$$n = \frac{N_D^+ - N_A^-}{2} + \left[ \left( \frac{N_D^+ - N_A^-}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.123ก)$$

$$p = \frac{N_A^- - N_D^+}{2} + \left[ \left( \frac{N_A^- - N_D^+}{2} \right)^2 + n_i^2 \right]^{1/2} \quad (2.123ข)$$

สมการ (2.123) เป็นการบอกถึงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลเมื่อมีการเจือสารผู้ให้และผู้รับลงไปในสารกึ่งตัวนำ เมื่อพิจารณาสารกึ่งตัวนำชนิดไม่บริสุทธิ์ทั้งสองชนิดจะทำให้ได้สมการที่แตกต่างกันดังนี้

#### สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type)

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะมีความหนาแน่นส่วนมากเป็นของอิเล็กตรอนหรือเอกนัยหนึ่งคือมีผลต่างของความหนาแน่นผู้ให้และผู้รับมากกว่าความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์  $N_D^+ - N_A^- \gg n_i$  จะทำให้ประมาณค่าสมการ (2.123) ได้ว่า

$$n = N_D^+ - N_A^- \quad (2.124ก)$$

$$p = \frac{n_i^2}{n} \quad (2.124ข)$$

ถ้าในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีความหนาแน่นของผู้ให้มากกว่าความหนาแน่นผู้รับมากๆ  $N_D^+ \gg N_A^-$  สมการ (2.124) จะประมาณค่าได้ดังนี้

$$n = N_D^+ \quad \text{และ} \quad p = \frac{n_i^2}{N_D^+} \quad (2.125)$$

#### สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type)

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะมีความหนาแน่นส่วนมากเป็นของโฮลหรืออีกนัยหนึ่งคือมีผลต่างของความหนาแน่นผู้รับและผู้ให้มากกว่าความหนาแน่นของพาหะในสารกึ่งตัวนำชนิดบริสุทธิ์  $N_A^- - N_D^+ \gg n_i$  จะทำให้ประมาณค่าสมการ (2.123) ได้ว่า

$$p = N_A^- - N_D^+ \quad (2.126ก)$$

$$n = \frac{n_i^2}{p} \quad (2.126ข)$$

ถ้าในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีความหนาแน่นของผู้ให้มากกว่าความหนาแน่นผู้รับมากๆ  $N_A^- \gg N_D^+$  สมการ (2.126) จะประมาณค่าได้ดังนี้

$$p = N_A^- \quad \text{และ} \quad n = \frac{n_i^2}{N_A^-} \quad (2.127)$$

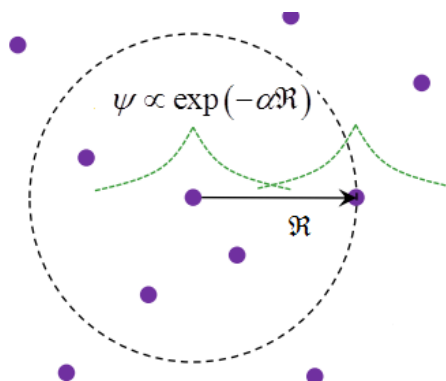
จากข้อมูลที่กล่าวมานี้ คือ ผลของพาหะที่เกิดขึ้นภายในสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ ทั้งนี้ ผลของพาหะยังเกี่ยวข้องกับการนำความร้อนอีกด้วย ซึ่งผู้วิจัยจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

### 2.2.3.2 แบบจำลองวาริเอเบิล-เรนจ์ ฮอปปีง (Variable-range hopping model)

แบบจำลองนี้อธิบายสภาพการนำไฟฟ้าในโครงสร้างของของแข็งที่มีการผสมกันของสารหลายชนิดหรือมีความไม่เป็นระเบียบสูง ณ ช่วงที่อุณหภูมิต่ำ แบบจำลองนี้ถูกเสนอโดย เนวิลล์ ฟรานซิส มอตต์ (Nevill Francis Mott) ที่เสนอว่า หากพิจารณาในระบบสามมิติค่าสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุ ผกผันกับค่าอุณหภูมิยกกำลังสี่ [23] จากนั้นจึงมีการขยายความข้อเสนอของมอตต์ให้เป็นรูปแบบสมการทั่วไป [24] โดยการคำนวณนั้นเริ่มต้นจากสมการ (2.108) ความน่าจะเป็นของเฟอร์มิ-ดิแรก และประมาณค่าด้วยฟังก์ชันการกระจายตัวของโบลทซ์มานน์ ดังสมการ

$$f(\varepsilon) \approx \exp\left(-\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \quad (2.128)$$

จากนั้น กำหนดว่าฟังก์ชันคลื่นในการที่พาหะอิสระจะกระโดดจากชั้นพลังงานหนึ่งไปยังอีกชั้นพลังงานหนึ่งที่อยู่ห่างกันเป็นระยะ  $R$  เป็นไปตามดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงฟังก์ชันคลื่นที่จะทำให้พาหะกระโดดจากชั้นพลังงานหนึ่งไปยังอีกชั้นพลังงานหนึ่ง

เพราะฉะนั้น ความน่าจะเป็นรวม คือ ความน่าจะเป็นของพาหะที่ขึ้นพลังงานเดิม และความน่าจะเป็นที่พาหะจะกระโดดไปอีกชั้นพลังงานหนึ่ง ดังสมการ

$$f \sim \exp \left[ -\frac{W}{k_B T} + 2\alpha \mathfrak{R} \right] \quad (2.129)$$

กำหนดให้  $W = \varepsilon - \varepsilon_F$  คือ พลังงานที่พาหะได้รับเกินจากพลังงานเดิมของตัวเองเพื่อที่จะกระโดดไปที่ชั้นพลังงานอื่น จากรูปที่ 2.12 สังเกตได้ว่ามีหลายจุดที่พาหะอิสระสามารถที่จะกระโดดไปถึงได้ เพราะฉะนั้น เราจึงจำเป็นต้องคำนวณค่าเฉลี่ยความหนาแน่นของพลังงานเชิงปริมาตร (3 มิติ) ภายในวงกลมที่พาหะสามารถกระโดดไปได้ โดยสมมติว่าจุดต่างๆ อยู่ใกล้มากจึงทำให้พลังงานที่จะกระโดดน้อยมากจนใกล้เคียงกับ  $W$  จะได้สมการเป็น

$$W = \frac{g}{V} = \frac{3g}{4\pi \mathfrak{R}^3} \quad (2.130)$$

เมื่อค่า  $g$  คือ พลังงานเฉลี่ยที่พาหะจะสามารถกระโดดไปยังจุดต่างๆ ได้ ด้วยเหตุนี้ สมการ (2.129) จึงมีค่าเป็น

$$f \sim \exp \left[ 2\alpha \mathfrak{R} - \frac{3g}{4\pi k_B T \mathfrak{R}^3} \right] \quad (2.131)$$

ถ้ามีการกระโดดข้ามชั้นพลังงาน นั้นหมายความว่า ความน่าจะเป็นที่จะพบการกระโดดไปยังชั้นต่างๆ เท่ากับ 1 หรือกล่าวได้ว่าตัวแปรที่อยู่ในวงเล็บในสมการ (2.131) ต้องเท่ากับ 0 จะทำให้ได้ความสัมพันธ์ที่ว่า

$$\mathfrak{R} = \left( \frac{3g}{8\alpha \pi k_B T} \right)^{-1/4} \quad (2.132)$$

เมื่อแทนค่าสมการ (2.132) ลงในสมการ (2.129) จะทำให้ได้ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นความน่าจะเป็นและอุณหภูมิดังสมการ

$$f \propto \exp(T)^{-1/4} \quad (2.133)$$

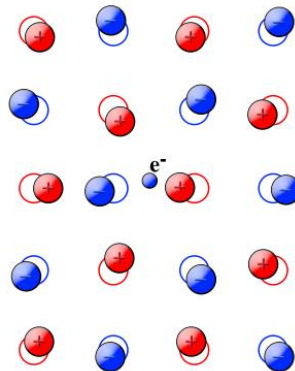
เมื่อมีความน่าจะเป็นในการกระโดดไปอีกชั้นพลังงานหนึ่งก็จะพบพาหะอิสระที่เป็นสาเหตุของค่าสภาพนำไฟฟ้า เนื่องจาก ค่าสภาพนำไฟฟ้าแปรผันตรงกับความหนาแน่นประจุดังสมการ (2.102) และความหนาแน่นประจุแปรผันตรงกับความน่าจะเป็นดังสมการ (2.106) เพราะเหตุนี้ ค่าสภาพนำไฟฟ้าจึงแปรผันตรงกับค่าความน่าจะเป็น จึงทำให้สมการ (2.133) เขียนอยู่ในรูปใหม่ได้ว่า

$$\sigma_{VRH} \propto \exp(T)^{-1/4} = \sigma_0 \exp(T)^{-1/4} \quad (2.134)$$

เมื่อ  $\sigma_0$  คือ ค่าคงที่ที่ได้จากการแปรผันซึ่งอาจหาได้จากการทดลอง สำหรับการเปรียบเทียบค่าสภาพนำไฟฟ้าของแบบจำลองแถบพลังงานกับแบบจำลองวาริเอเบิล-เรนจ์ ฮอปปีง นั้น พบว่า แบบจำลองวาริเอเบิล-เรนจ์ ฮอปปีงมักจะให้ค่าที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองในช่วงที่อุณหภูมิต่ำ

### 2.2.3.3 แบบจำลองโพลารอนขนาดเล็ก (Small polaron model)

โพลารอนเป็นอนุภาคเสมือนที่เกิดจากการที่มีอิเล็กตรอนเคลื่อนตัวอยู่ในโครงผลึกแล้วเกิดอันตรกิริยาทางไฟฟ้ากับโครงผลึกจนทำให้เกิดการสั่นของไอออนภายในโครงผลึกนั้น ส่วนอิเล็กตรอนนั้นจะเคลื่อนตัวช้าลงและมีมวลประสิทธิผลเพิ่มขึ้นตามสมการ (2.111) เนื่องจากอิเล็กตรอนมีพลังงานน้อยลงเมื่อเทียบกับเลขคลื่น



รูปที่ 2.13 แสดงภาพอิเล็กตรอนเดินทางเข้าไปในโครงผลึกและส่งผลให้ไอออนภายในโครงผลึกเกิดการเคลื่อนตัวออกจากตำแหน่งเดิม และจะกลับสู่ที่เดิมเมื่ออิเล็กตรอนเคลื่อนตัวผ่านไป [25]

โดยพื้นฐานแล้วโพลารอนมีทั้งแบบขนาดใหญ่และขนาดเล็ก สำหรับโพลารอนขนาดเล็กนั้น ลานเดา [26] ได้อธิบายว่าโพลารอนที่อยู่ภายในบ่อศักย์ที่ถูกจำกัดปริมาตรประมาณหนึ่งหน่วยเซลล์ หรือน้อยกว่าจะถูกเรียกว่า โพลารอนขนาดเล็ก สำหรับการศึกษากฎการเคลื่อนที่ของโพลารอนนั้นจะเริ่มต้นที่การสร้างตัวดำเนินการแฮมิลโตเนียนที่ประกอบไปด้วยสามส่วน คือ ส่วนของอิเล็กตรอนอิสระ ส่วนของโฟนอน และส่วนของการเกิดปฏิสัมพันธ์ระหว่างอิเล็กตรอนอิสระและโฟนอน ทั้งนี้ เพื่อความกระชับของเนื้อหา ผู้วิจัยขอเสนอค่าสภาพนำไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากโพลารอนขนาดเล็ก [27] โดยเริ่มต้นจากนิยามความคล่องตัวทางไฟฟ้า ดังสมการ

$$\mu = (1 - c)ea^2\Gamma / k_B T \quad (2.135)$$

เมื่อ  $e$  คือ ค่าประจุของอิเล็กตรอน  $a$  คือ ค่าคงที่ผลึก (lattice parameter)  $c$  คือ อัตราส่วนของจำนวนพาหะอิสระ  $n_e$  ต่อขนาดของไอออน  $N_e$  มีนิยามดังสมการ

$$c = n_e / N_e \quad (2.136)$$

และค่า  $\Gamma$  คือ อัตราการกระโดดของประจุอิสระจากชั้นพลังงานเดิมไปยังชั้นพลังงานใกล้เคียง ซึ่งมีนิยามดังสมการ

$$\Gamma = P_e \omega \exp(-E_H / k_B T) \quad (2.137)$$

เมื่อ  $\omega$  คือ ความถี่ของโฟนอนในโหมดออปติคอล เหตุผลตามที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 2.2.2.1  $E_H$  คือ พลังงานกระตุ้นที่ใช้กระโดดของโพลารอนจากชั้นพลังงานเดิมไปยังชั้นพลังงานใกล้เคียง และ  $P_e$  คือ ค่าความน่าจะเป็นในการที่อิเล็กตรอนจะเหนี่ยวนำให้เกิดโพลารอน จากสมการ (2.102) , (2.135) และ (2.137) จะทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเป็นไปตามสมการ

$$\sigma = (A / T) \exp(-E_H / k_B T) \quad (2.138)$$

เมื่อ  $A$  เป็นตัวแปรที่มีค่าเท่ากับ

$$A = NP_e(1 - c^2)e^2 a^2 v_0 / k_B \quad (2.139)$$

โดยที่ค่า  $A$  จะเป็นค่าเฉพาะตัวของวัตถุแต่ละชนิดที่สามารถหาค่าได้จากการทดลอง ทั้งนี้ จากการทดลองพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าจากผลการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ได้จากแบบจำลองโพลารอนขนาดเล็กในช่วงที่อุณหภูมิสูง

ในกรณีที่วัสดุที่ทำการทดลองมีความพรุนอยู่ด้วยค่าสภาพนำไฟฟ้าจะมีค่าเป็นไปตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจแมน (Bruggeman symmetric medium equation) [28]

$$\sigma_{measured} = \sigma \left[ 1 - \frac{3}{2P_v} \right] \quad (2.140)$$

เมื่อ  $\sigma_{measured}$  คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ได้จากการทดลอง และ  $P_v$  คือ สัดส่วนปริมาตรความพรุนของในวัสดุ ซึ่งจะสังเกตได้ว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าในกรณีที่มีความพรุนที่ได้จากการทดลองจะมีลักษณะเป็นสมการเชิงเส้นคล้ายกับค่าสภาพนำความร้อนในกรณีที่มีความพรุนที่ได้จากการทดลองดังสมการ (2.85) เพียงแต่ค่าสภาพนำความร้อนที่ได้จากการทดลองจะแปรผันตรงกับความพรุน ในส่วนของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ได้จากการทดลองจะแปรผกผันกับสัดส่วนปริมาตรความพรุนของในวัสดุ

#### 2.2.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

จากหัวข้อ 2.1.1 ผู้วิจัยได้กล่าวถึงพื้นฐานปรากฏการณ์ซีเบคและได้แนะนำให้รู้จักกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไปบ้างแล้ว แต่เนื่องจากว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคขึ้นอยู่กับพลังงานของพาหะในสารกึ่งตัวนำแต่ละชนิดจึงทำให้เราสามารถขยายผลสมการ (2.1) โดยเพิ่มเติมองค์ความรู้ที่ได้จากหัวข้อ 2.2 ในที่นี้ผู้วิจัยขอยกตัวอย่างกรณีสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นเนื่องจากการอธิบายการเคลื่อนที่ในรูปของ

อิเล็กตรอนภายในสารกึ่งตัวนำจะเข้าใจได้ง่ายกว่าการอธิบายการเคลื่อนที่ในรูปของโฮล อย่างไรก็ตาม การคำนวณสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและสารกึ่งตัวนำชนิดพีมีข้อแตกต่างเพียงเล็กน้อยเท่านั้น ดังต่อไปนี้

ถ้ากำหนดให้  $V_s$  คือ ความต่างศักย์ของซีเบคหรือแรงดันไฟฟ้าของซีเบค ซึ่งมีค่าเท่ากับ ความแตกต่างของระดับพลังงานเฟอร์มิที่ปลายทั้งสองของสารกึ่งตัวนำดังรูปที่ 2.1 จะได้ค่าความต่างศักย์ของซีเบค ดังสมการ

$$V_s = V + \frac{d}{dT} \left( \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_c}{e} \right) \Delta T \quad (2.141)$$

ในสภาพสมดุล กระแสไฟฟ้าที่เกิดจากการแพร่กระจายจะต้องสมดุลกับกระแสไฟฟ้าที่เกิดจากความต่างศักย์  $V$  ดังนั้นจะได้ดังสมการ

$$D_n (-e) \frac{dn(x)}{dx} = n(x) (-e) \mu_e \left( -\frac{dV}{dx} \right) \quad (2.142)$$

- เมื่อ  $n(x)$  คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ณ ตำแหน่ง  $x$   
 $D_n$  คือ สัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของอิเล็กตรอน  
 $\mu_e$  คือ สภาพคล่องตัวของอิเล็กตรอน

สมมติให้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความต่างศักย์ไฟฟ้าในสารกึ่งตัวนำนั้นมีค่าสม่ำเสมอเมื่อเทียบกับการเปลี่ยนแปลงตำแหน่ง ดังนั้นความชันระหว่างอุณหภูมิเทียบกับตำแหน่ง และความชันระหว่างความต่างศักย์เทียบกับตำแหน่งเป็นไปตามสมการ

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{L}, \quad \frac{dV}{dx} = \frac{V}{L}$$

เมื่อ  $L$  คือ ความยาวของสารกึ่งตัวนำ จากนั้นใช้สมการความสัมพันธ์ของไอน์สไตน์ที่กล่าวถึงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่กระจายของอิเล็กตรอนกับสภาพคล่องตัวของอิเล็กตรอนที่มีการเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian motion) ดังสมการ

$$D_n = \frac{k_B T \mu_e}{e} \quad (2.143)$$

จาก กฎลูกโซ่  $dn/dx = dn/dT \cdot dT/dx$  ดังนั้น

$$V = \frac{k_B T \Delta T}{en} \frac{dn}{dT} \quad (2.144)$$

เมื่อแทนค่าความหนาแน่นพาหะ  $n$  จากสมการ (2.111) และใช้ความสัมพันธ์  $\frac{1}{n} \frac{dn}{dT} = \frac{d \ln n}{dT}$

จากนั้นแทนค่าลงในสมการที่ (2.144) จะได้ว่า

$$V = - \left\{ \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{eT} + \frac{3 k_B}{2 e} - \frac{d}{dT} \left( \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{e} \right) \right\} \Delta T \quad (2.145)$$

สังเกตได้ว่าเทอมสุดท้ายในวงเล็บของสมการ (2.145) เป็นศูนย์เนื่องจากการพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่เทียบกับอุณหภูมิ ด้วยเหตุนี้สมการที่ (2.1) และ (2.145) สัมประสิทธิ์ซีเบคจะเป็นไปตามสมการ

$$S = - \left( \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_F}{eT} + \frac{3 k_B}{2 e} \right) \quad (2.146)$$

นอกจากนี้ถ้าสารกึ่งตัวนำเป็นชนิดบริสุทธิ์หรืออยู่ในย่านอุณหภูมิ intrinsic region ที่ด้านอุณหภูมิสูงความหนาแน่นของอิเล็กตรอนและโฮลจะเพิ่มขึ้น และพาหะทั้งสองชนิดจะแพร่กระจายไปสู่ด้านอุณหภูมิต่ำและก่อให้เกิดสนามไฟฟ้าภายในขึ้น แต่เนื่องจากทิศทางของสนามไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนและโฮลมีทิศทางหักล้างกัน ดังนั้นแรงดันเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่จะเกิดขึ้นได้นั้นจะเกิดจากแพคเตอร์ของผลของความแตกต่างของความคล่องตัวของพาหะทั้งสองชนิดซึ่งมีค่าน้อยมาก และจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของมอดด์ พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะขึ้นอยู่กับสภาพการนำไฟฟ้า และค่าความหนาแน่นของพาหะ ซึ่งสามารถแสดงได้ดังสมการ

$$S \approx \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{d \ln \mu(\varepsilon)}{d \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (2.147)$$

กำหนดให้

$$C_e = \left( \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) N(E) \quad (2.148)$$

เมื่อ  $C_e$  คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะของอิเล็กตรอน จากสมการที่ (2.147) ในพจน์ที่ 1 สามารถอธิบายได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ คือ เมื่อความหนาแน่นของพาหะมากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าน้อยและจากพจน์ที่ 2 สามารถอธิบายได้ว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ นั่นคือ เมื่ออุณหภูมิมากจึงส่งผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก

### 2.2.5 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

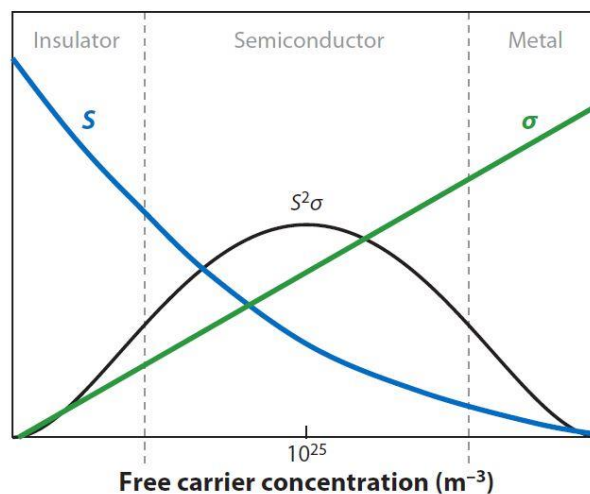
จากหัวข้อที่ผ่านมาเราศึกษาพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำที่อยู่ในรูปของแข็งเพื่อที่จะทราบว่าตัวแปรใดมีผลต่อการถ่ายโอนความร้อนและการถ่ายโอนประจุพาหะที่เป็นสาเหตุของการเกิดกระแสไฟฟ้า ในส่วนของการที่เราจะทราบได้ว่าสารกึ่งตัวนำชนิดนั้นๆ สามารถผันพลังงานจากความร้อนให้กลายเป็นไฟฟ้าตามปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ตั้งที่กล่าวมาแล้วนั้นสามารถหาได้จากตัวแปรที่เรียกว่า ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท,  $ZT$  (Figure of merit) ดังสมการ

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (2.149)$$

โดยค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทนี้เป็นตัวแปรที่ไม่มีหน่วย สำหรับวัสดุใดๆ ที่สามารถผันพลังงานได้ดีนั้นจะมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทสูงซึ่งต้องมีสมบัติ 3 ประการได้แก่ 1. มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง 2. วัสดุนั้นต้องมีแรงดันไฟฟ้าที่ต่ำหรือสภาพการนำไฟฟ้าที่ดี และ 3. วัสดุต้องนำความร้อนไม่ดีหรือสภาพการนำความร้อนต่ำ สำหรับการศึกษสมบัติของสารเทอร์โมอิเล็กทริกส์ใดๆ ที่ไม่มีการวัดค่าสภาพการนำความร้อน เราสามารถหาประสิทธิภาพในการผันพลังงานได้จากค่าปัจจัยกำลัง (Power factor)  $PF$  ดังสมการ

$$PF = S^2 \sigma \quad (2.150)$$

วัสดุที่มีค่าปัจจัยกำลังสูงก็จะสามารถผันพลังงานได้ดีเช่นกัน โดยวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะให้ค่าปัจจัยกำลังสูงที่สุด ดังรูปที่ 2.14



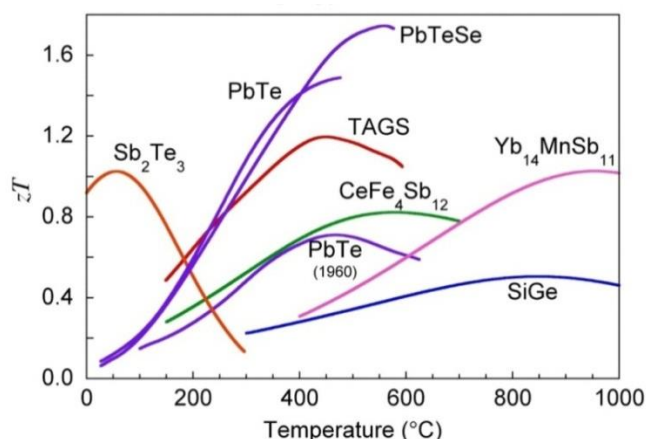
รูปที่ 2.14 แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุที่เป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ [29]

ค่าสภาพการนำความร้อนและสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำสุดในกลุ่มที่เป็นฉนวนและมีค่าสูงสุดในกลุ่มที่เป็นโลหะ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าสูงสุดในกลุ่มที่เป็นฉนวนและมีค่าต่ำสุดในกลุ่มที่เป็นโลหะเมื่อนำคุณสมบัติทั้ง 3 ประการมาคำนวณหาค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท พบว่า กลุ่มที่เป็นสารกึ่งตัวนำเป็น

วัสดุเหมาะสมที่ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มากที่สุด โดยมีค่าความหนาแน่นของพาหะประมาณ  $10^{19}$  เซนติเมตร<sup>3</sup>

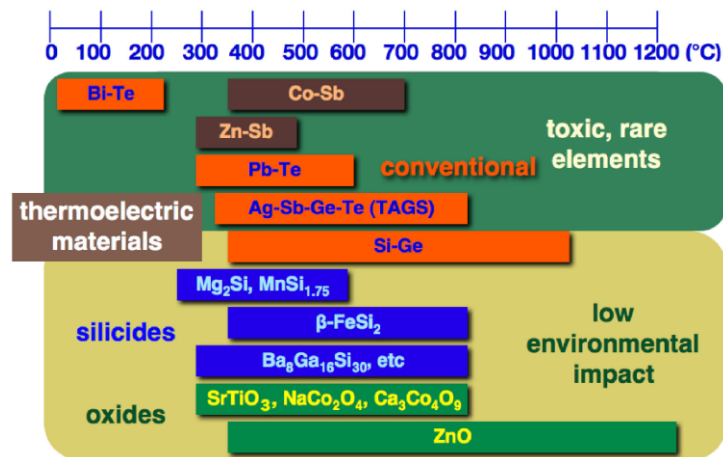
### 2.3 สารเทอร์โมอิเล็กทริกส์เตลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีความสามารถในการผันพลังงานได้ดีมีอยู่มาก ดังแสดงในรูปที่ 2.15 แต่จะสังเกตได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แต่ละชนิดนั้นสามารถผันพลังงานได้ดีในช่วงที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เช่น  $Sb_2Te_3$  ผันพลังงานได้ดีได้ดีในช่วงอุณหภูมิต่ำ  $PbTe$ , TAGS,  $PbTeSe$ ,  $CeFe_4Sb_{12}$  และ  $PbTe$  ผันพลังงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิมัสูงนั้ก ส่วน  $Yb_{14}MnSb_{11}$  และ  $SiGe$  ผันพลังงานได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูง



รูปที่ 2.15 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิดต่างๆ [29]

อย่างไรก็ตาม วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ดังที่กล่าวมายังพบข้อจำกัดในการใช้งานอยู่บางประการ อาทิ เช่น กลุ่ม bismuth telluride ( $Bi_2Te_3$ ) [29] เมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงจะมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทลดลง ซึ่งจะทำให้เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิมัไม่เกิน 450 เคลวิน และยังพบว่าเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูงซึ่งจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้ สารตั้งต้นในการผลิตมีราคาสูงอีกด้วย สำหรับกลุ่ม silicon germanium (Si-Ge) [29] เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงไม่เกิน 1,300 เคลวิน ทั้งนี้ พบว่าสารชนิดนี้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายและสารตั้งต้นมีราคาสูงเช่นกัน จากข้อจำกัดดังกล่าวทำให้นักวิจัยได้สรรหาและพัฒนาวัสดุที่สามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี ไม่เป็นพิษกับสิ่งแวดล้อม เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยาก นั่นคือ สารประกอบออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 แสดงความเป็นพิษของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดต่างๆ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น [30]

สารประกอบออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีความนิยมให้การทำกรวิจัยและประยุกต์ใช้งาน ได้แก่ สารเดลลาฟอสไซต์ (delafossite) ซึ่งมีสูตรทั่วไป คือ  $ABO_2$  และสูตรทางเคมี คือ  $A^+B^{3+}(O^{2-})_2$  เมื่อองค์ประกอบของไอออนแต่ละส่วนประกอบไปด้วยธาตุต่างๆ ดังต่อไปนี้ [31]

ไอออน A ประกอบด้วยธาตุ  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pt^+$  และ  $Pd^+$

ไอออน  $B^{3+}$  จำแนกได้เป็น 4 กลุ่มดังนี้

กลุ่มที่1 เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh

กลุ่มที่2 เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ Sc, Y, La

กลุ่มที่3 เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ B, Ga, Al, In, Tl

กลุ่มที่4 เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ Pr, Nd, Sm, Eu

นอกจากนี้ สารประกอบเดลลาฟอสไซต์สามารถแบ่งตามสมบัติการนำไฟฟ้าออกเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มโลหะและกลุ่มสารกึ่งตัวนำ โดยสารประกอบจะแสดงสมบัติเป็นโลหะเมื่อตำแหน่งของไอออน  $A^+$  เป็นธาตุ  $Pt^+$  หรือ  $Pd^+$  และแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อตำแหน่งของไอออน  $A^+$  เป็นธาตุ  $Cu^+$  หรือ  $Ag^+$  [32] ดังแสดงดังรูปที่ 2.17 สารเดลลาฟอสไซต์ชนิดหนึ่ง คือ  $CuAlO_2$  เป็นสารกึ่งตัวนำ ที่มีความเสถียรในการนำมาใช้งาน สังเคราะห์ง่าย และสารตั้งต้นมีราคาถูกอีกทั้งยังสามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติเมื่อเทียบกับ  $Bi_2Te_3$  และ Si-Ge แต่อย่างไรก็ตามยังมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้น นักวิจัยจึงได้ปรับปรุงสมบัติสารประกอบ  $CuAlO_2$  ให้มีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น

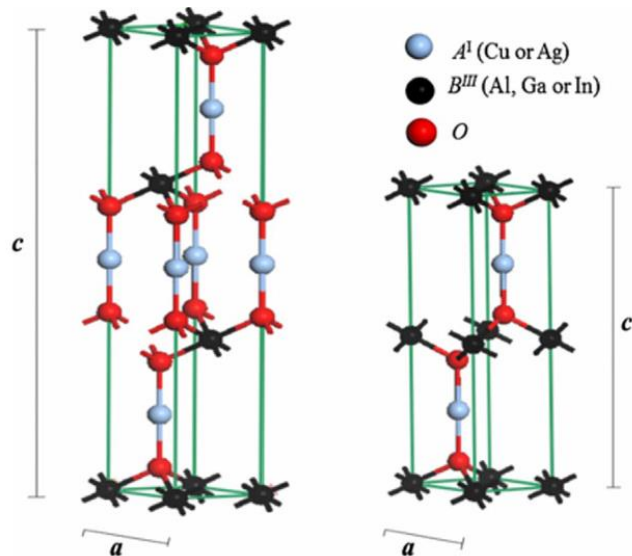
จากรูป 2.17 จะสังเกตเห็นว่าสารประกอบ  $CuAlO_2$  มีหลายรูปแบบทั้งแบบโครงผลึก แบบแท่งและแบบฟิล์มบาง โดยทั้งสามรูปแบบเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพีซึ่งแบบแท่งจะมีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงที่สุด อีกทั้งยังมีค่าความคล่องตัวปรับเปลี่ยนได้ โครงสร้างของสารประกอบ  $CuAlO_2$  มียูนิทเซลล์แบบเฮกซะโกนอล มีค่าคงที่โครงผลึก  $a = b \neq c$  และมีเซลล์พื้นฐานแบบรอมโบฮีดรัล ทว่ามีสเปกกรุปสองรูปแบบ ได้แก่ แบบโพลิชนิด  $3R$  ( $R-3m$ ) มีค่า  $a$  เท่ากับ 2.8813 อังสตรอม และมีค่า  $c$  เท่ากับ 17.1006 อังสตรอม และแบบโพลิชนิด  $2H$  ( $P6_3/mmc$ ) ซึ่งมีค่า  $a$  เท่ากับ 2.8809 อังสตรอม และมีค่า  $c$  เท่ากับ 11.4023 อังสตรอม [33,34] ตามรูปที่ 2.18

Composition	Form	$\sigma$ (S/cm)	Type	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V s)
AgCoO <sub>2</sub>	Crystal	$6.7 \times 10^{-5}$	<i>p</i>	
AgCoO <sub>2</sub>	Film	0.2		
AgCrO <sub>2</sub>	Bulk	$1.4 \times 10^{-6}$		
AgFeO <sub>2</sub>	Crystal	$3.3 \times 10^{-8}$		
AgGaO <sub>2</sub>	Crystal	$2 \times 10^{-8}$		
AgGaO <sub>2</sub>	Bulk	$2.5 \times 10^{-7}$		
AgInO <sub>2</sub>	Crystal	$1 \times 10^{-4}$		
AgInO <sub>2</sub>	Film	$1 \times 10^{-5}$		
AgNiO <sub>2</sub>	Bulk	100		
Composition	Form	$\sigma$ (S/cm)	Type	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V s)
PdCoO <sub>2</sub>	Crystal	475	Metal	
PtCoO <sub>2</sub>	Crystal	1000	Metal	
			Metal	

Composition	Form	$\sigma$ (S/cm)	Type	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /V s)
CuAlO <sub>2</sub>	Crystal	$6.3 \times 10^{-4}$	<i>p</i>	
CuAlO <sub>2</sub>	Bulk	0.36	<i>p</i>	0.1–0.4
CuAlO <sub>2</sub>	Film	0.015–2	<i>p</i>	0.13–10
CuCoO <sub>2</sub>	Crystal	$5 \times 10^{-6}$		
CuCrO <sub>2</sub>	Bulk	$3.5 \times 10^{-5}$		
CuCrO <sub>2</sub>	Film	1	0.1	
CuEuO <sub>2</sub>	Bulk	0.06	<i>n</i>	
CuFeO <sub>2</sub>	Crystal	2		
CuFeO <sub>2</sub>	Bulk	0.65	<i>p</i>	0.27
CuFeO <sub>2</sub>	Bulk	$1.9 \times 10^{-5}$	<i>n</i>	$1 \times 10^{-6}$
CuGaO <sub>2</sub>	Bulk	$5.6 \times 10^{-3}$	<i>p</i>	0.1
CuGaO <sub>2</sub>	Film	$5.6\text{--}6.3 \times 10^{-3}$	<i>p</i>	0.23
CuInO <sub>2</sub>				
CuLaO <sub>2</sub>	Bulk	$6 \times 10^{-3}$		
CuNdO <sub>2</sub>	Bulk	1.8		
CuPrO <sub>2</sub>	Bulk	0.1		
CuScO <sub>2</sub>	Film	$1.2 \times 10^{-4}$		
CuSmO <sub>2</sub>	Bulk	0.18		
CuYO <sub>2</sub>	Bulk	0.025		
			Semiconductor	

รูปที่ 2.17 แสดงสารเตลาฟอสเฟต 2 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มของโลหะ และกลุ่มของสารกึ่งตัวนำ พร้อมทั้งสมบัติบางประการ



รูปที่ 2.18 แสดงโครงสร้างผลึกของสารเตลาฟอสเฟต (ซ้าย) เป็นแบบโพลีชนิด 3R (3R polytype) (ขวา) เป็นแบบโพลีชนิด 2H (2H polytype)

สารประกอบ CuAlO<sub>2</sub> ประกอบไปด้วย Cu มีเลขออกซิเดชัน 1+ และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 2 โดย Cu จะจับกับออกซิเจน 2 อะตอมอย่างเชิงเส้นเป็นรูปดัมเบล (O-Cu-O) Al มีเลขออกซิเดชัน 3+ และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 โดย Al จะจับกับออกซิเจน 6 อะตอมเป็นหกเหลี่ยมแปดหน้า และ O มีเลขออกซิเดชัน 2- และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 โดย O จับกับ Cu 1 อะตอม และ Al 3 อะตอม เป็นรูปเตตระฮีดรัล

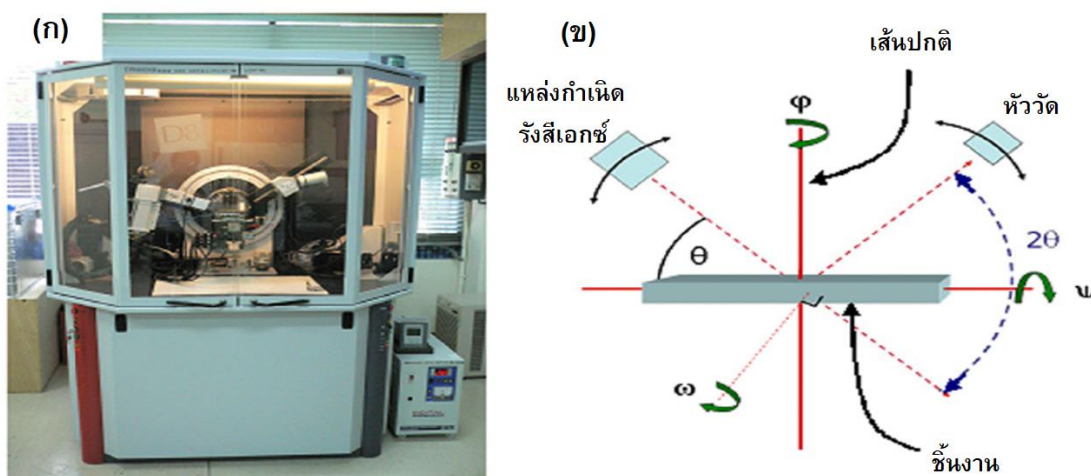
## 2.4 เครื่องมือและหลักการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์นั้นจะวิเคราะห์ปัจจัยต่างๆ เกี่ยวข้องกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพนำความร้อน และค่าสภาพนำไฟฟ้า ซึ่งทั้งสามตัวแปรนี้มีผลโดยตรงกับค่าฟิสิกส์ของเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ตามสมการ (2.149) ซึ่งเป็นตัวแปรที่บ่งบอกถึงความสามารถในการผันพลังงานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ โดยเครื่องมือพร้อมหลักการทำงานแต่ละชนิดเป็นไปตามหัวข้อที่จะนำเสนอต่อไปนี้

### 2.4.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD)

เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือการแทรกสอดของคลื่นรังสีเอกซ์เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์ธาตุหรือสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยเทคนิคนี้อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานในค่ามุมตกกระทบต่างๆ จากนั้นใช้หัววัดเป็นตัวรับข้อมูลรังสีเอกซ์ที่สะท้อนกลับออกมาดังรูปที่ 2.19 เนื่องจากมุมในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่างซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะตัวของสารแต่ละชนิด ด้วยเหตุนี้ข้อมูลที่ได้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุได้หลากหลาย อาทิเช่น ชนิดของธาตุหรือสารประกอบ ระบบผลึก และค่าแลตทิซพารามิเตอร์ เป็นต้น

รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้ารูปแบบหนึ่งที่มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร จึงมีสมบัติของคลื่นกล่าวคือสามารถเกิดปรากฏการณ์แทรกสอดได้ การพิจารณาเทคนิคนี้จะเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการ

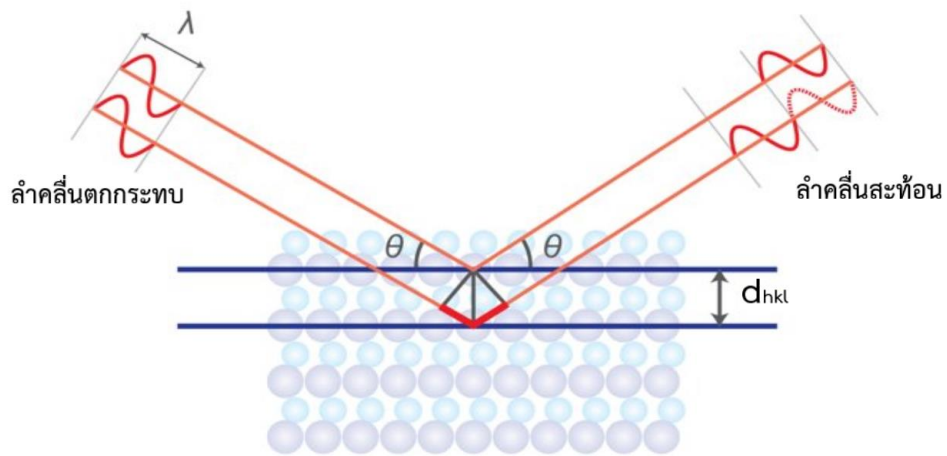


รูปที่ 2.19 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และหลักการการทำงานของเครื่อง [39]

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.151)$$

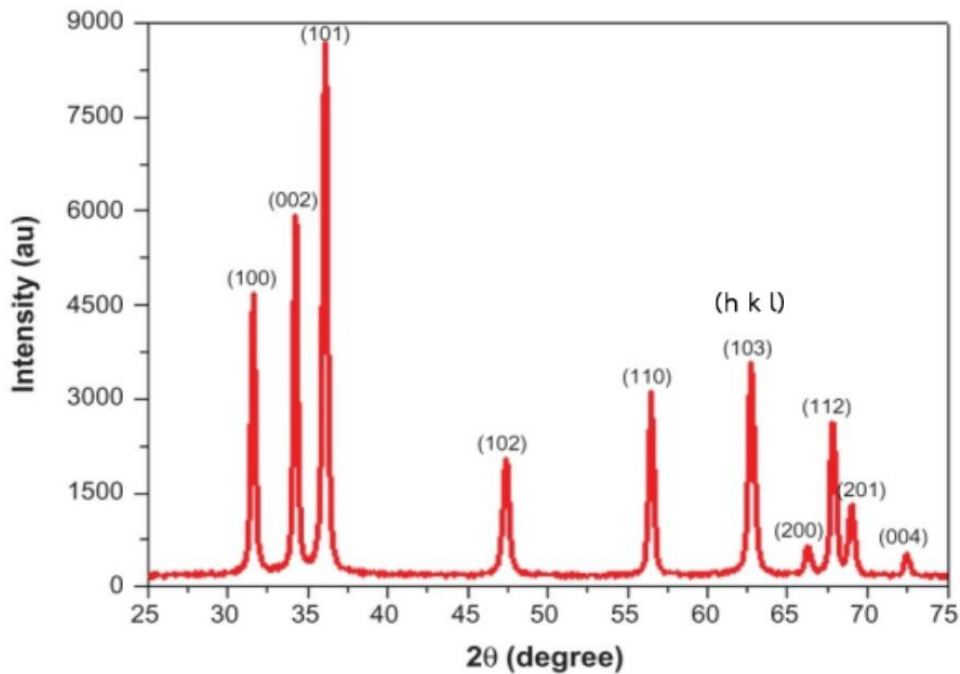
เมื่อ	$d_{hkl}$	คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก หรือ d-spacing
	$n$	คือ ตำแหน่งของการแทรกสอดซึ่งเป็นเลขจำนวนเต็มมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์
	$\theta$	คือ ค่ามุมตกกระทบหรือมุมสะท้อนจากระนาบที่กำลังพิจารณา

กฎของแบรกก์จะพิจารณาโครงสร้างผลึกในภาพที่ว่าโครงสร้างผลึกประกอบไปด้วยระนาบของอะตอมที่สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบตามกฎการสะท้อน ทั้งนี้ ลำคลื่นที่ถูกสะท้อนออกมาจากระนาบต่างๆ จะมีความเข้มสูง (เนื่องจากเกิดการแทรกสอดแบบเสริมระหว่างระนาบ) ก็ต่อเมื่อระยะระหว่างระนาบของผลึกของคลื่นที่ถูกสะท้อนจากระนาบใดๆ กับระนาบข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงการตกกระทบและสะท้อนของคลื่นรังสีเอกซ์ตามกฎของแบรกก์

เมื่อคำนวณโดยใช้ความสัมพันธ์เชิงตรีโกณมิติทำให้ทราบว่าเส้นสีแดงในรูปที่ 2.20 มีค่าเท่ากับ  $d_{hkl} \sin \theta$  ดังนั้นความแตกต่างระหว่างระยะทางเดินของคลื่นทั้งสองจึงมีค่าเท่ากับ  $2d_{hkl} \sin \theta$  ด้วยเหตุนี้ จากแนวคิดของแบรกก์และการคำนวณจึงเป็นตามสมการ (2.151) ทั้งนี้ ลักษณะสัญญาณที่วัดได้จากสารตัวอย่างจะเป็นไปดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 แสดงตัวอย่างผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ตัวเลขที่แสดงอยู่เหนือจุดสูงสุดของสัญญาณหรือพีค (peak) ในรูปที่ 2.21 คือ ดัชนีมิลเลอร์ (Miller indices) ซึ่งสามารถหาได้จากการใช้ส่วนกลับของจุดตัดของระนาบผลึกบนแกน X Y Z ในหน่วยเซลล์ (unit cell) และทำให้เป็นเลขจำนวนเต็ม โดยค่า h k l มีความสัมพันธ์กับจุดตัดบนแกน X Y Z ตามลำดับ ในการทดลองหากเราทราบความยาวคลื่นและมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เราสามารถคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบของผลึกได้จากสมการ (2.151) หากสารตัวอย่างที่นำไปทดสอบมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลจะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของผลึกได้ดังสมการ (2.152) [40]

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.152)$$

ทั้งนี้ เรายังสามารถคำนวณหาค่าขนาดของเกรน (Grain size) ได้จากสูตรของเชอร์เรอร์ (Sherrer's formula)

$$D_G = \frac{\xi \lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta} \quad (2.153)$$

เมื่อ  $D_G$  คือ ขนาดของเกรน และ  $\beta_{2\theta}$  คือ ระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุด (FWHM) และ  $\xi$  คือ ค่าปัจจัยรูปร่างโดยทั่วไปจะมีค่าอยู่ในช่วง 0.8 ถึง 1.0 ทั้งนี้ ขึ้นกับลักษณะโครงสร้างผลึกที่ปรากฏ ทั้งนี้ การตรวจวัดด้วยเครื่องวิเคราะห์รังสีเอกซ์ยังสามารถหาค่า

ความเครียดของสารตัวอย่างได้จากความสัมพันธ์ระหว่างระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดกับค่าความเครียด,  $\varepsilon_s$  ดังสมการ

$$\varepsilon_s = \frac{\beta_{2\theta}}{4 \tan \theta} \quad (2.154)$$

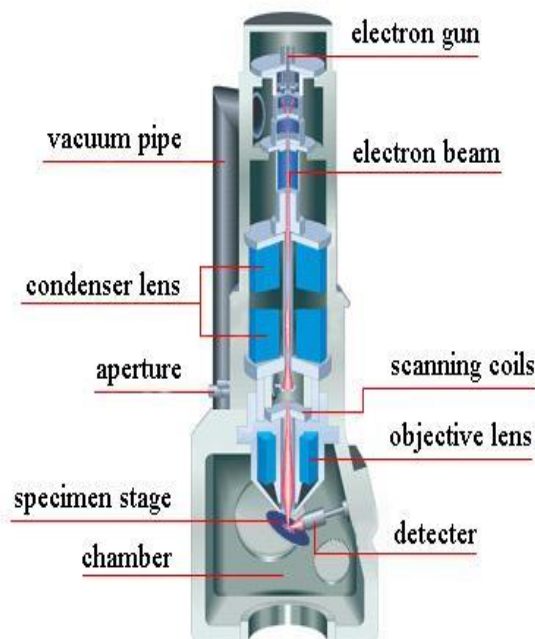
จากสมการ (2.153) และ (2.154) แสดงให้เห็นว่าระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็นครึ่งหนึ่งของความเข้มสูงสุดขึ้นอยู่กับทั้งขนาดของเกรนและความเครียด ด้วยเหตุนี้ จึงจัดรูปสมการใหม่และนำทั้งสองปัจจัยนี้มารวมกันจะเรียกว่าสมการวิลเลียมสัน-ฮอลล์ (Williamson-Hall equation) ดังสมการ (2.155)

$$\beta_{2\theta} \cos \theta = \frac{\xi \lambda}{D_G} + 4 \varepsilon_s \sin \theta \quad (2.155)$$

สมการ (2.155) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ถ้ากำหนดให้  $\beta_{2\theta} \cos \theta$  เป็นตัวแปรตาม  $4 \sin \theta$  เป็นตัวแปรต้น โดยจะมีค่า  $\varepsilon_s$  และ  $\frac{\xi \lambda}{D_G}$  เป็นความชันและจุดตัดแกน y ตามลำดับ

#### 2.4.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดนี้เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของธาตุในตำแหน่งต่างๆ ของสารตัวอย่างด้วยลำอิเล็กตรอนที่มีกำลังไม่สูงมาก ทั้งนี้ กำลังขยายมากกว่า 3,000 ถึง 100,000 เท่า สามารถทำการศึกษาสารตัวอย่างได้หลายรูปแบบ อาทิเช่น ของแข็ง ผง ฟิล์มเคลือบ ตัวอย่างทางชีวภาพ เป็นต้น การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสามารถกระทำได้ 2 ระบบ ได้แก่ โหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูง (high vacuum mode) และโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศต่ำ (low vacuum mode) โดยโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงจะให้ทั้งรายละเอียดและกำลังขยายของภาพสูง ภาพที่ได้จึงมีความคมชัด สำหรับสารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ด้วยโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงต้องนำไฟฟ้าและไม่มีความชื้น หากสารตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าจะต้องสามารถเคลือบทองหรือคาร์บอนได้โดยไม่ทำลายลักษณะผิวสารตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ทดสอบ ในส่วนของโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศต่ำจะให้รายละเอียดและกำลังขยายต่ำสำหรับสารตัวอย่างที่จะนำมาวิเคราะห์ด้วยโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศต่ำต้องไม่มีความชื้น อาจจะไม่นำไฟฟ้าก็ได้ จึงไม่ต้องมีการเคลือบผิวตัวอย่างด้วยทองหรือคาร์บอน งานวิจัยนี้เลือกใช้โหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงเนื่องจากต้องการภาพที่มีความคมชัด และสารตัวอย่างสามารถนำไฟฟ้าได้ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงอธิบายหลักการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดที่มีความเป็นสุญญากาศสูงเท่านั้น

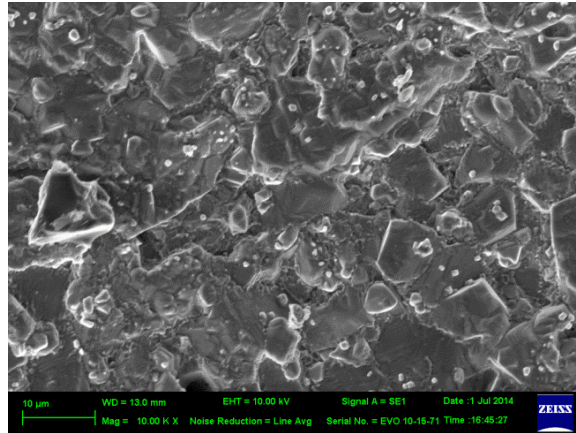


รูปที่ 2.22 แสดงส่วนประกอบของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [41]

หลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะใช้ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) เป็นแหล่งกำเนิด โดยแหล่งกำเนิดนี้ถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงให้ขดลวดทั้งสแตนท์ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมา จากนั้นจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามลำกล้องซึ่งภายในลำกล้องต้องเป็นสภาพสุญญากาศเพื่อที่จะให้อิเล็กตรอนเคลื่อนโดยไม่สูญเสียพลังงาน ทั้งนี้ ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) อย่างน้อย 2 ชุดและปริมาณอิเล็กตรอนถูกควบคุมโดยแอปเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องเปิดที่มีขนาดต่างๆกันตามลักษณะการใช้งาน เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกๆที่เรียกว่า เลนคอนเดนเซอร์ (condenser lens) เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์ของอิเล็กตรอน (electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้ไปตกกระทบบนผิวตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่าง บริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนจะเกิดสัญญาณต่างๆ ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกัน จากนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณและส่งไปประมวลเป็นภาพแสดงบนจอภาพ โดยสัญญาณภาพที่ได้แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ได้แก่

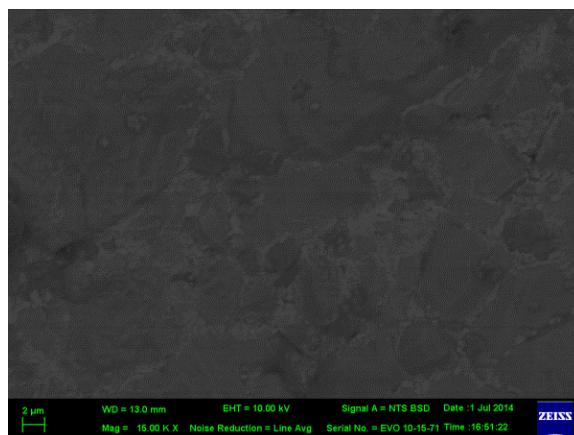
(ก) โหมดภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image หรือ SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จากอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบนำไฟฟ้าหรือแถบพลังงานเวเลนซ์ของสารตัวอย่าง ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยอิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานจะถูกประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจ พลังงานศักย์ที่ใช้เร่งอิเล็กตรอนสามารถปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5 ถึง 30 กิโลโวลต์ ตามประเภทของชิ้นงาน ทั้งนี้ สามารถ

เพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะกำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า



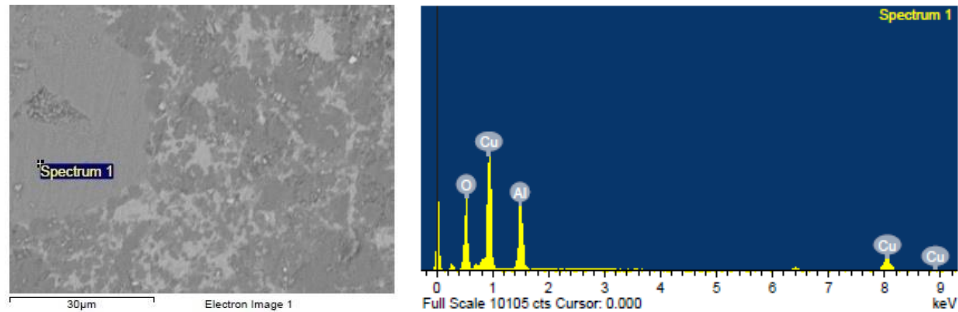
รูปที่ 2.23 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

(ข) โหมดภาพจากการกระเจิงกลับอิเล็กตรอน (Backscattered Electron Image หรือ BEI) คือ ภาพที่เกิดจากอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับซึ่งเกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มาจากปืนอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมของธาตุในชิ้นงานเพียงบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกจากชิ้นงานค่าพลังงานต่างๆ ที่กระเจิงกลับจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงานสัญญาณภาพที่ได้จากตัวรับสัญญาณที่รับเอาพลังงานจากการสะท้อนที่พื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) ด้วยเหตุนี้ การกระเจิงกลับอิเล็กตรอนจึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้



รูปที่ 2.24 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดการกระเจิงกลับอิเล็กตรอน





รูปที่ 2.26 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

โดยงานวิจัยนี้จะใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดวัดในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เพื่อดูลักษณะพื้นผิวโหมดและการกระเจิงกลับอิเล็กตรอนเพื่อดูเนื้อสารในบริเวณนั้นๆ ซึ่งภาพที่แสดงออกมาจะมีความเข้มของสีที่แตกต่างกัน และวิเคราะห์สัดส่วนของธาตุโดยการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้าง

#### 2.4.3 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค (ZEM-3)

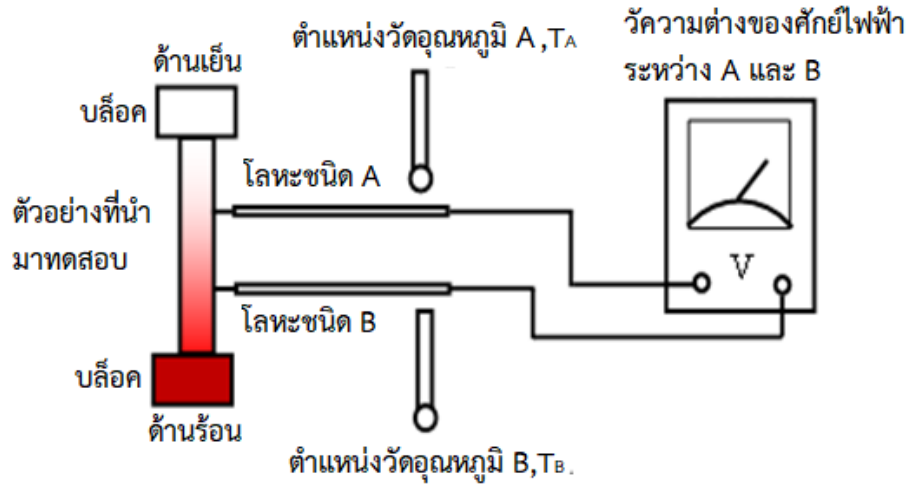
เครื่อง ZEM -3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยการวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิและค่าความต้านทานทางไฟฟ้าของวัตถุแต่ละชนิด ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ตัวเครื่องประกอบยึดอยู่บนฐานเดียวกันและสามารถแยกส่วนออกจากกันได้เป็นอิสระ ดังรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.27 แสดงเครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3

การวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีหลักการดังต่อไปนี้ คือ สารตัวอย่างหรือชิ้นงานมาวางอยู่ในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบนและด้านล่างของเตาให้ความร้อน ดังรูปที่ 2.28 ขณะที่สารตัวอย่างได้รับความร้อนจากเตาจะส่งผลให้ด้านล่างมีอุณหภูมิสูงกว่า จากนั้นจะใช้หลักการของเทอร์โมคัปเปิลมาทำการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยทำการต่อโลหะต่างชนิดกัน A และ B บริเวณ 2 จุดบนสาร

ตัวอย่าง จากนั้นทำการวัดอุณหภูมิบริเวณบริเวณพื้นผิวของโลหะทั้งสองชนิด กำหนดให้เป็นตัวแปร  $T_A$  และ  $T_B$  ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันทำการวัดแรงดันไฟฟ้าตกคร่อมโลหะทั้งสอง



รูปที่ 2.28 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [42]

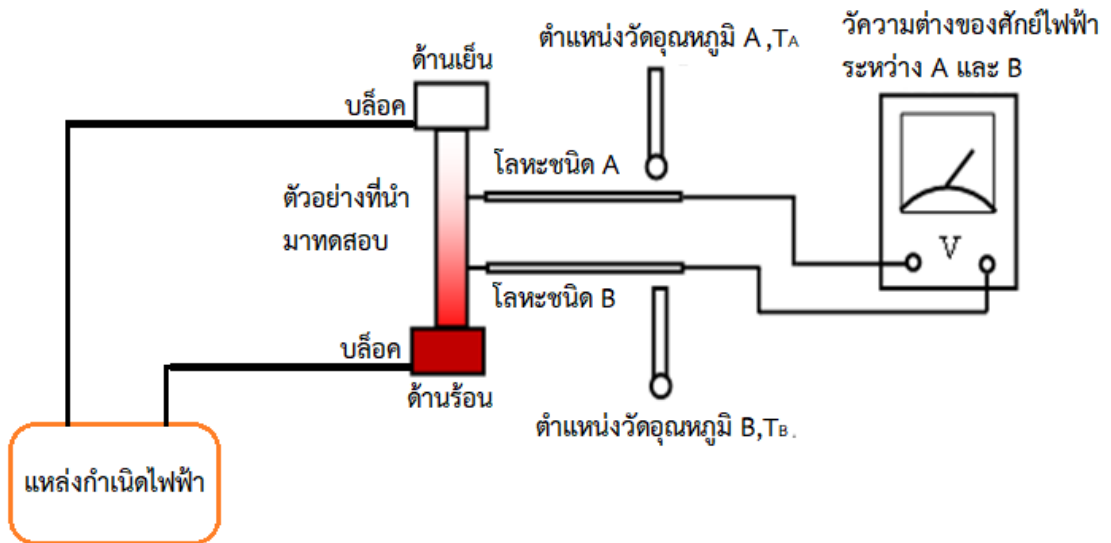
เมื่อได้ค่าต่างๆ แล้ว นำมาหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามสมการ (2.1) ได้ดังสมการ (2.156)

$$S = \frac{V_B - V_A}{T_B - T_A} \quad (2.156)$$

ทั้งนี้ ยังสามารถหาอุณหภูมิเฉลี่ยที่ได้จากการวัด,  $T$  จากสมการ (2.157)

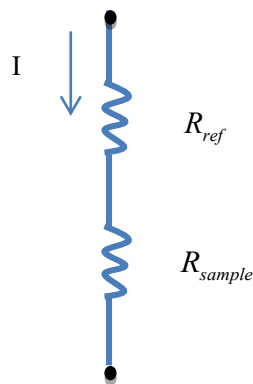
$$T = \frac{T_B + T_A}{2} \quad (2.157)$$

ในส่วนของการหาค่าความสภาพนำไฟฟ้าจะมีการเพิ่มเติมกระบวนการเพียงเล็กน้อย กล่าวคือ ต้องหาค่าสภาพต้านทานก่อนจึงจะนำมาคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้าต่อไป โดยการใช้แหล่งกำเนิดไฟฟ้าจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับวงจรบริเวณบล็อกด้านบนและบล็อกด้านล่าง ดังรูปที่ 2.29 และกำหนดความต้านอ้างอิงขึ้นมากำหนดให้เป็น  $R_{ref}$  เพื่อที่จะหาความต้านทานของสารตัวอย่างซึ่งกำหนดให้เป็น  $R_{sample}$  จากนั้นทำการวัดความต่างศักย์ตกคร่อมความต้านทานอ้างอิง



รูปที่ 2.29 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน [42]

อาศัยกฎการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.30 แสดงวงจรอย่างง่ายในการการแบ่งแรงดันไฟฟ้า

จากรูปที่ 2.29 เมื่อจ่ายกระแสผ่านตัวต้านทาน  $R_{ref}$  และ  $R_{sample}$  กระแสที่ไหลเข้าจะมีค่าเท่ากัน

$$I_{ref} = I_{sample} \quad (2.158)$$

เมื่อได้ค่าจากการทดลองต่างๆ แล้วจะนำใช้กับกฎของโอห์ม,  $V = IR$  เพื่อเปรียบเทียบค่าแรงดันไฟฟ้าและความต้านทานของสารตัวอย่างกับค่าที่อ้างอิง ดังสมการ

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \quad (2.159)$$

ดังนั้น ความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่างจึงมีค่าเป็นไปตามสมการ

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.160)$$

จากสมการค่าความต้านทานของสารตัวอย่างที่ได้ เราสามารถนำมาหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้ดังสมการ

$$\rho_{sample} = \frac{R_{sample} \times L_{sample}}{A_{sample}} \quad (2.161)$$

เมื่อ  $\rho_{sample}$  คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (โอห์มต่อเมตร)  
 $A_{sample}$  คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน (ตารางเมตร)  
 $L_{sample}$  คือ ความยาวของชิ้นงาน (เมตร)

เมื่อได้ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าแล้ว เราจะสามารถหาสภาพนำไฟฟ้าได้ดังสมการ

$$\sigma_{sample} = \frac{1}{\rho_{sample}} \quad (2.162)$$

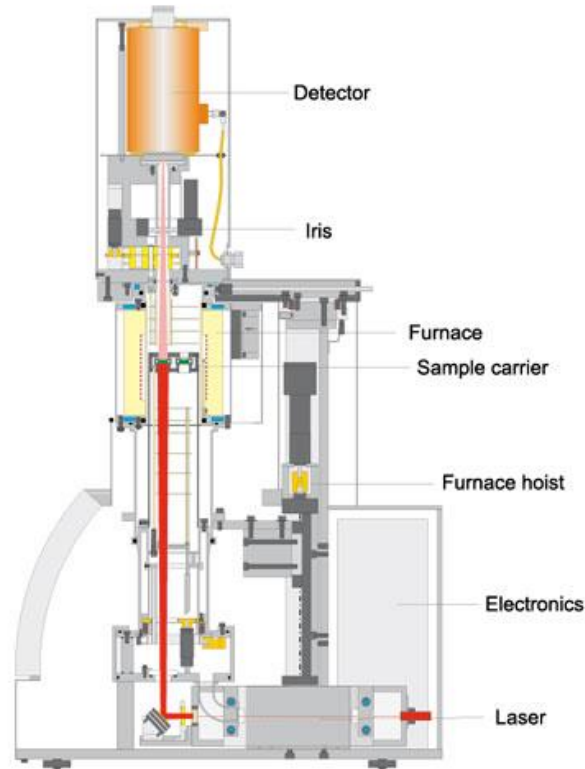
#### 2.4.4 เครื่องวัดค่าสภาพการนำความร้อน

การวัดสภาพนำความร้อนในงานวิจัยนี้ใช้วิธีเลเซอร์แฟลช (laser flash method) ด้วยเครื่อง TC-7000 H ของบริษัท ULVAC-RIKO ซึ่งเป็นเครื่องมือที่อาศัยการปล่อยเลเซอร์ไปกระทบกับผิวของสารตัวอย่างให้เกิดความร้อนและเกิดถ่ายโอนความร้อนไปยังตำแหน่งต่างๆ ของสารตัวอย่างนั้น โดยมีหลักการทำงาน คือ เมื่อเริ่มทำการทดสอบจะปล่อยเลเซอร์ไปยังเลนส์และไปกระทบกับผิวสารตัวอย่างโดยภายในอุปกรณ์ที่ใส่สารตัวอย่างเป็นระบบสุญญากาศ เมื่อเลเซอร์ตกกระทบที่ผิวด้านหน้าของสารตัวอย่างจะเกิดพลังงานความร้อนแพร่ผ่านสารตัวอย่างไปอีกด้านหนึ่งดังรูปที่ 2.32 (ก) โดยที่ผิวด้านล่างของสารตัวอย่างจะถูกวัดอุณหภูมิโดยอินฟาเรดเทอร์โมมิเตอร์ จากนั้นจะบันทึกกราฟวัดออกมาเป็นอุณหภูมิและเวลาที่เกิดการแพร่ความร้อนไปอีกด้านหนึ่งซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.32 (ข)

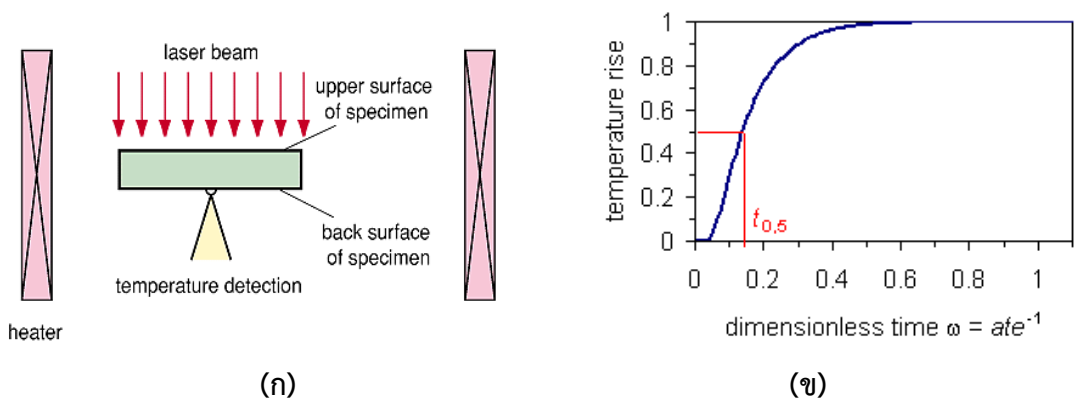
การคำนวณค่าสภาพนำความร้อนด้วยวิธีเลเซอร์แฟลชจะอาศัยหลักการแพร่กระจายความร้อน (thermal diffusivity) กล่าวคือ การวัดสภาพนำความร้อนที่เป็นสัดส่วนกับความหนาแน่นและค่าความร้อนจำเพาะของสารตัวอย่าง ดังสมการ

$$\alpha = \frac{k}{c_p \rho} \quad (2.163)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าการแพร่กระจายความร้อน (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)  
 $c_p$  คือ ความจุความร้อน (จูลต่อโมล-เคลวิน)  
 $\rho$  คือ ความหนาแน่น (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)



รูปที่ 2.31 แสดงส่วนประกอบของเครื่องเลเซอร์แฟลช



รูปที่ 2.32 แสดง (ก) หลักการเลเซอร์แฟลช (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับอุณหภูมิ

ในการทำการทดลองเราจะเริ่มจากการหาค่าการแพร่กระจายความร้อน ดังสมการ

$$\alpha = \frac{1.37h^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.164)$$

เมื่อ  $t_{1/2}$  คือ เวลาเมื่ออุณหภูมิของสารตัวอย่างขึ้นไปถึงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด  
 $h$  คือ ความหนาของชิ้นงาน

เมื่อทราบค่าการแพร่กระจายความร้อนแล้วเราจะหาค่าความร้อนจำเพาะของสารตัวอย่างจากสมการ (2.165)

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m\Delta T} = \frac{\Delta Q}{\rho V \Delta T} \quad (2.165)$$

เมื่อ  $\Delta Q$  คือ ปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืน (จูล)  
 $m$  คือ มวลของสารตัวอย่าง  
 $V$  คือ ปริมาตรของสารตัวอย่าง

ทั้งนี้ ในการคำนวณนั้นเราจำเป็นต้องนำสารตัวอย่างไปเปรียบเทียบกับสารที่ทราบค่าความร้อนจำเพาะที่อยู่แล้วในการให้พลังงานความร้อนที่เท่ากัน หากกำหนดให้ตัวแปรต่างๆ ของสารที่ทราบค่าความร้อนจำเพาะแล้วเป็นไปตามสมการ (2.166)

$$\Delta Q' = \rho' V' c'_p \Delta T' \quad (2.166)$$

และสารตัวอย่างที่ไม่ทราบค่าความร้อนจำเพาะเป็นไปดังสมการ (2.167)

$$\Delta Q = \rho V c_p \Delta T \quad (2.167)$$

โดยที่  $\Delta Q = \Delta Q'$  ดังนั้นสมการ (2.166) เท่ากับสมการ (2.167) จะได้

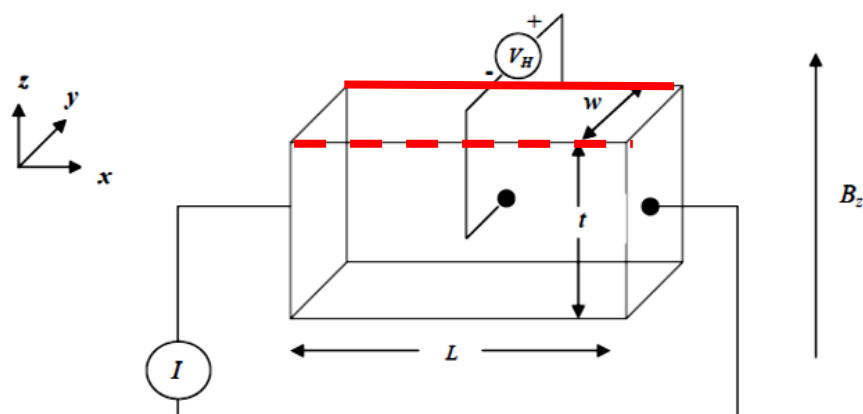
$$\rho' V' c'_p \Delta T' = \rho V c_p \Delta T \quad (2.168)$$

$$c_p = \frac{\rho' V' c'_p \Delta T'}{\rho V \Delta T} \quad (2.169)$$

เมื่อได้ทั้งค่าการแพร่กระจายความร้อนและค่าความร้อนจำเพาะแล้ว นำไปแทนค่าลงในสมการ (2.163) จากนั้น จะได้ค่าสภาพนำความร้อนออกมา

### 2.4.5 เครื่องวัดความหนาแน่นของพาหะและสภาพการนำไฟฟ้า

เครื่องวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุหรือเครื่อง VersaLab มีความสามารถในการควบคุมอุณหภูมิของชิ้นงานได้ตั้งแต่ 50 เคลวิน ถึง 400 เคลวิน โดยไม่ต้องใช้ในโตรเจนเหลวและสามารถให้สนามแม่เหล็กสูงสุดได้ถึง 30 เทสลา มีความสามารถในการวัดทั้งสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางแม่เหล็ก ควบคุมผ่านเครื่องคอมพิวเตอร์ผ่านโปรแกรม MutiVu โดยสามารถวัดคุณสมบัติทางกายภาพของวัสดุได้ทั้งหมด 3 โหมดการทำงาน คือ 1. โหมดการวัดสมบัติแม่เหล็กโดยเทคนิคการสั่นชิ้นงาน (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) 2. โหมดการวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Transport Option, ETO) และ 3. โหมดการวัดคุณสมบัติทางความร้อน (Thermal Transport) โดยในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง VersaLab หาค่าความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ปรากฏการณ์ฮอลล์

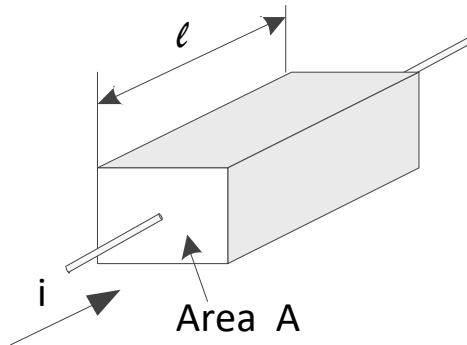


รูปที่ 2.33 แสดงวงจรสำหรับวัดค่าแรงดันฮอลล์

รูปที่ 2.33 แสดงแผ่นตัวนำที่มีความกว้าง  $t$ , ยาว  $L$  และหนา  $W$  ในกรณีนี้ยกตัวอย่างสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) โดยมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านในทิศจากด้านซ้ายไปด้านขวา ทำให้มีสนามไฟฟ้าคือ  $E = V/L$  (พาหะประจุคืออิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในทิศตรงข้ามกับกระแสไฟฟ้าจากด้านขวาไปด้านซ้าย) เมื่อใส่สนามแม่เหล็ก  $B_z$  ในทิศพุ่งขึ้นและตั้งฉากฐานของแผ่นตัวนำจะเกิดแรงแม่เหล็ก  $F_B$  กระทำกับอิเล็กตรอนทำให้อิเล็กตรอนเบนไปทางด้านหน้าของแผ่นตัวนำ (เส้นประทึบ) เมื่อเวลาผ่านไปจะมีอิเล็กตรอนถูกผลักไปที่ด้านหน้าจำนวนมาก ส่วนด้านหลัง (เส้นทึบ) จะเกิดประจุไฟฟ้าบวกจำนวนมากเช่นกัน การที่มีประจุไฟฟ้าต่างชนิดกันที่ทั้งสองด้านทำให้เกิดสนามไฟฟ้าเรียกว่า สนามไฟฟ้าฮอลล์ (hall field,  $E_H$ ) ในแผ่นตัวนำ สนามไฟฟ้าที่เกิดในแผ่นตัวนำมีความสัมพันธ์กับความต่างศักย์  $V_H$  คือ  $V_H = E_H W$  ดังนั้น การต่อขั้วของมัลติมิเตอร์เพื่ออ่านค่าแรงดัน  $V_H$  ดังรูปที่ 2.33 ค่าแรงดันจะเป็นลบ สำหรับกรณีที่แผ่นตัวนำมีคุณสมบัติเป็นชนิดพี (p-type) ค่าแรงดัน  $V_H$  จะมีค่าเป็นบวก ดังนั้น เราจึงสามารถระบุชนิดของสารกึ่งตัวนำได้ถ้าหากเราทราบทิศทางของกระแสและทิศทางของสนามแม่เหล็ก โดยอัตราเร็วลอยเลื่อนของประจุพาหะสามารถเขียนได้ดังสมการ

$$I_x = nev_x A \quad (\text{n-type}) \quad \text{หรือ} \quad I_x = pev_x A \quad (\text{p-type}) \quad (2.170)$$

- เมื่อ  $I_x$  คือ กระแสในทิศ +x ที่เกิดจากสนามไฟฟ้า (แอมแปร์)  
 $n, p$  คือ ปริมาณของพาหะต่อปริมาตร  
 $A$  คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแสในหน่วย (ตารางเซนติเมตร)



รูปที่ 2.34 แสดงพื้นที่หน้าตัดของชิ้นงานด้านที่ฉีดกระแส

เมื่อใช้ความสัมพันธ์ของแรงไฟฟ้าเท่ากับแรงแม่เหล็ก จะได้

$$q|E_H| = q|v_x \cdot B_z| \quad (2.171)$$

แทนค่าสมการ (2.171) ลงในสมการ (2.170) จะได้ว่า

$$V_H = E_H W = -\frac{I_x B_z}{ent} \quad (\text{n-type}) \quad (2.172)$$

และ

$$V_H = E_H W = \frac{+I_x B_z}{ept} \quad (\text{p-type}) \quad (2.173)$$

จะพบว่าในสมการทั้งสองตัวแปร  $V_H$ ,  $B_z$ ,  $I_x$ ,  $t$  และ  $e$  สามารถทราบได้ทั้งหมดจากการจัดเตรียมการทดลอง ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่เราจะสามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นของพาหะ (n หรือ p)

สำหรับการหาค่าสภาพคล่องของพาหะเราจำเป็นต้องนิยามค่าสัมประสิทธิ์ฮอลล์ ดังนี้

$$R_H = \frac{V_H t}{I_x B_z} \quad (2.174)$$

แทนค่าสมการ (2.175) ลงในสมการ (2.173) และ (2.174) จะได้ว่า

$$R_H = -\frac{1}{ne} \quad (\text{n-type}) \quad (2.175)$$

และ

$$R_H = \frac{1}{pe} \quad (\text{p-type}) \quad (2.176)$$

เมื่อทราบค่าความหนาแน่นของพาหะและชนิดของสารกึ่งตัวนำแล้ว จึงสามารถที่จะหาสภาพคล่องของพาหะได้จากสมการ

$$\mu = \frac{|R_H|}{\rho} \quad (2.177)$$

สภาพคล่องและความหนาแน่นของพาหะแสดงความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

$$\mu_n = \frac{1}{en\rho} \quad (\text{n-type}) \quad (2.178)$$

และ

$$\mu_p = \frac{1}{ep\rho} \quad (\text{p-type}) \quad (2.179)$$

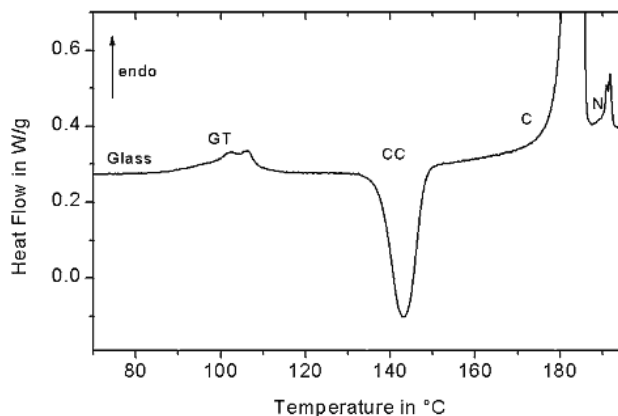


รูปที่ 2.35 แสดงเครื่องวัดความหนาแน่นของพาหะและสภาพการนำไฟฟ้า

#### 2.4.6 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimeter, DSC)

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ หรือ DSC คือ แคลอริมิเตอร์แบบหนึ่งที่ใช้เทคนิคการวัดพลังงานที่แตกต่างกัน โดยการใส่พลังงานเข้าไปในสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ

อุณหภูมิ โดยที่พลังงานที่ใส่เข้าไปจะต้องควบคุมด้วยโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ DSC curve แสดงในรูปที่ 2.36



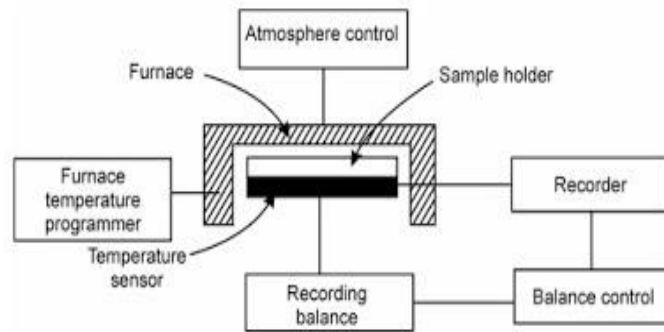
รูปที่ 2.36 แสดงลักษณะทั่วไปของ DSC curve [39]

จากนั้น เมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีหรือทางกายภาพซึ่งจะมีผลทำให้เกิดการดูดกลืนความร้อน (absorption of heat หรือ endothermic process) ของสารตัวอย่าง พลังงานความร้อนที่ต้องใส่เข้ากับสารตัวอย่างหรือกับสารอ้างอิงเพื่อให้อุณหภูมิของสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงเท่ากัน เครื่อง DSC จะวัดได้โดยตรงทั้งอุณหภูมิและพลังงานความร้อนของการเปลี่ยนแปลง

#### 2.4.7 เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA)

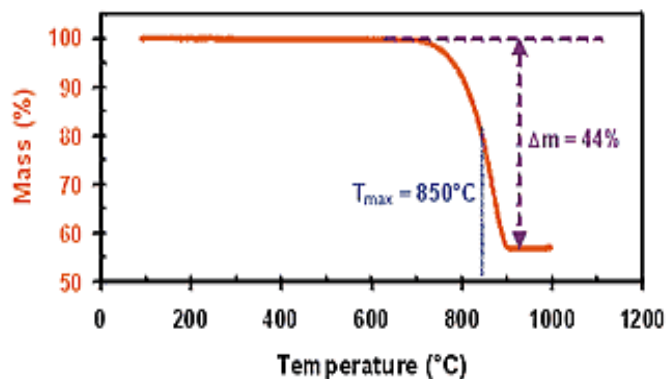
เครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนเป็นเครื่องที่ใช้วิธีการวิเคราะห์ขั้นพื้นฐานในการวิเคราะห์ความร้อนที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร เครื่องมือที่สร้างขึ้นอยู่รอบๆ เตาเผา (furnace) ซึ่งจะต่อกับ thermobalance ได้รับการพัฒนาจาก K. Honda ในปี 1915 เป็นคนแรกที่สร้างเครื่องชั่งชนิดนี้ ต่อมาได้พัฒนาให้มีไวต่อการวัดเพิ่มขึ้น และบันทึก curve ของ  $\Delta m$  vs  $T$  เป็นแบบอัตโนมัติ และควบคุมเครื่องมือตลอดจนอัตราการให้ความร้อนด้วยระบบคอมพิวเตอร์ โดยเครื่อง TGA สามารถวัด 3 วิธี คือ

1. ใช้ isothermal Thermogravimetry วิธีการนี้ใช้วัด มวลของสารตัวอย่างเป็นฟังก์ชันกับเวลาที่อุณหภูมิคงที่
2. ใช้ quasi – isothermal Thermogravimetry วิธีการนี้สารตัวอย่างจะถูกเผาจนได้มวลคงที่ในแต่ละชุดเมื่อใช้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น
3. ใช้ dynamic Thermogravimetry วิธีการนี้สารตัวอย่างจะถูกเผาในสิ่งแวดล้อมที่อุณหภูมิหลากหลายเมื่อใช้อัตราคงที่



รูปที่ 2.37 แสดงส่วนประกอบของเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน [39]

เครื่อง TGA ที่ทันสมัยประกอบด้วยส่วนที่สำคัญและจำเป็น 3 อย่าง คือ เครื่องชั่ง เตาเผา และเครื่องมือที่ใช้ควบคุม ดังรูปที่ 2.37 เครื่องชั่งเป็นที่มีไวต่อการชั่งสูง และเชื่อถือได้ ส่วนนี้จะอยู่ตรงกลางของเครื่อง บริษัทส่วนมากที่ผลิตเครื่อง TGA sensitivity ของเครื่องชั่งจะอยู่ในระดับ 1 ไมโครกรัม และน้ำหนักสูงสุดที่จะรับได้ คือ 1 กรัม โดยทั่วไปการทดลองโดยใช้ TGA ตัวอย่างจะใช้ น้ำหนักเพียง 10 ถึง 50 มิลลิกรัม ซึ่งควรจะต้องบริสุทธิ์และบดให้ละเอียด



รูปที่ 2.38 แสดงตัวอย่างผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน [43]

## 2.6.8 เครื่องวัดรูพรุนและการกระจายของรูพรุน (porosity and pore size Distribution measurement)

รูพรุนที่เกิดขึ้นในสารนั้นเกิดจากการนำผงไปขึ้นรูปและเผาอบผนึก ในกระบวนการเผาอบอุณหภูมิของสารจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง รูจะเป็นช่องว่างที่เชื่อมต่อกันไม่สนิทเป็นพื้นเดียวกัน ดังนั้นนิยามของรูพรุน คือ สัดส่วนของปริมาตรของรูต่อปริมาตรของวัสดุ เนื่องจากปริมาตรของแข็งประกอบด้วยรูหลายประเภท เช่น อนุภาคมีรูภายในที่สามารถเปิดสู่ผิวภายนอกเรียก รูพรุนเปิด (open pores) หรือหากไม่สามารถเปิดออกสู่ภายนอก เรียก รูพรุนปิด (close pores) ดังนั้นจะถือได้ว่ารูพรุนและความพรุนเป็นสมบัติของเซรามิก เพราะสามารถทำให้ทราบว่าจะนำเยื่อเซรามิกใช้งานอย่างไรเพื่อก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด การวัดขนาดของรูพรุนทำได้หลายวิธี แต่เทคนิคแต่ละเทคนิคมีข้อดีและข้อเสียดังนี้

1. Mercury Porosimetry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์รูพรุนได้อย่างแม่นยำมากแต่ไม่สามารถวิเคราะห์รูพรุนแบบปิดได้ และสามารถวัดการกระจายรูพรุนได้ในช่วง 0.003 ไมโครกรัม ถึง 360 ไมโครกรัม
2. Gas adsorption เทคนิคนี้ไม่เหมาะกับรูพรุนขนาดใหญ่แต่เหมาะสำหรับรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และสามารถวัดการกระจายของรูพรุนได้ในช่วง 0.00035-0.5 ไมโครกรัม
3. Image analysis เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้เฉพาะรูพรุนเปิด รูพรุนปิดหลังจากการขัดเท่านั้น
4. Helium pycnometry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ความพรุนตัวทั้งหมด คือ สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด แต่ไม่สามารถทราบขนาดที่แน่นอนของรูพรุนได้
5. Water adsorption เทคนิคที่ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูพรุน เช่น ขนาดและการกระจายตัวได้

จากงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดรูพรุนด้วยเทคนิค Mercury Porosimetry เป็นการวัดความพรุนโดยใช้ปรอท วิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1945 ซึ่งปรอทเป็นของเหลวที่เหมาะสมในการวิเคราะห์เนื่องจากว่าปรอทมีความตึงผิวสูงและทำให้วัสดุเปียกน้อยลง แต่อย่างไรก็ตามปรอทไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในรูพรุนได้ด้วยตัวเอง ดังนั้น พื้นฐานการตรวจวัดจึงเป็นไปตามสมการของวอสเบิร์ก (Whasbure's equation) ดังสมการที่ (2.181) ที่แสดงความสัมพันธ์ของความดันในปรอทให้อยู่ภายในรูพรุน

$$d_p = -\frac{4 \cdot \sigma_T}{P} \cos \theta \quad (2.180)$$

เมื่อ	$d_p$	คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน (เมตร)
	$\sigma_T$	คือ แรงตึงผิวของปรอท (นิวตันต่อเมตร)
	$P$	คือ ความดันที่อัดปรอท (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)
	$\theta$	คือ มุมที่ปรอทตกกระทบกับชิ้นงาน (องศา)

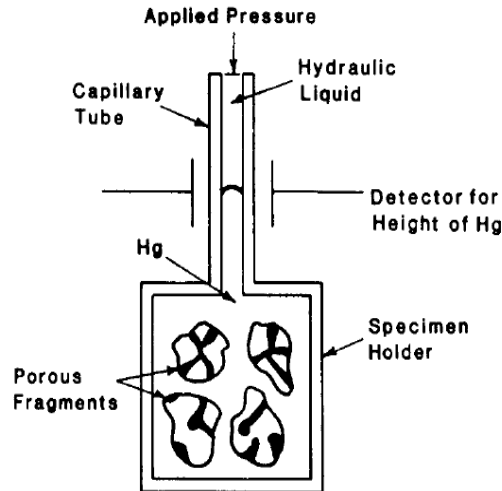
นอกจากนี้ ยังสามารถหาการกระจายตัวของรูพรุน เพื่อที่จะทราบว่ารูพรุนขนาดใดกระจายตัวอยู่ในชิ้นงานปริมาณเท่าใดได้จากสมการ

$$f_v = -[dV / d \log d_p] \quad (2.181)$$

ทั้งนี้ ยังสามารถหาความพรุนตัวของชิ้นงานได้ โดยหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ยังไม่ได้อัดด้วยปรอท และความหนาแน่นของชิ้นงานที่ถูกด้วยอัดปรอท ซึ่งเมื่อทำการอัดปรอทไปยังชิ้นงานทำให้ปรอทไปแทนที่ในรูพรุนของชิ้นงาน โดยสามารถคำนวณหาความพรุนตัวของชิ้นงานได้ดังสมการ

$$\varepsilon_D = \left(1 - \frac{\rho_{total}}{\rho_{exact}}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{V_{total}}{V_{exact}}\right) \times 100 \quad (2.182)$$

เมื่อ	$\varepsilon_D$	คือ ความพรุนตัว
	$\rho_{total}$	คือ ความหนาแน่นรวม (กิโลกรัมต่อตารางเมตร)
	$\rho_{exact}$	คือ ความหนาแน่นจริง (กิโลกรัมต่อตารางเมตร)



รูปที่ 2.39 แสดงลักษณะของรูพรุนและการกระจายของรูพรุน

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับการสังเคราะห์ วิเคราะห์ และพัฒนาสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เริ่มต้นจาก K. Park และคณะ [35] ได้เตรียมสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,433 เคลวิน และ 1,473 เคลวิน นาน 20 ชั่วโมง พบว่า สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าปัจจัยกำลังจะมีค่าสูงขึ้น พบว่ามีค่าปัจจัยกำลังสูงสุดที่อุณหภูมิ 1,140 เคลวิน คือ  $4.98 \times 10^{-5}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> และ  $6.62 \times 10^{-5}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> เมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 1,433 เคลวิน และ 1,473 เคลวิน ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้นชิ้นงานจะมีรูพรุนลดลง โดยงานวิจัยนี้ไม่ได้วิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์อย่างเฉพาะเจาะจง

K. Park และคณะ [36] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจืออะตอมของ Ca เพื่อแทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  โดยที่  $0 \leq x \leq 0.2$  แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ซึ่งพบว่าเมื่อเจือ CaO ในปริมาณที่มากทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 0.94 ไมโครเมตร ถึง 3.01 ไมโครเมตร และขนาดของรูพรุนจะลดลงจากร้อยละ 29.3 ถึงร้อยละ 6.8 และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ  $x = 0.1$  จะมีสภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ ซีเบค สูงที่สุด และมีค่าปัจจัยกำลังที่อุณหภูมิ 1,140 เคลวิน เป็น  $7.82 \times 10^{-5}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> สำหรับงานวิจัยนี้วิเคราะห์ค่าสภาพนำไฟฟ้าโดยใช้แบบจำลองแถบพลังงานตามสมการ (2.107) และ (2.120)

N. Wongcharoen และ T. Gaewdang [37] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจืออะตอมของ Ni เพื่อแทนที่อะตอมของ Al ทำให้มีโครงสร้างเป็น  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  โดยที่  $0 \leq x \leq 0.1$  แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,423 เคลวิน เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง เกรนมีขนาดลดลงจาก 6 ไมโครเมตร ถึง 2 ไมโครเมตร และขนาดของรูพรุนจะลดลงจากร้อยละ

49.68 ถึงร้อยละ 46.40 และนอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อ  $x = 0.1$  จะมีค่าปัจจัยกำลังสูงสุดสำหรับงานวิจัยนี้วิเคราะห์ค่าสภาพนำไฟฟ้าโดยใช้แบบจำลองแถบพลังงานตามสมการ (2.107) และ (2.120)

K. Park และคณะ [8] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งมีโครงสร้างเป็น  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  โดยที่  $0 \leq x \leq 0.2$  ได้ทำการเตรียมชิ้นงานโดยการนำเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน นาน 20 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเจือ Fe ในปริมาณมากทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นจาก 0.94 ไมโครเมตร ถึง 2.73 ไมโครเมตร และพบว่าเมื่อ  $x = 0.1$  จะมีค่าปัจจัยกำลังสูงสุดที่เป็น  $1.1 \times 10^{-4}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> ที่อุณหภูมิ 1,140 เคลวิน โดยงานวิจัยนี้ไม่ได้วิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกอย่างเฉพาะเจาะจง

Yi Cheng Liou และคณะ [38] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งมีโครงสร้างเป็น  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  โดยที่  $x = 0, 0.1$  และ  $0.2$  แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ถึง 1,623 เคลวิน เพื่อที่จะหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำให้ค่าปัจจัยกำลังสูงสุดและเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน พบว่าโครงสร้างหลักของตัวอย่างเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์แต่ก็ยังมีโครงสร้างสปินเนล ( $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ) กระจายอยู่เล็กน้อย เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน โดยที่  $x$  เท่ากับ 0.1 ทำให้ค่าปัจจัยกำลังสูงสุดเป็น  $5.49 \times 10^{-5}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> ที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน โดยงานวิจัยนี้ไม่ได้วิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกอย่างเฉพาะเจาะจง

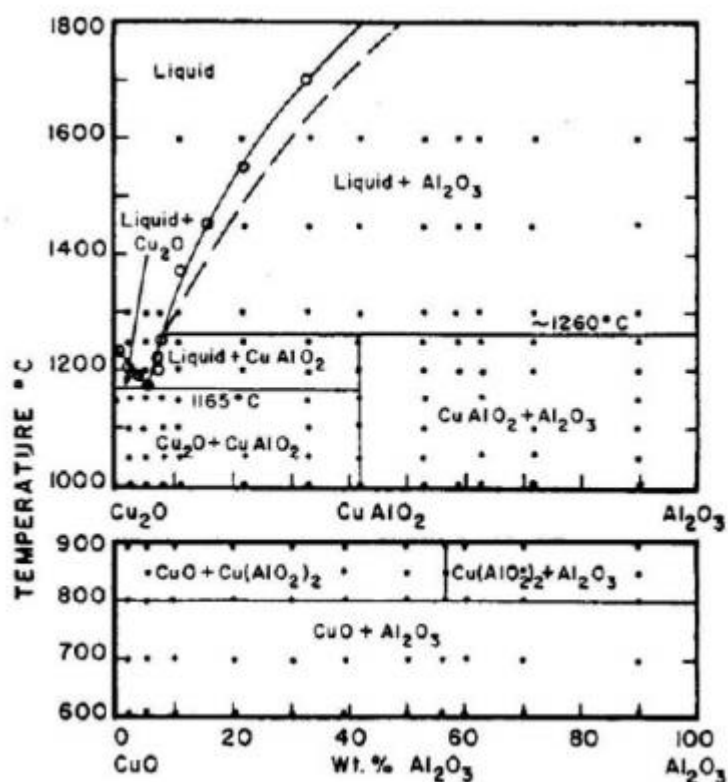
V. Siritwongrunson และคณะ [9] ได้ทำการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งมีโครงสร้างเป็น  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  โดยอุณหภูมิที่ใช้เผา คือ 1,333 เคลวิน 1,423 เคลวิน และ 1,473 เคลวิน ผลปรากฏว่าอุณหภูมิที่ให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงสุด คือ 1,333 เคลวิน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.014 วัตต์ที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน จุดที่น่าสังเกต คือ ตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ให้ค่าสภาพนำความร้อนและค่าปัจจัยกำลังสูงสุด เท่ากับ  $5.7$  โอห์ม<sup>-1</sup>เซนติเมตร<sup>-1</sup> และ  $9.81 \times 10^{-5}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> เมื่อวัดที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน แต่กลับมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทต่ำที่สุด ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงนำประเด็นนี้ไปทำการศึกษาต่อในกรณีการการเติมแบ่งให้กับสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน เพื่อเพิ่มค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทให้กับวัสดุชนิดนี้ สำหรับการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่า ค่าสภาพนำไฟฟ้าเป็นไปตามทฤษฎีแถบพลังงานตามสมการ (2.107) และ (2.120) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นไปตามสมการ (2.151) ส่วนค่าสภาพความร้อน พบว่า ส่วนใหญ่การถ่ายโอนความร้อนเป็นผลมาจากการสั่นของโฟนอนตามหลักการกระเจิงของอุมคลับตรงกับสมการ (2.60) เมื่อวัดที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน อีกทั้งยังพบว่าค่าสภาพนำความร้อนขึ้นกับความพรุนตามสมการ (2.90)

S. Li และคณะ [11] ได้ทำการทดลองหาผลของการเติมแบ่งที่มีต่อความพรุนของเซรามิกส์พบว่า ยิ่งใส่แบ่งมากยิ่งทำให้ความพรุนเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ ยังวิเคราะห์ค่าสภาพนำความร้อนที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบกับแบบจำลองแมกซ์เวลล์-อูเคน 1 และแมกซ์เวลล์-อูเคน 2 และสมการทฤษฎีตัวกลางยังผลตามสมการ (2.81-2.83) ปรากฏว่าแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผลให้ค่าใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุดนั่นหมายความว่ารูพรุนที่เกิดขึ้นกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

Yanagiya และคณะ [6] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจืออะตอมของ Ag Ni และ Zn ไปแทนที่อะตอมของ Cu ซึ่งมีโครงสร้างเป็น  $\text{Cu}_{1-x-y}\text{Ag}_x\text{B}_y\text{O}_2$  โดย B คือ Ni และ Zn พบว่า การเติม Ag และ Ni ในอัตราส่วนร้อยละ 0.02 และ 0.001 ตามลำดับ ให้ค่าปัจจัยกำลังสูงสุด และการเติม Ag เพียงอย่างเดียวยังให้ค่าปัจจัยกำลังที่

มากกว่าสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เดิม ในการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ พบว่า วิเคราะห์เพียงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งตรงกันกับสมการ (2.152) ที่กล่าวว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ จึงเป็นเหตุให้เมื่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากจะทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าน้อย

A. Sakulalaveka, R. Sakdanuphabb [7] ได้ทำการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ซึ่งมีโครงสร้างเป็น  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  โดยที่  $0 < x < 0.06$  พบว่า  $\text{Ag}$  ไม่ได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ  $\text{Cu}$  และเมื่อเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ร้อยละ 2 เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน จะให้ค่าปัจจัยกำลังสูงสุด เท่ากับ  $8.23 \times 10^{-5}$  วัตต์-เมตร<sup>-1</sup>-เคลวิน<sup>-2</sup> ในส่วนของการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์วิเคราะห์เพียงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งตรงกันกับสมการ (2.152) ที่กล่าวว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ จึงเป็นเหตุให้เมื่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากจะทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้ามีค่าน้อย



รูปที่ 2.40 แสดงไดอะแกรมการเปลี่ยนสถานะของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ในกรณีที่สารตั้งต้นปริมาณต่างๆ และเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

## บทที่ 3

### การดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้เป็นการนำเสนอวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย วิธีการสังเคราะห์ และเทคนิคที่ใช้ศึกษาผลของการเติมแบ่งที่มีอิทธิพลต่อโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเคลือบฟอสไซด์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ต่อสมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสารเคลือบฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน นั้น ผู้วิจัยได้รับความอนุเคราะห์สารตัวอย่างจากนางสาวกนกพร ศรีกุล จากงานวิจัยเรื่องการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $\text{CuAlO}_2$  ดีลฟอสไซด์ โดยวิธีด้วยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง [44] ด้วยเหตุนี้ จึงทำการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เพียงอย่างเดียว ทั้งนี้ ผู้วิจัยได้แบ่งหัวข้อดังต่อไปนี้

- 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้เตรียมสารตัวอย่าง
- 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง
- 3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดสารตัวอย่าง

#### 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้เตรียมสารตัวอย่าง

##### 3.1.1 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบของเตาเผาฮีท Thermolyne รุ่น 47900 Furnace

รายละเอียดของเตาเผาฮีท Thermolyne รุ่น 47900 Furnace ตามรูป 3.1 มีดังต่อไปนี้

- (1) สวิตช์เปิด/ปิด
- (2) ปุ่มปรับลดอุณหภูมิ
- (3) ปุ่มปรับเพิ่มอุณหภูมิ

(4) แสดงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน

(5) แสดงอุณหภูมิเตาเผา

เตาเผาชนิดนี้ประกอบด้วยระบบควบคุมความร้อนของเตาเผาและการตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา โดยมีรายละเอียดดังนี้

### 3.1.1.1 ระบบควบคุมความร้อนของเตาเผา

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



รูปที่ 3.2 แสดงปุ่มเปิด/ปิด เตาเผา และไฟแสดงผล

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

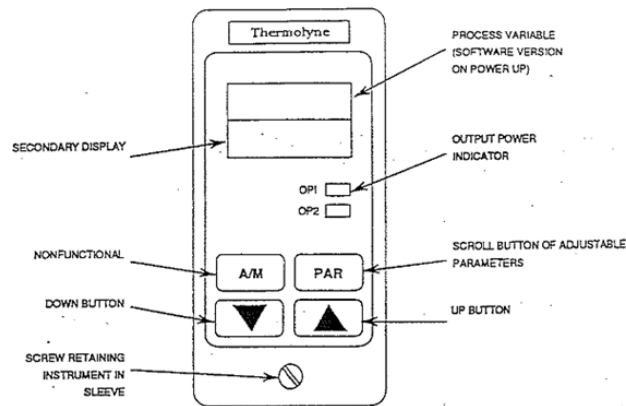
#### ก. การควบคุมอุณหภูมิด้วยตัวเอง (Manual Temperature Control)

ตัวควบคุมของเตาเผานี้ประกอบไปด้วยกลไกของเปอร์เซ็นต์การป้อนข้อมูล โดยการใช้ปุ่มกับตัวเลขอ้างอิงเพื่อตั้งอุณหภูมิ และมีเมตรแบบสเกลคู่สำหรับการอ่านค่าอุณหภูมิ ตัวควบคุมอุณหภูมิเหล่านี้จะไม่ได้รับการป้อนข้อมูลจากช่องความร้อน ดังนั้น การแสดงผลของตัวดำเนินการจำเป็นต้องได้รับการตรวจสอบให้แน่ใจว่าได้มีการการทำงานที่ถูกต้องของเตาเผา และเพื่อป้องกันอุณหภูมิที่ควบคุมไม่ได้

#### ข. การควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติ (Programmable Temperature Control)

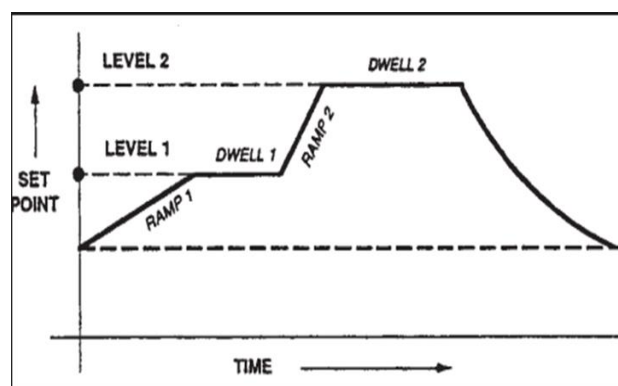
ตัวควบคุมของเตาเผานี้ประกอบไปด้วยไมโครโพรเซสเซอร์ที่มีทั้งหมด 3 โหมด (Proportional, Integral, Derivative) เป็นตัวควบคุมการตั้งจุดอุณหภูมิกับโปรแกรมป้องกันอุณหภูมิที่สูงเกินไปและ

กลไกการสับเปลี่ยนข้อมูลขาออกที่เหมาะสมเพื่อควบคุมเตาเผา ค่าที่อ่านได้บนจอแสดงผลของช่องความร้อน (ด้านบนของจอแสดงผล) และตั้งจุดอุณหภูมิที่จอแสดงผลด้านล่าง นอกจากนี้ไม่ได้กดปุ่ม PAR (Parameter) ดังแสดงตามรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงโปรแกรมควบคุมแบบ 2 ram & 2 dwell

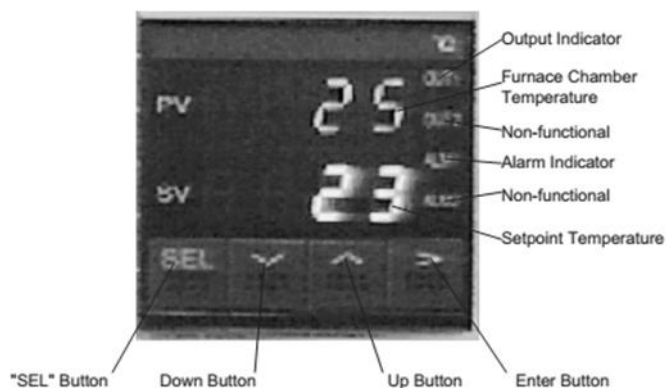
การควบคุมอุณหภูมิแบบอัตโนมัติของเตาเผารุ่นนี้ใช้การควบคุมอุณหภูมิแบบโปรแกรม 2 ram & 2 dwell ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ramp 1 คือ อัตราการเพิ่มหรือการลดของความร้อนใน องศาต่อนาที, level 1 คือ ระดับอุณหภูมิที่ ramp 1 จะขึ้นไปถึง, dwell 1 คือ ระยะเวลาใน 1 นาทีเพื่อที่ จะรักษาระดับให้คงอยู่ในระดับอุณหภูมิที่ 1, ramp 2 คือ อัตราการเพิ่มหรือลดความร้อนในองศาต่อ นาที, level 2 คือ ระดับอุณหภูมิที่ ramp 2 จะขึ้นไปถึงและ dwell 2 คือ เวลาใน 1 นาทีเพื่อที่รักษาระดับให้คงอยู่ในระดับอุณหภูมิที่ 2 ถ้าโปรแกรมอยู่ในระหว่างการดำเนินงานหรือรักษาระดับการดำเนินงานให้กดปุ่ม PAR 1 ครั้งจะปรากฏไปที่จอแสดงผลด้านล่างเพื่อบอกสถานะปัจจุบันของโปรแกรม (ramp 1, dwell 1, ramp 2, dwell 2) พร้อมด้วยบอกค่าองศาเซลเซียสหรือ องศาฟาเรนไฮ และถ้าโปรแกรมปัจจุบันอยู่ในทั้ง dwell 1 และ dwell 2 ค่าที่แสดงออกมาข้างล่างพารามิเตอร์เหล่านี้สะท้อนให้เห็นถึงเวลาที่คงอยู่ในช่วงของ dwell 1 และ dwell 2



รูปที่ 3.4 แสดงตัวอย่างลักษณะแบบจำลองการทำงานของเตาเผา

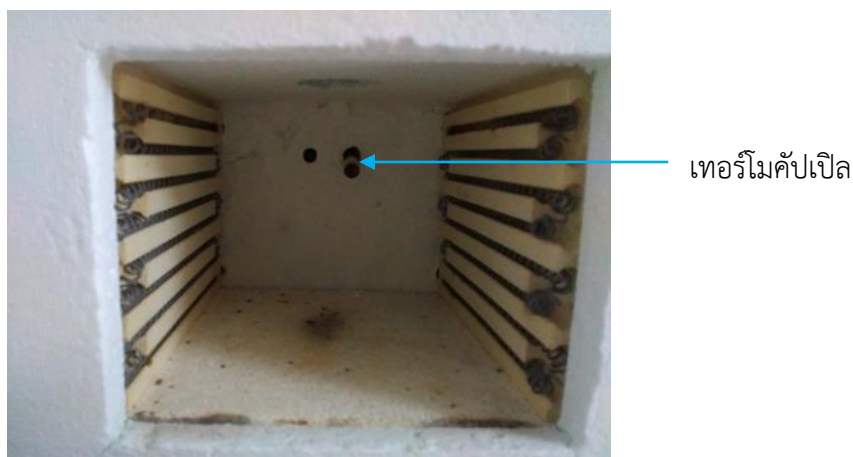
### 3.1.1.2 การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา

การควบคุมอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การใช้งานทำได้โดยการกดปุ่ม Up Button และ Down Button เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่ต้องการ โดยอุณหภูมิที่ถูกตั้งไว้จะปรากฏออกมาที่จอแสดงผลด้านล่าง ดังรูปที่ 3.5



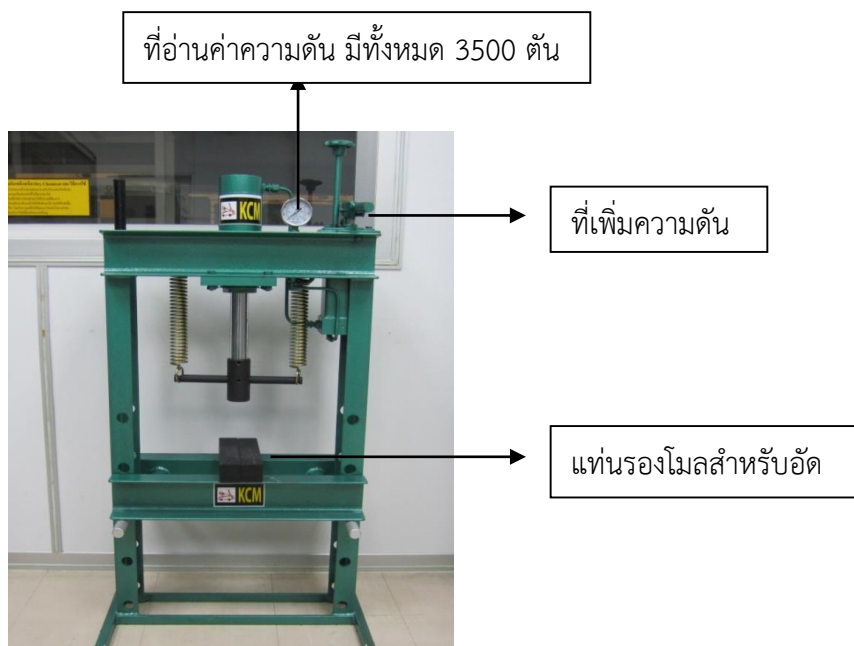
รูปที่ 3.5 แสดงจอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง

หากต้องการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ให้กดปุ่ม Up Button หรือ Down Button จนกระทั่งอุณหภูมิที่ต้องการแสดงบนจอแสดงผลจึงหยุดกด ในตอนนี้จะเริ่มให้ความร้อนแก่เตาเผา หากอุณหภูมิที่ตั้งใหม่สูงกว่าอุณหภูมิห้องในปัจจุบัน อุณหภูมิของเตาเผาจะถูกวัดโดยเทอร์โมคัปเปิลดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิและขดลวดความร้อนภายในช่องความร้อน

### 3.1.2 เครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว



รูปที่ 3.7 แสดงเครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว

เครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียวมีหน้าที่อัดสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงให้กลายเป็นแท่งวงกลม โดยที่ขนาดจะขึ้นอยู่กับแท่นตัวอย่าง ทั้งนี้ หลักการทำงานเริ่มจากนำสารตัวอย่างใส่ลงในแท่นอัดรูปวงกลม จากนั้นนำไปวางที่แท่นรองโมลสำหรับอัด เลื่อนตำแหน่งของไฮดรอลิกให้เข้ามาอัดสารตัวอย่างด้วยการโยกคันโยกที่เพิ่มความดัน ในขณะที่เพิ่มความดันที่อ่านค่าความดันจะเพิ่มขึ้น ในการทดลองนี้ผู้วิจัยอัดสารตัวอย่างที่ค่าความดันเท่ากับ 1,000 ตัน

### 3.1.3 ครกบดสาร (Alumina mortar)



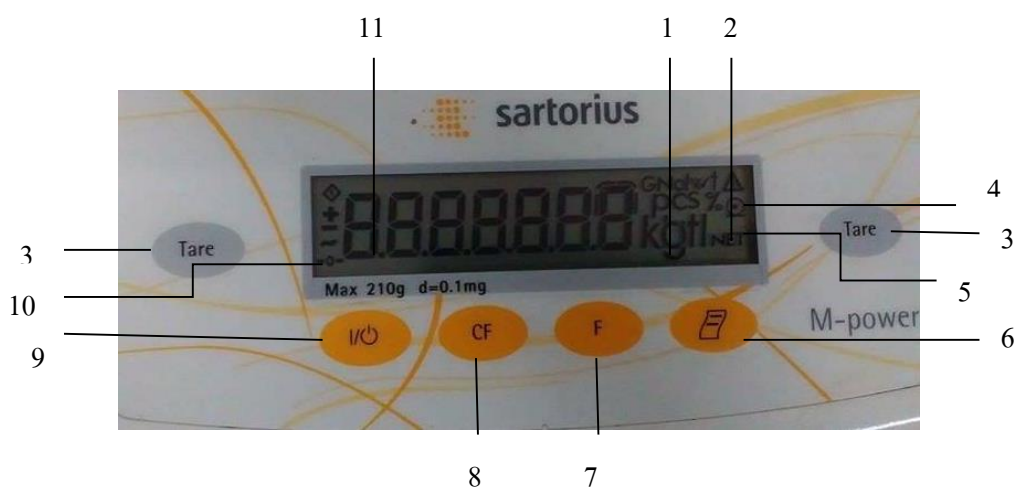
รูปที่ 3.8 แสดงครกบดสาร

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

### 3.1.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก



รูปที่ 3.9 แสดงเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากบริษัท Sartorius รุ่น AZ Series



รูปที่ 3.10 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ ของเครื่องชั่งน้ำหนัก

ส่วนประกอบและหน้าที่ของปุ่มต่างๆ ในหน้าจอแสดงผล มีดังต่อไปนี้

หมายเลข 1 หน่วยของน้ำหนัก

หมายเลข 2 ตัวบ่งชี้การคำนวณค่า (ไม่ใช่ค่าน้ำหนัก)

หมายเลข 3 หักค่าน้ำหนักของภาชนะ

หมายเลข 4 สัญลักษณ์โหมดการใช้งาน

หมายเลข 5 สัญลักษณ์มวลรวม หรือค่าสุทธิ

หมายเลข 6 การส่งออกข้อมูล ปุ่มนี้เพื่อส่งค่าที่อ่านได้ไปในตัวเชื่อมต่อข้อมูล

หมายเลข 7 เริ่มการใช้งานโปรแกรมอื่นๆ

หมายเลข 8 ปุ่มลบ (ลบการทำงาน) ปุ่มนี้โดยทั่วไปใช้ในการยกเลิกการทำงาน ออกจากโปรแกรม หรือออกจากเมนูปฏิบัติการ

หมายเลข 9 ปุ่ม เปิด/ปิด

หมายเลข 10 สัญลักษณ์สำหรับช่วงศูนย์

หมายเลข 11 แสดงค่าน้ำหนักในหน่วยน้ำหนักที่เลือก

ทั้งนี้ มีขั้นตอนการใช้งานเบื้องต้น ดังต่อไปนี้

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

### 3.1.5 แบบพิมพ์รูปวงกลม



รูปที่ 3.11 แสดงอุปกรณ์อัดเม็ดทำจากสแตนเลส

ขนาดของแต่ละส่วนของอุปกรณ์อัดเม็ดแท่งมีดังต่อไปนี้




หมายเลข (1) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.23 ซม. ความสูง 7.70 ซม.

หมายเลข (2) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.23 ซม. ความสูง 0.60 ซม.

หมายเลข (3) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.80 ซม. ความสูง 6.00 ซม.

### 3.1.6 สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมการสารตัวอย่าง

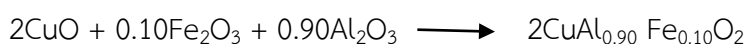
ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการวิจัย

สารตั้งต้น	ชื่อสาร	ความบริสุทธิ์	บริษัทที่ผลิต
 รูปที่ 3.12 ผง Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ผง Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Iron Oxide	99.0 %	Sigma-Aldrich
 รูปที่ 3.13 ผง CuO	ผง CuO Copper Oxide	≥98 %	Sigma-Aldrich
 รูปที่ 3.14 ผง Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ผง Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Aluminum Oxide	≥99 %	Sigma-Aldrich
	ผงแป้ง rice starch	-	Sigma-Aldrich

### 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์สารตัวอย่าง

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยทำการศึกษาสารตัวอย่าง 2 ชนิด ได้แก่ สารเคลลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม การเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เหนือที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน และสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่ผสมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก ซึ่งตัวอย่างแรกนั้นได้ความอนุเคราะห์จากนางสาวกนกพร ศรีกุล จากงานวิจัยเรื่องการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $\text{CuAlO}_2$  ดีลาฟอสไซท์ โดยวิธี Liquid Phase Sintering เพราะฉะนั้น ผู้วิจัยจึงเตรียมสารเฉพาะในส่วนของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่ผสมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก เท่านั้น ดังขั้นตอนต่อไปนี้ วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้วิธีปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction) มีขั้นตอนดังนี้

1. ผสมผงของสารเคมีตั้งต้น  $\text{CuO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ถูกชั่งตามอัตราส่วนที่คำนวณดังนี้



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

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

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

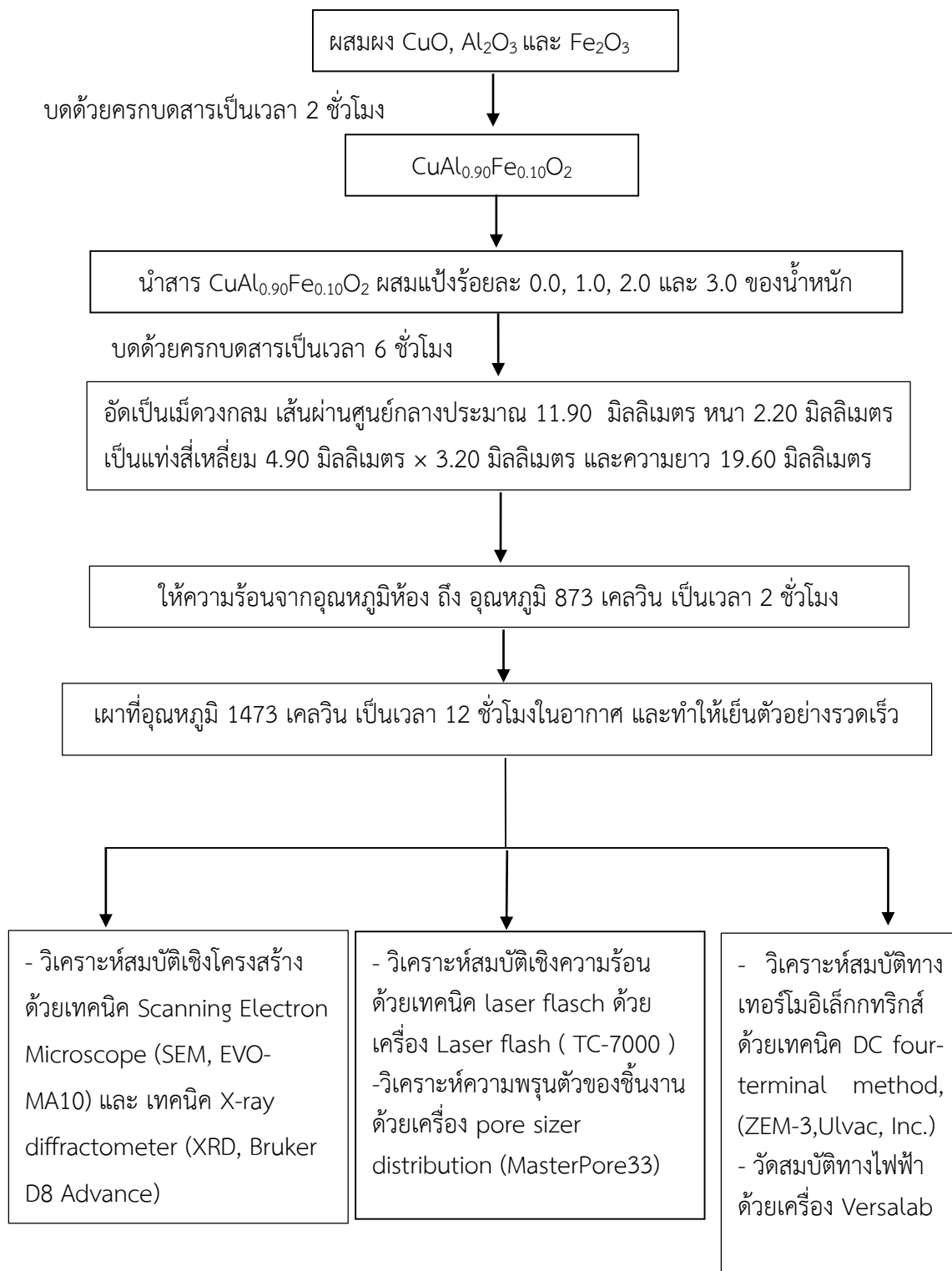
จากนั้นนำมาบดผสมกันในครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2. นำผงสารตัวอย่างที่ถูกเตรียมในข้อที่ 1 ผสมแบ่งร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของ น้ำหนัก จากนั้นนำมาบดในครกบดสารเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

3. นำผงสารตัวอย่างที่ถูกเตรียมในข้อที่ 2 ไปอัดในเป็นเม็ดวงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 11.90 มิลลิเมตร หนาประมาณ 2.20 มิลลิเมตร และเป็นแท่งสี่เหลี่ยม 4.90 มิลลิเมตร  $\times$  3.20 มิลลิเมตร และความยาวประมาณ 19.60 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกโดยใช้แรงอัดที่ 1000 ตัน

4. นำผงสารตัวอย่างที่ถูกเตรียมในข้อที่ 2 ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 873 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดสารอินทรีย์

5. นำสารตัวอย่างที่ได้ในเตาไฟฟ้าไปเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และ ทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ



รูปที่ 3.15 แผนผังการเตรียมสาร CuAl<sub>0.90</sub>Fe<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> ที่ผสมแป้งร้อยละต่างๆ

### 3.3 ขั้นตอนการตรวจวัดสารตัวอย่าง

นำสารตัวอย่าง  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่ผสมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน มาวัดวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. วัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยใช้โหมดกระเจิงกลบอิเล็กตรอนเพื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน และโหมดอิเล็กตรอนทิตยภูมิเพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 15 กิโลโวลต์ ใช้กำลังขยาย 500 เท่า ถึง 2,000 เท่า นอกจากนี้ยังวัดองค์ประกอบของสารประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยทำการวัดมุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 20 องศา ถึง 80 องศา อัตราการเพิ่มของมุมเท่ากับ 0.02 องศาต่อวินาที และวัดหาขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนด้วยเครื่องวัดรูพรุนและการกระจายของรูพรุน โดยใช้ปรอทอัดเข้าไปที่รูพรุนของสารตัวอย่าง ใช้ความดัน 30000 psi

2. วัดค่าสภาพการนำความร้อนโดยเครื่อง Laser flash (TC-7000) ทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 523 เคลวิน

3. วัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยเครื่อง ZEM – 3 ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, ทำการวัด ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน

4. วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าด้วยเครื่อง versalab เพื่อวิเคราะห์ค่าความหนาแน่นของพาหะและค่าความคล่องตัวของพาหะ โดยใช้ปรากฏการณ์ฮอลล์ที่สนามแม่เหล็ก 1.5 เทสลา ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน จากนั้นค่าที่ได้จากการวัดมาคำนวณหาค่าสภาพการนำไฟฟ้าตามทฤษฎีแถบพลังงาน

ในส่วนของ สารตัวอย่างเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน นำมาวัดวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังต่อไปนี้

1. วัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโดยใช้โหมดกระเจิงกลบอิเล็กตรอนเพื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน และโหมดอิเล็กตรอนทิตยภูมิเพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 10 กิโลโวลต์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า นอกจากนี้ยังตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างด้วยเครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์และเครื่องวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร โดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึงอุณหภูมิ 1,273 เคลวิน

2. วัดค่าสภาพการนำความร้อนโดยเครื่อง Laser flash (TC-7000) ทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 573 เคลวิน

3. วัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยเครื่อง ZEM – 3 ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, ทำการวัดในช่วงอุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน

## บทที่ 4

# ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเติมแป้ลงในสารเตลาฟอสไซท์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน

ในบทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเติมแป้ลงในสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เเผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ด้วยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง เพื่อศึกษาอิทธิพลของแป้ที่มีต่อโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  โดยการนำเสนอจะแบ่งตามหัวข้อดังต่อไปนี้

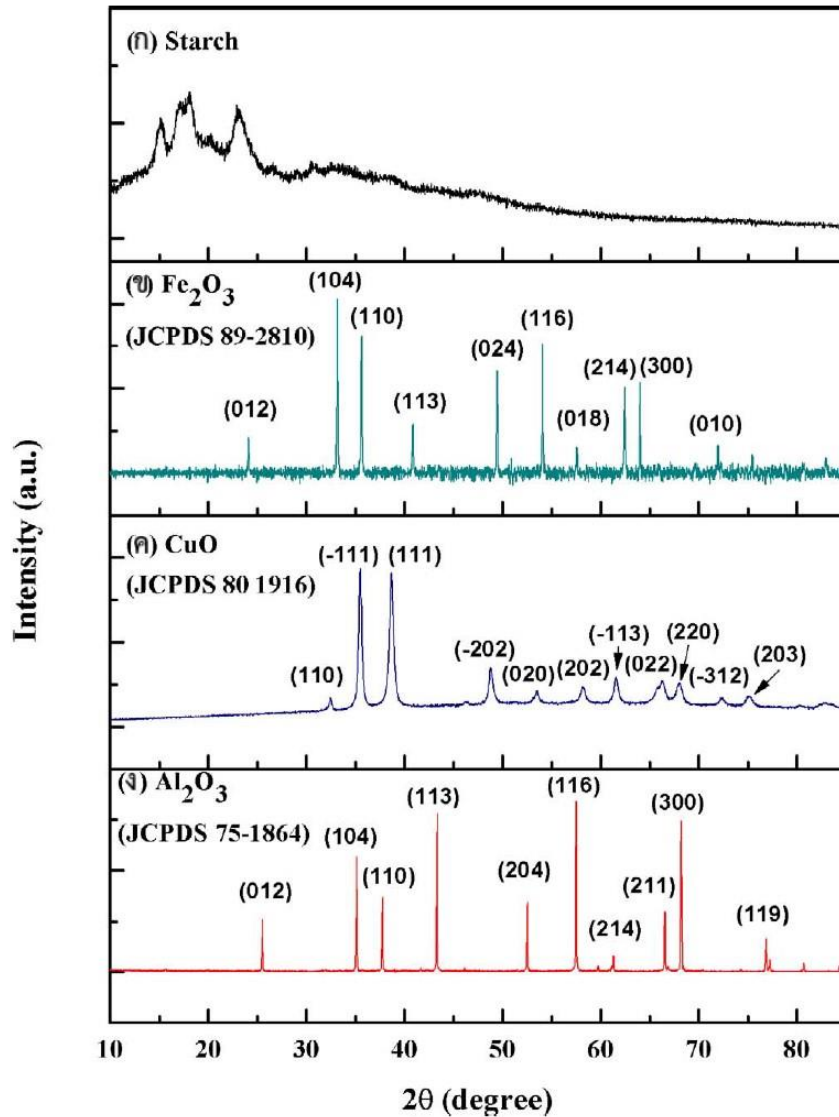
- 4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่เติมแป้
- 4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่เติมแป้
- 4.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำความร้อนของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่เติมแป้
- 4.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่เติมแป้

### 4.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างของสาร $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เติมแป้

#### 4.1.1 ผลการตรวจวัดรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

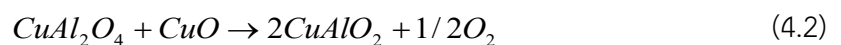
การสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแป้ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ต่อน้ำหนัก ผู้วิจัยทำการวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของสารประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ โดยทำการวัดมุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 20 องศา ถึง 80 องศา อัตราการเพิ่มของมุมเท่ากับ 0.02 องศาต่อวินาที ทั้งนี้ ผู้วิจัยได้แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้น  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และแป้ ดังรูปที่ 4.1 (ข) ถึง (ง) ผลปรากฏว่าไม่พบการเจือปนของสารอื่นๆ เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75-1864, JCPDS 80-1916 และ JCPDS 89-2810 สำหรับสาร  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ตามลำดับ ในส่วนรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแป้แสดงดังรูปที่ 4.1 (ก) พบว่า จุดสูงสุดความเข้มของการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ 15.20 องศา 17.10 องศา 18.10 องศา และ 23.08 องศา ซึ่งตรงกับแป้ที่มีโครงสร้างแบบ เอ (A type structure) หรือแป้จากข้าว (rice starch) ตามรายงานวิจัยของ X. Ma และคณะ [45,46]

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแป้ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ของน้ำหนัก โดยกำหนดให้สารตัวอย่างนั้นๆ มีสัญลักษณ์เป็นอักษร  $R_0, R_1, R_2$  และ  $R_3$  ตามลำดับ พบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดเกิดโครงสร้างเตลาฟอสไซท์เป็นหลักและมียูนิตเซลล์เป็นแบบเฮกซะโกนอลโดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75-2359 ทั้งนี้ ยังเกิดโครงสร้าง  $\text{CuO}$  เพียงเล็กน้อยที่มุม 35.60 องศา และ 38.77 องศา เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 74-1021 และเกิดโครงสร้างของ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (หรือโครงสร้างสปินเนล) ที่มุม 31.24 องศา 44.79 องศา 55.60 องศา และ 59.30 องศา เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 73 -1958 ยกเว้นชิ้นงาน  $R_0$  ที่เกิดโครงสร้าง  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ที่มุม 29.13 องศา เพิ่มมาอีกหนึ่งตำแหน่ง



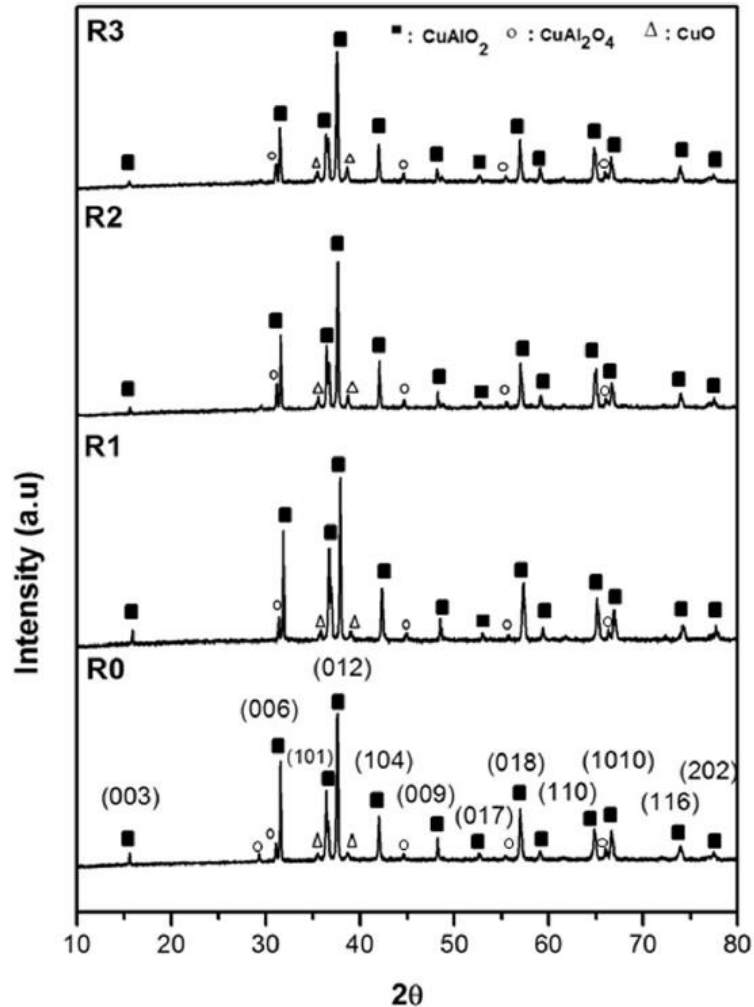
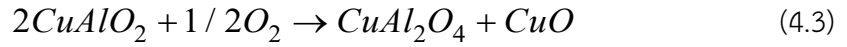
รูปที่ 4.1 แสดงผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตั้งต้น (ก) แป้ง (ข)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ค)  $\text{CuO}$  และ (ง)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ตามลำดับ

จากรายงานวิจัยของ K. Park และคณะ [35] ที่เตรียมสารประกอบโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  ด้วยปฏิกิริยาของแข็งโดยการนำสารตั้งต้น  $\text{CuO}$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ไปเผาที่อุณหภูมิ 1,433 เคลวิน และ 1,473 เคลวิน นาน 20 ชั่วโมง ได้อธิบายการเกิดโครงสร้างเตลาฟอสไฟท์จากผลการตรวจวัดด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (DSC) ว่าช่วงอุณหภูมิ 1,342 เคลวิน ถึง 1,368 เคลวิน จะเกิดปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic) ซึ่งประกอบไปด้วยปฏิกิริยาเคมี 2 ขั้นตอน ดังสมการ (4.1) และ (4.2)



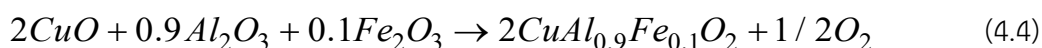
นอกจากนี้ รายงานวิจัยของ Y.Lu และคณะ [17] ที่ศึกษาผลของแก๊สออกซิเจนที่มีต่อกระบวนการหลอมเหลวสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เผา ณ อุณหภูมิต่างๆ ยังกล่าวถึงการเกิดโครงสร้าง

CuO และ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ว่าสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ (4.3) จากรายงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปถึงการเปลี่ยนจากโครงสร้างเตลาฟอสไซด์ที่เป็นโครงสร้าง  $\text{CuO}$  และ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ว่าเกิดได้ 2 กรณี คือ 1) เมื่อนำสารตัวอย่างที่มีเป็นโครงสร้างเตลาฟอสไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,023 เคลวิน นาน 20 ชั่วโมง และ 2) เมื่อนำสารตัวอย่างที่มีเป็นโครงสร้างเตลาฟอสไซด์ไปเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,173 เคลวิน



รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ( $R_0$ ), 1.0 ( $R_1$ ), 2.0 ( $R_2$ ) และ 3.0 ( $R_3$ ) ของน้ำหนัก

ในส่วนสาเหตุของการเกิดโครงสร้าง  $\text{CuO}$  และ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ในการการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  นั้น V. Siritwongrunson และคณะ [9] ได้อธิบายด้วยการใช้ผลการตรวจวัดด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ว่าช่วงอุณหภูมิ 1,333 เคลวิน ถึง 1,353 เคลวิน จะเกิดปฏิกิริยาดูดความร้อน ซึ่งเป็นช่วงของการเกิดปฏิกิริยาดังสมการ (4.4)



และช่วงอุณหภูมิ 1,353 เคลวิน ถึง 1,373 เคลวิน จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic) ซึ่งเป็นเหตุให้ผลิตภัณฑ์จากสมการ (4.4) รวมตัวกับแก๊สออกซิเจนจนเกิดเป็นโครงสร้าง CuO และ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ดังสมการ (4.3) อีกครั้งหนึ่ง

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวินที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆของน้ำหนักรวม

สารตัวอย่าง	a (Å)	c (Å)	เอกสารอ้างอิง
R <sub>0</sub>	2.856(4)	16.962(6)	
R <sub>1</sub>	2.868(4)	16.959(8)	
R <sub>2</sub>	2.871(3)	16.956(2)	
R <sub>3</sub>	2.871(9)	16.955(9)	
CuAlO <sub>2</sub>	2.856	16.943	[35]
CuFeO <sub>2</sub>	3.031	17.092	[47]

จากการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่า ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ต่อน้ำหนัก มีค่าคงที่โครงสร้างผลึก a และ c ใกล้เคียงกันในแต่ละสารตัวอย่างซึ่งใกล้เคียงกับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารเดลตาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีสมมาตรรูปแบบ *R-3m* ดังข้อมูลจากหัวข้อ 2.3 ทั้งนี้ รายงานผลการวิจัยของ K. Park และคณะ [35] กล่าวว่าสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  มีค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 2.8567 อังสตรอม และ c เท่ากับ 16.9430 อังสตรอม ในขณะที่ C. Rudradawong และคณะ [47] รายงานผลการวิจัยว่าสารประกอบ  $\text{CuFeO}_2$  มีค่าคงที่โครงสร้างผลึก a เท่ากับ 3.031 อังสตรอม และ c เท่ากับ 17.092 อังสตรอม ดังนั้น จากการวิเคราะห์ พบว่า ค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างมีค่าอยู่ระหว่างค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  กับ  $\text{CuFeO}_2$  และค่าดังกล่าวเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจากเมื่อเทียบกับค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาผลของการเติมแบ่งที่มีต่อค่าคงที่โครงสร้างผลึกแล้ว พบว่า เมื่อปริมาณแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่อน้ำหนักเพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a มีค่าเพิ่มขึ้นมาก (ทศนิยมตำแหน่งที่ 2) ในขณะที่ค่าคงที่โครงสร้างผลึก c มีค่าลดลงเล็กน้อย (ทศนิยมตำแหน่งที่ 3) ทั้งนี้ เพราะรัศมีไอออนของเหล็ก ( $\text{Fe}^{3+}$ ) และอะลูมิเนียม ( $\text{Al}^{3+}$ ) มีค่าเท่ากับ 0.65 อังสตรอม และ 0.53 อังสตรอม ตามลำดับ [8] เมื่อมีการแทรกตัวของเหล็กเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของอะลูมิเนียมจึงทำให้ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a มีค่ามากขึ้น เนื่องจากค่าโครงสร้างผลึก a เป็นค่าที่สัมพันธ์กับระนาบ  $\text{BO}_6$  แบบทรงแปดหน้า (เหล็กและอะลูมิเนียมอยู่ในตำแหน่งของ B) ผลการวิจัยนี้ชี้นำไปสู่สมมติฐานประการหนึ่งคือ แบ่งที่เติมเข้าไปส่งผลให้เหล็กแทนที่ตำแหน่งของอะลูมิเนียมได้ดีขึ้น

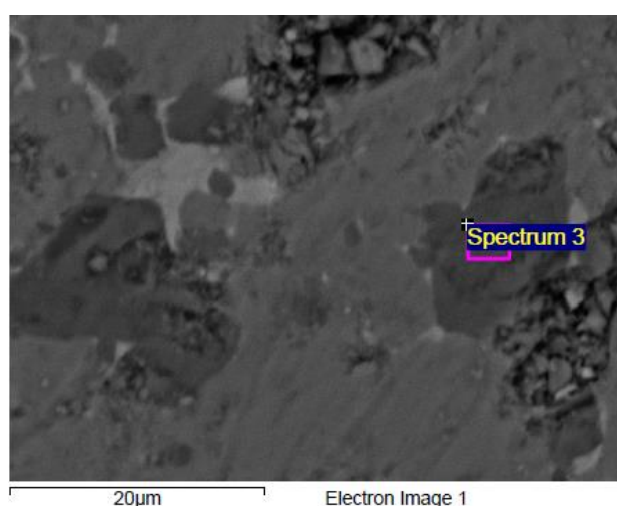
#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

การสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานเพื่อหาปริมาณและชนิดของธาตุที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง ซึ่งผลการตรวจวัดเป็นไปตามตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.4

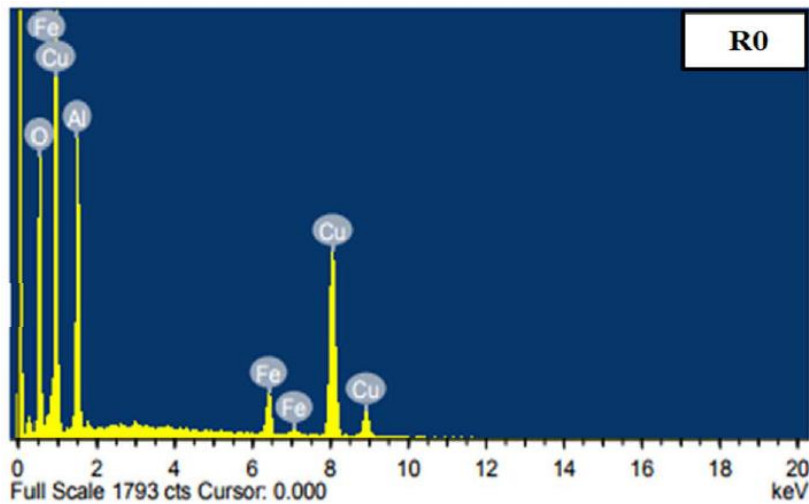
ตารางที่ 4.2 แสดงร้อยละของธาตุของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก บริเวณที่มีสีเทา

สารตัวอย่าง	ร้อยละของธาตุ			
	ทองแดง (Cu)	อะลูมิเนียม (Al)	เหล็ก (Fe)	ออกซิเจน (O)
R <sub>0</sub>	25.54	23.49	2.29	48.68
R <sub>1</sub>	25.51	22.32	2.30	49.87
R <sub>2</sub>	25.53	21.78	2.32	50.37
R <sub>3</sub>	25.52	20.96	2.32	51.20

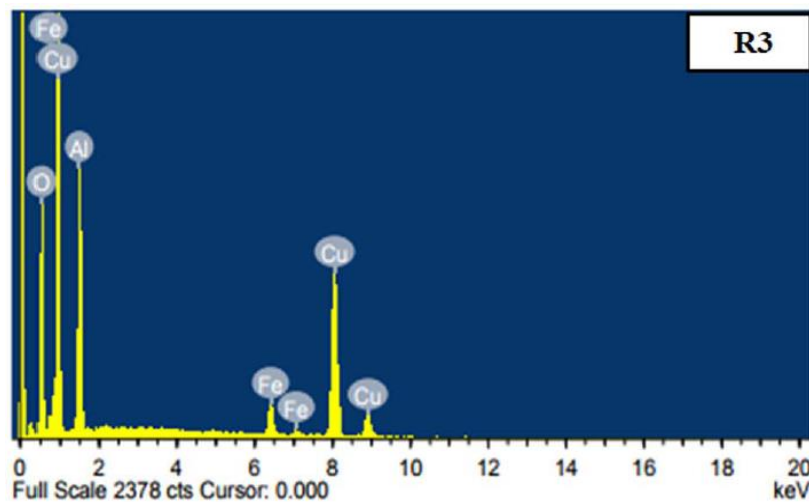
จากผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน พบว่า สารตัวอย่างประกอบไปด้วยสีทั้งหมด 3 สี ได้แก่ สีเทา สีเทาเข้ม และสีขาว ทั้งหมดประกอบไปด้วยธาตุทองแดง (Cu) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) และออกซิเจน (O) โดยไม่พบธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของแบ่งอยู่ในทุกสารตัวอย่าง อาจกล่าวได้ว่าสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เมื่อเเผที่อุณหภูมิ 1,473 ไม่เหลือส่วนประกอบของแบ่ง ทั้งนี้ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของสารตัวอย่างบริเวณที่มีสีเทาเท่านั้น ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.3 เนื่องจากบริเวณดังกล่าวเป็นบริเวณที่สารตัวอย่างมีอัตราส่วนของธาตุใกล้เคียงกับสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  มากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungson และคณะ [9] ที่รายงานผลว่าบริเวณสีเทามีอัตราส่วนของธาตุใกล้เคียงกับสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเจือเหล็กลงไปร้อยละ 10 ในตำแหน่งของอะลูมิเนียมมากที่สุด



รูปที่ 4.3 แสดงตัวอย่างตำแหน่งที่ใช้ในการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 (R<sub>0</sub>)



(ก)



(ข)

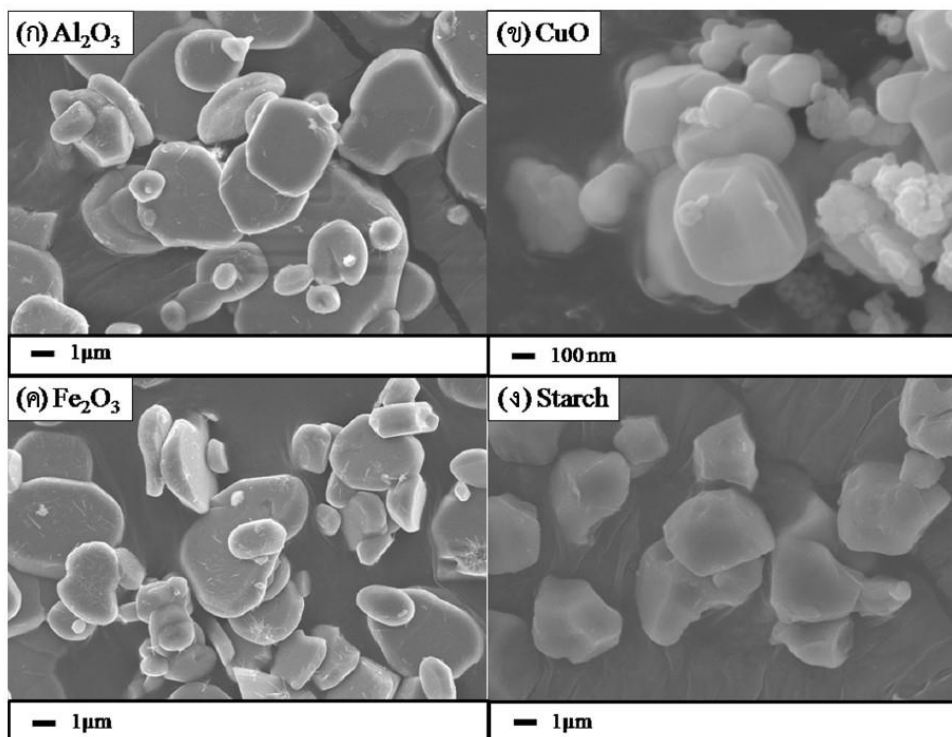
รูปที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เพาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแก๊สในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ( $R_0$ ) และ 3.0 ( $R_3$ ) ของน้ำหนักรวมตามลำดับ บริเวณสี่เทา

#### 4.1.3 ผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิว ขนาด รูปร่างและความพรุน

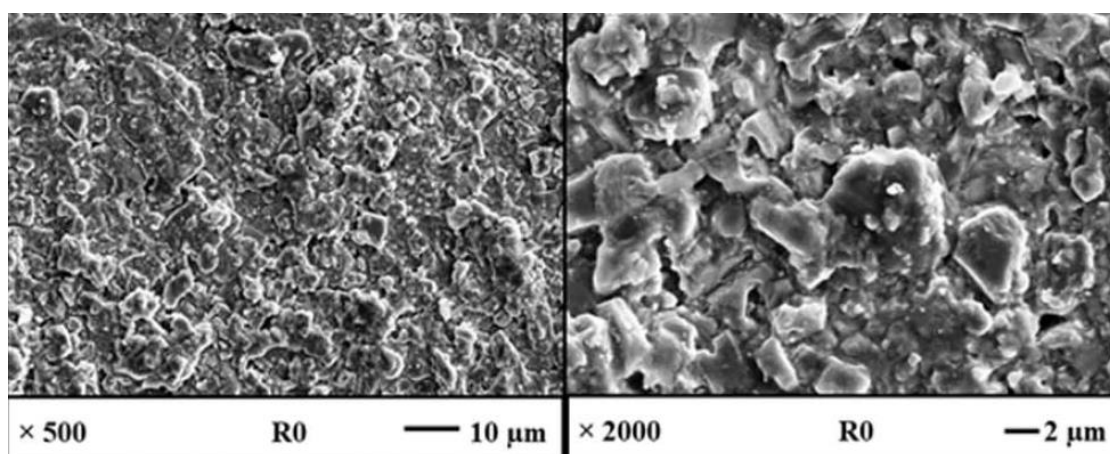
ผลการตรวจวัดลักษณะ ขนาดและรูปร่างของอนุภาคของวัสดุที่นำมาผสมกันเป็นสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 15 กิโลโวลต์ กำลังขยาย 500 และ 2,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.5

จากรูปที่ 4.5 พบว่า ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสาร  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  มีค่าประมาณ 4 และ 3 ไมโครเมตร ตามลำดับ สำหรับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสาร  $\text{CuO}$  นั้นจะมีขนาดใหญ่กว่ามีค่าอยู่ในช่วง 100 ถึง 400 นาโนเมตร โดยรูปร่างของสารตั้งต้นทั้งสามชนิดมีลักษณะคล้ายกันเมื่อสังเกตจากภาพสองมิติ ในส่วนขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแก๊สนั้นมีค่าประมาณ 4.8 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดใกล้เคียงกับสาร  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และมีรูปร่างเป็นแบบหลายเหลี่ยม ทั้งนี้ ขนาดและรูปร่างอนุภาคของแก๊สจะเป็นตัวแปรสำคัญในการกำหนดขนาดรูพรุนของสารตัวอย่าง เนื่องจากแก๊สจะแทรกตัวกับสารตั้งต้น

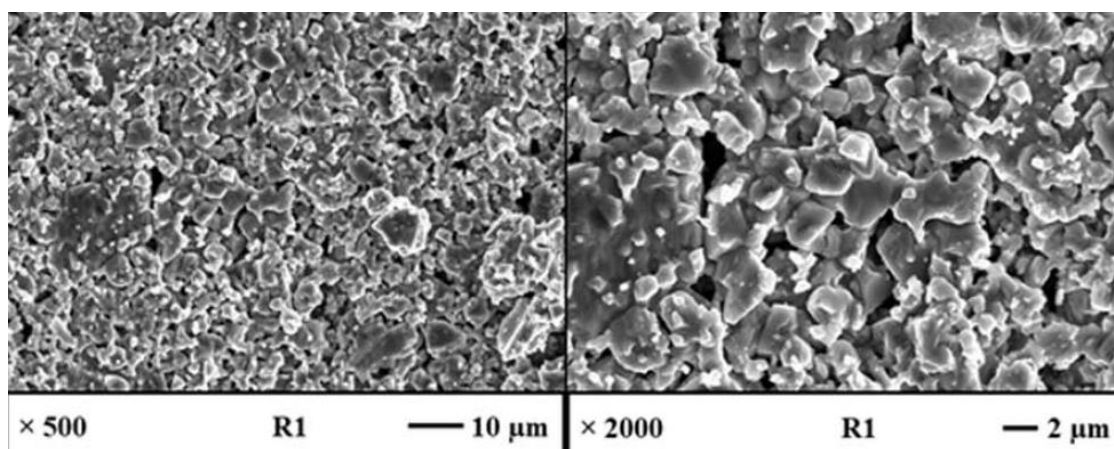
โดยไม่ทำปฏิกิริยากัน เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แป้งจะเกิดการสลายตัวก่อให้เกิดรูพรุนภายในสารตัวอย่าง [48]



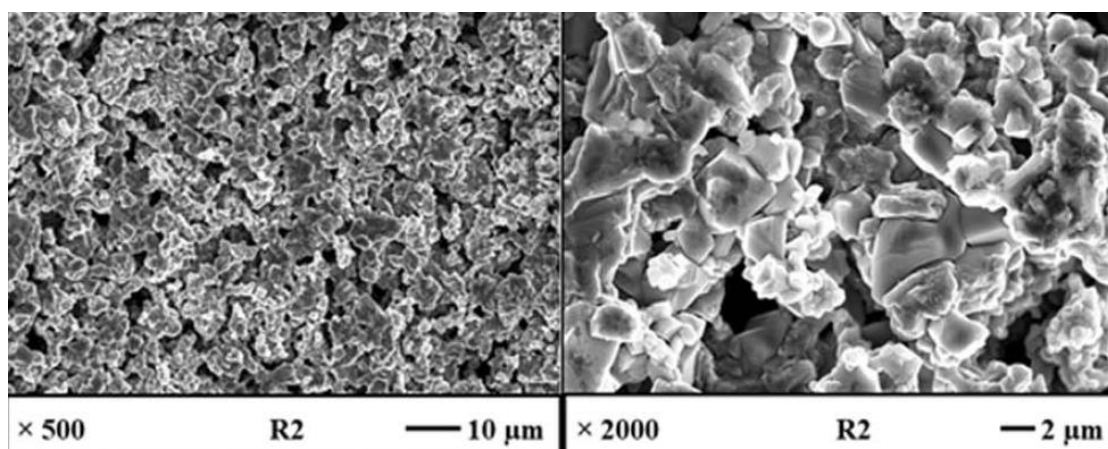
รูปที่ 4.5 แสดงผลการตรวจวัดลักษณะ ขนาดและรูปร่างของสารตั้งต้น (ก)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ภาพ (ข)  $\text{CuO}$  ภาพ (ค)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และภาพ (ง) แป้ง ตามลำดับ



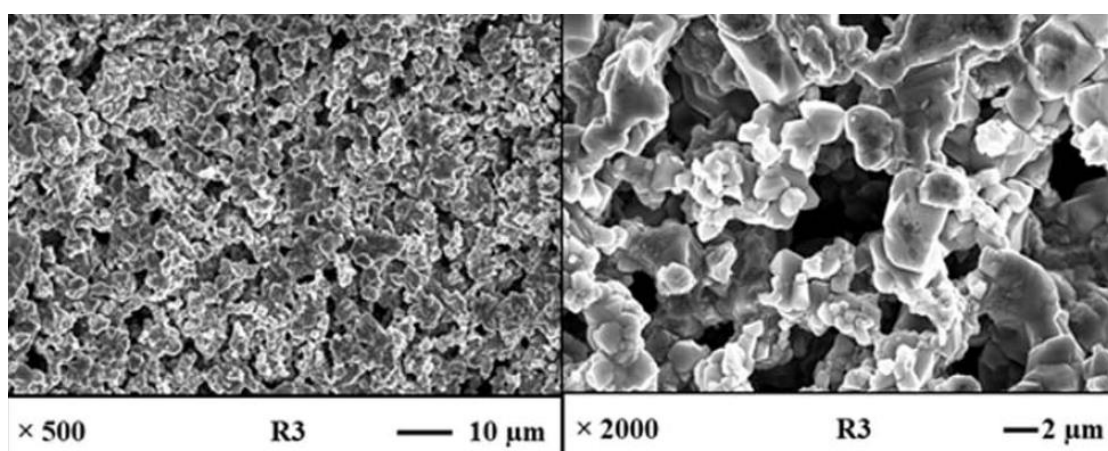
(ก)



(บ)



(ค)

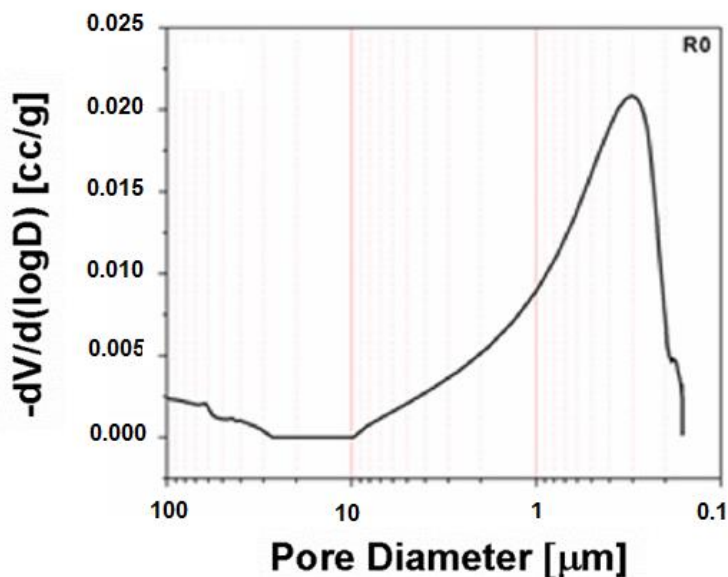


(ง)

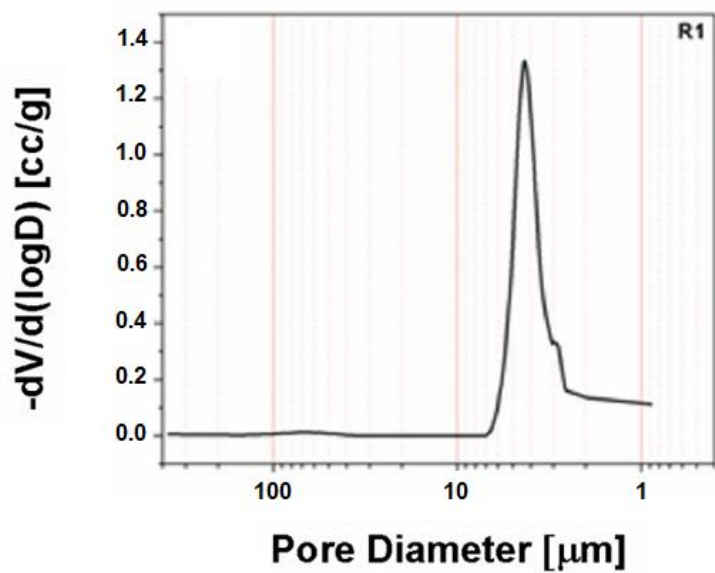
รูปที่ 4.6 แสดงลักษณะพื้นผิวของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เพาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนักร่วมด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของปริมาณแบ่งที่มีต่อความพรุนตัว (ปริมาณรูพรุนที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง) แสดงดังรูปที่ 4.6 พบว่า ปริมาณแบ่งในอัตราส่วนร้อยละของน้ำหนักที่เติมลงในสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  มีผลต่อความพรุน กล่าวคือ เมื่อปริมาณแบ่งในอัตราส่วนร้อยละของน้ำหนักที่เติมลงในสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ความพรุนมีมากตามไปด้วย โดยความพรุนที่เกิดขึ้นสามารถสังเกตได้ชัดเจนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่กำลังขยายขนาด 500 และ 2,000 เท่า จากนั้นผู้วิจัยใช้เทคนิค mercury intrusion เพื่อยืนยันผลการตรวจวัดความพรุนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพร้อมทั้งหาค่าขนาดรูพรุนและความพรุนด้วยการอัดปรอทที่ความดันตั้งแต่ 1.451 ถึง 29,746 ปอนด์ต่อตารางนิ้วบนสารตัวอย่างเพื่อให้ปรอทแทรกตัวบริเวณรูพรุน โดยเทคนิคดังกล่าวสามารถหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนด้วยสมการของวอสเบิร์ก ดังสมการ (2.180) ,  $d_p = -\frac{4 \cdot \sigma_T}{P} \cos \theta$

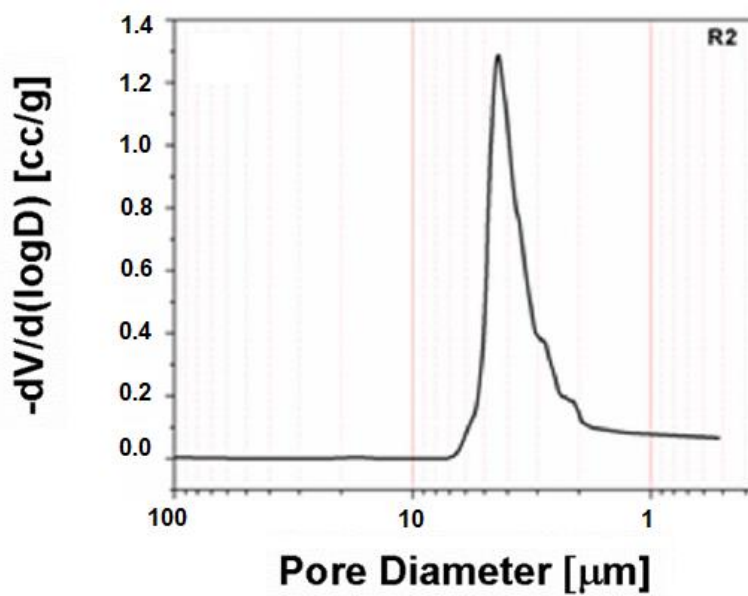
รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุนแบบเปิดกับค่าการกระจายตัวของรูพรุนซึ่งเป็นอัตราส่วนระหว่างปริมาตรที่เพิ่มขึ้นเล็กน้อยกับค่าลอการิทึมที่เปลี่ยนไปของขนาดรูพรุนแบบเปิด ดังสมการ (2.181) ,  $f_v = -[dV / d \log d_p]$  , พบว่า สารตัวอย่างที่มีการผสมแบ่งจะมีขนาดรูพรุนแบบเปิดใกล้เคียงกันมากกว่าสารตัวอย่างที่ไม่มีการผสมแบ่ง โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้ สารตัวอย่างที่ไม่ผสมแบ่ง ( $R_0$ ) มีขนาดรูพรุนกระจายค่าอยู่ในช่วง 0.18 ถึง 9.86 ไมโครเมตร สารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 1.0 ของน้ำหนัก ( $R_1$ ) มีขนาดรูพรุนกระจายค่าอยู่ในช่วง 2.88 ถึง 6.98 ไมโครเมตร สารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 2.0 ของน้ำหนัก ( $R_2$ ) มีขนาดรูพรุนกระจายค่าอยู่ในช่วง 1.87 ถึง 6.83 ไมโครเมตร และสารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 3.0 ของน้ำหนัก ( $R_3$ ) มีขนาดรูพรุนกระจายค่าอยู่ในช่วง 2.63 ถึง 6.26 ไมโครเมตร ทั้งนี้ยังพบอีกว่าขนาดของรูพรุนที่มีการกระจายตัวมากที่สุดของสารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 1.0, 2.0 และ 3.0 ต่อน้ำหนัก มีขนาดเท่ากับ 0.23, 4.12, 4.74 และ 4.82 ไมโครเมตร ตามลำดับ



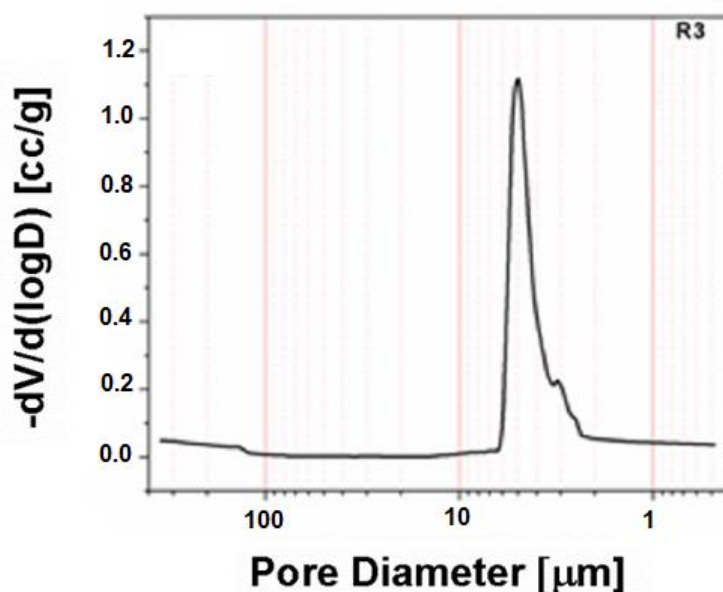
(ก)



(9)



(10)



(ง)

รูปที่ 4.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุนกับการกระจายตัวของรูพรุนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าขนาดรูพรุนเฉลี่ยของสารตัวอย่างแต่ละชิ้น และค่าความพรุนที่ได้จากการคำนวณตามสมการ (2.182),  $\varepsilon_D = (1 - (V_{total} / V_{exact})) \times 100$ , เมื่อวิเคราะห์แล้ว พบว่า เมื่อมีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่อน้ำหนักมากขึ้นจะทำให้สารตัวอย่างมีความพรุนมากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับรายงานผลการวิจัยของ S. Li และคณะ [11] ที่ได้ทำการทดลองหาผลของการเติมแป้งที่มีต่อความพรุนของเซรามิกส์และพบว่ายิ่งปริมาณแป้งยิ่งส่งผลให้ความพรุนเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ขนาดรูพรุนและความพรุนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่ไม่เติมแป้งยังมีค่าใกล้เคียงกับรายงานวิจัยของ V. Siritwongrungson และคณะ [9] ที่รายงานค่าขนาดรูพรุนและความพรุนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ว่ามีค่าเท่ากับ 0.30 ไมโครเมตร และร้อยละ 12.41 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดของรูพรุนและความพรุนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก

สารตัวอย่าง	ขนาดรูพรุน ( $\mu\text{m}$ )	ความพรุน (%)
R <sub>0</sub>	0.30	12.0
R <sub>1</sub>	4.29	29.6
R <sub>2</sub>	4.34	35.5
R <sub>3</sub>	4.97	43.4

นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังทำการหาค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างด้วยหลักของอาร์คิมิดีสเพื่อยืนยันผลของความพรุนที่เกิดขึ้นภายในสารตัวอย่าง กล่าวคือ หากสารตัวอย่างเกิดความพรุนแล้ว ย่อมจะมีอากาศแทรกตัวเข้าไปภายในสารตัวอย่างและส่งผลให้สารตัวอย่างมีความหนาแน่นลดลง ผลการทดลองหาค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างเป็นไปตามตารางที่ 4.4 ซึ่งพบว่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างมีค่าลดลงเมื่อปริมาณแป้งหรือความพรุนเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่นที่ได้จากการทดลองกับค่าความหนาแน่นของสารเตลาฟอสเฟต  $\text{CuAlO}_2$  ที่คำนวณจากทฤษฎีซึ่งมีค่าเท่ากับ 5.09 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร [49] จะได้ค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ดังแสดงในตารางเช่นกัน จากผลการทดลองที่ได้นี้ผู้วิจัยคาดหมายว่าความพรุนที่เกิดขึ้นจะส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนและค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างซึ่งจะนำเสนอและอภิปรายในหัวข้อถัดไป

**ตารางที่ 4.4 แสดงความหนาแน่นของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก**

สารตัวอย่าง	ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
R <sub>0</sub>	3.80	74.66
R <sub>1</sub>	3.03	59.53
R <sub>2</sub>	2.78	54.61
R <sub>3</sub>	2.40	47.15

#### 4.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสาร $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เติมแป้ง

การตรวจวัดสภาพการนำไฟฟ้าในงานวิจัยนี้อาศัยพื้นฐานจากสมการ (2.102) หรือแบบจำลองพื้นฐานแบบดั้งเดิมของดรูด์ ที่กล่าวถึงพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้มาอยู่ในแถบวาเลนซ์อีกทั้งยังได้รับแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้ การตรวจวัดจะกระทำ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวินเท่านั้น ซึ่งผลการตรวจวัดเป็นไปตามตารางที่ 4.5

**ตารางที่ 4.5 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน**

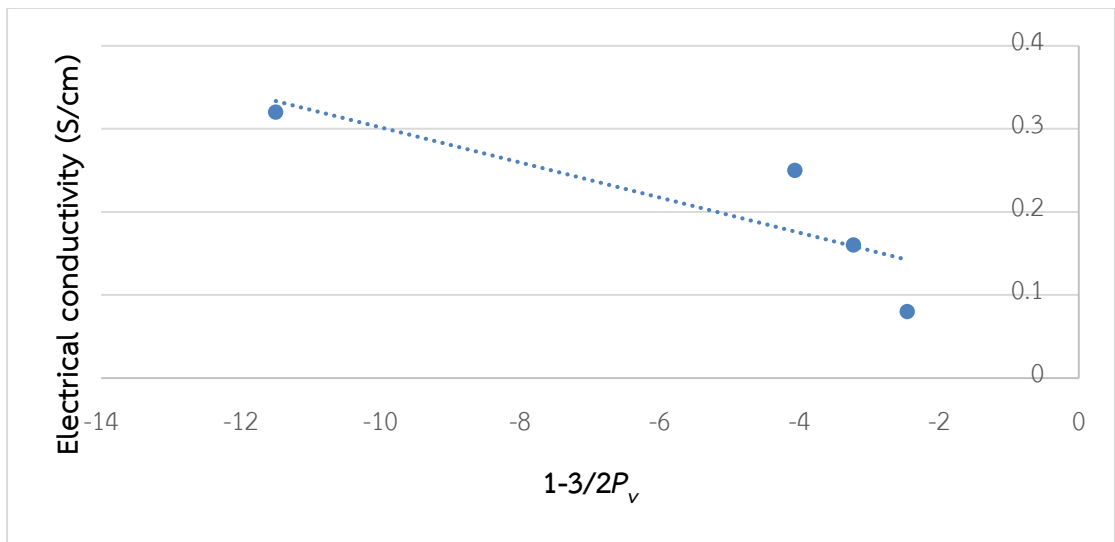
สารตัวอย่าง	ค่าสภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)
R <sub>0</sub>	$0.32 \pm 0.01$
R <sub>1</sub>	$0.25 \pm 0.01$
R <sub>2</sub>	$0.16 \pm 0.01$
R <sub>3</sub>	$0.08 \pm 0.01$

จากตารางที่ 4.5 พบว่า ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่มีการเติมแบง์ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ( $R_0$ ), 1.0 ( $R_1$ ), 2.0 ( $R_2$ ) และ 3.0 ( $R_3$ ) ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน มีค่าลดลงเมื่อปริมาณแบง์เพิ่มมากขึ้น แนวโน้มนี้เป็นไปตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมน (2.140) ,  $\sigma_{measured} = \sigma[1 - 3 / 2P_v]$  , ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ B. J. Ingram และคณะ [28] ที่ส่วนหนึ่งของรายงานทำการศึกษาผลของความพรุนที่มีต่อค่าสภาพการนำไฟฟ้าสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  ที่กล่าวว่า สภาพการนำไฟฟ้าจะลดลงเมื่อสัดส่วนปริมาตรความพรุนของในวัสดุเพิ่มขึ้น ในช่วง 0.0 ถึง 0.4 ทั้งนี้ เมื่อนำค่าต่างๆ มาทำการคำนวณตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมน ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พร้อมกับทำการสร้างกราฟเส้นตรงด้วยการใช้สมการถดถอยโดยกำหนดให้ พจน์  $1 - 3 / 2P_v$  เป็นตัวแปรในแนวแกน  $x$  และ  $\sigma_{measured}$  เป็นตัวแปรในแนวแกน  $y$  เพื่อทำการหาค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่แท้จริงของสารประกอบ  $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน,  $\sigma$  , จากความชันของกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.8

**ตารางที่ 4.6 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบง์ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ที่ได้จากการคำนวณตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมน**

สารตัวอย่าง	ความพรุน (%)	สัดส่วนปริมาตรความพรุนของในวัสดุ, $P_v$	ค่า $1 - \frac{3}{2P_v}$	ค่าสภาพนำไฟฟ้าจากการทดลอง, $\sigma_{measured}$ (ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)
$R_0$	12.0	0.12	-11.5	$0.32 \pm 0.01$
$R_1$	29.6	0.30	-4.1	$0.25 \pm 0.01$
$R_2$	35.5	0.36	-3.2	$0.16 \pm 0.01$
$R_3$	43.4	0.43	-2.5	$0.08 \pm 0.01$

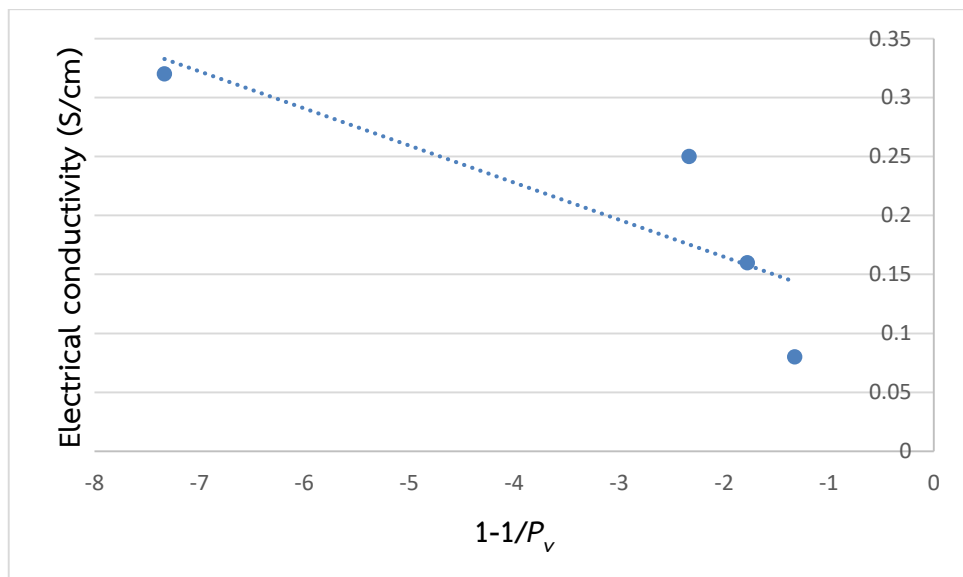
จากรูปที่ 4.8 พบว่า จากการคำนวณด้วยสมการถดถอยจะได้ค่าความชันของกราฟเท่ากับ -0.0211 และมีจุดตัดแกน  $y$  เท่ากับ 0.0902 อาจแปลความได้ว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่แท้จริงของสารประกอบ  $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน วัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน มีค่าเท่ากับ -0.0314 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร ซึ่งผลการคำนวณนี้ไม่ใกล้เคียงกับความเป็นจริงและค่าที่ได้ยังเป็นจำนวนลบ เมื่อเปรียบเทียบกับรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungsom และคณะ [9] ที่พบว่า สารประกอบ  $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีความพรุนเท่ากับร้อยละ 12.4 มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.41 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงขอเสนอการปรับปรุงสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมนให้เป็นไปตามสมการ (4.5) ดังต่อไปนี้



รูปที่ 4.8 แสดงกราฟเส้นตรงที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการถดถอย เพื่อทำการหาค่าสภาพการนำความร้อนที่แท้จริงจากความชันของกราฟตามสมการตัวกลางสมมาตรของบรูจจ์แมน

$$\sigma_{measured} = -\frac{\sigma}{10} \left[ 1 - \frac{1}{P_v} \right] \quad (4.5)$$

เมื่อทำการคำนวณตั้งสมการ (4.5) แล้ว พบว่า ค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่แท้จริงของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เพาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน แสดงดังรูปที่ 4.9 มีค่าเท่ากับ 0.31 ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร ที่วัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ซึ่งใกล้เคียงกับค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เพาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน เมื่อทำการวัดวัดที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ตามรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungson และคณะ

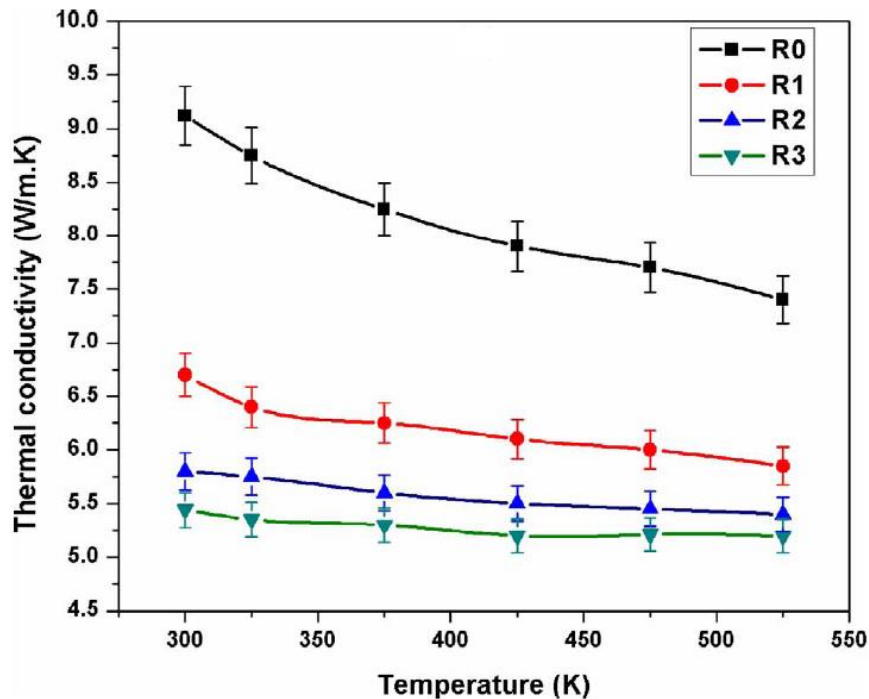


รูปที่ 4.9 แสดงกราฟเส้นตรงที่ได้จากการคำนวณด้วยสมการถดถอย เพื่อทำการหาค่าสภาพการนำความร้อนที่แท้จริงจากความชันของกราฟตามสมการ (4.5)

#### 4.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำความร้อนของสาร $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เติมแบ่ง

การตรวจวัดค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ผู้วิจัยแบ่งรายละเอียดการวิเคราะห์ออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสภาพการนำความร้อนของสารตัวอย่างที่มีปริมาณแบ่งแตกต่างกัน จากนั้นวิเคราะห์ผลของความพรุนที่มีต่อสภาพการนำความร้อนของสารตัวอย่าง และสุดท้ายจะทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของความพรุนที่เกิดขึ้นภายในสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่อสภาพการนำความร้อนของสารตัวอย่างที่มีปริมาณแบ่งแตกต่างกัน ผู้วิจัยทำการตรวจวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 523 เคลวิน พบว่า ค่าสภาพนำความร้อนลดลงเมื่ออุณหภูมิที่ทำการตรวจวัดสูงขึ้น โดยรายละเอียดแสดงดังตารางที่ 4.7 และแนวโน้มของข้อมูลแสดงดังรูปที่ 4.10 ทั้งนี้ ค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่ไม่มีการเติมแบ่ง ( $R_0$ ) ในงานวิจัยนี้มีค่าต่ำกว่าค่าสภาพนำความร้อนจากรายงานวิจัยของ C. Liu และคณะ [50] ที่ทำการสังเคราะห์สารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ด้วยวิธีการการกดตันด้วยความร้อน (hot-pressing) สาเหตุเนื่องจากการใช้วิธีการเตรียมสารที่แตกต่างกัน (ปฏิกิริยาของแข็ง กับ การกดตันด้วยความร้อน) สารตัวอย่างที่เตรียมด้วยวิธีการกดตันด้วยความร้อนจะมีความหนาแน่นสูงจึงส่งผลให้ค่าสภาพนำความร้อนสูงกว่า ทว่าค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  ที่ไม่มีการเติมแบ่ง ( $R_0$ ) มีค่าใกล้เคียงกับค่าสภาพนำความร้อนจากรายงานวิจัยของ V. Siritwongrungsom และคณะ [9] เนื่องจากใช้วิธีการเตรียมเหมือนกัน อีกทั้งยังเป็นสารประกอบชนิดเดียวกัน สาเหตุที่ค่าสภาพนำความร้อนแตกต่างกันเนื่องมาจากสารตัวอย่างทั้งสองมีค่าความพรุนแตกต่างกัน



รูปที่ 4.10 แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ( $R_0$ ) รูปสี่เหลี่ยมสีดำ, 1.0 ( $R_1$ ) รูปวงกลมสีแดง, 2.0 ( $R_2$ ) รูปสามเหลี่ยมขึ้นสีน้ำเงิน และ 3.0 ( $R_3$ ) รูปสามเหลี่ยมลงสีเขียว ของน้ำหนักที่อุณหภูมิ 300 ถึง 523 เคลวิน

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ็งก์ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนักทำการวัดที่ อุณหภูมิตั้งแต่ 300 เคลวิน ถึง 523 เคลวิน

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (เคลวิน)	ค่าสภาพนำความร้อน (วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)
R <sub>0</sub>	300	9.19
	323	8.77
	373	8.28
	423	7.82
	473	7.73
	523	7.43
R <sub>1</sub>	300	6.68
	323	6.32
	373	6.23
	423	6.16
	473	6.02
	523	5.81
R <sub>2</sub>	300	5.79
	323	5.77
	373	5.75
	423	5.51
	473	5.47
	523	5.44
R <sub>3</sub>	300	5.40
	323	5.38
	373	5.28
	423	5.21
	473	5.23
	523	5.20

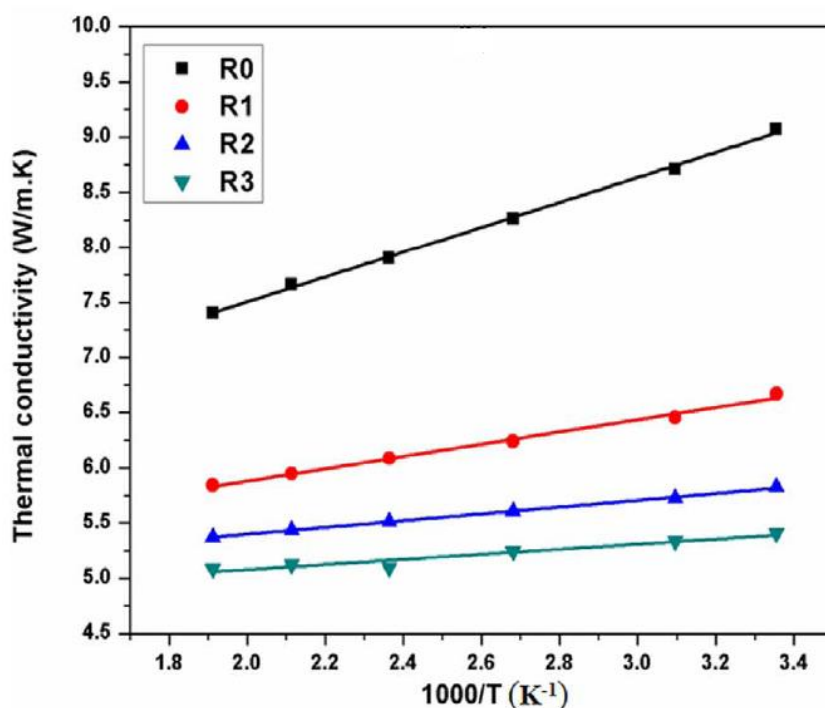
โดยทั่วไปปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนมีสองประการ ได้แก่ การเคลื่อนที่ของ โฟนอน และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระดังสมการ (2.11),  $k_{total} = k_{ph} + k_e$ , โดยค่าสภาพนำ- ความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนจะเป็นไปตามสมการ (2.60),  $k_U = \delta T_m^{3/2} M^{-7/6} \rho^{2/3} T^{-1}$ , และค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของ อิเล็กตรอนอิสระจะเป็นไปตามสมการ (2.61),  $k_e = L\sigma T$ , เมื่อวิเคราะห์จากสมการทั้งสองแล้ว พบว่า ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนจะแปรผกผันกับอุณหภูมิ ทว่าค่าสภาพ นำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ ด้วยเหตุนี้ หากต้องการทราบว่าค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้นเป็นผลจากปัจจัยใดจะต้อง นำค่าสภาพนำความร้อนที่ได้จากการทดลอง ณ อุณหภูมิต่างๆ มาเปรียบเทียบกับสมการ (2.60) และ (2.61) ว่าใกล้เคียงกับสมการใดมากกว่ากัน

จากตารางที่ 4.8 แสดงผลการคำนวณค่าสภาพการนำความร้อนอันเนื่องมาจากการเคลื่อน ตัวของอิเล็กตรอนอิสระจากการคำนวณดังสมการ (2.61) ณ อุณหภูมิต่างๆ พบว่า ค่าสภาพการนำ ความร้อนอันเนื่องมาจากการเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอนอิสระมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าสภาพนำ- ความร้อนที่ได้จากการตรวจวัด ดังนั้น จึงสรุปได้ว่าค่าสภาพการนำความร้อนของสารตัวอย่างทั้งหมด เกิดจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนเป็นหลัก รูปที่ 4.11 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าสภาพนำความร้อน จากการคำนวณตามสมการ (2.60) ซึ่งเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนตามกระบวนการอุมคลับ กับค่าสภาพนำความร้อนที่ได้จากการตรวจวัด พบว่า ข้อมูลค่าสภาพนำความร้อนจากการตรวจวัด ใกล้เคียงกับค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนตามกระบวนการอุมคลับ ทั้งนี้ การเปรียบเทียบข้อมูลจะใช้ข้อมูลแกน  $x$  เป็นค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ ( $1000/T$ ) เนื่องจากเมื่อ กำหนดให้พจน์ของ  $\delta T_m^{3/2} M^{-7/6} \rho^{2/3}$  เป็นความชัน จะสามารถจัดสมการ (2.60) อยู่ในรูปของสมการ เส้นตรงได้ ในส่วนค่าตัวเลข 1000 กำหนดขึ้นเพื่อกำหนดขนาดของข้อมูลในแนวแกน  $x$  ให้ใกล้เคียง กับผลข้อมูลจากการตรวจวัด จากการกำหนดดังกล่าวทำให้สามารถหาค่าความหนาแน่นของสาร ตัวอย่างได้จากความชันของกราฟ เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้เจือเหล็กในปริมาณที่เท่ากันจึงทำให้ค่าคงที่ที่ ได้จากการทดลอง ( $\delta$ ) อุณหภูมิ ณ จุดหลอมเหลวของสารตัวอย่าง ( $T_m$ ) และค่ามวลอะตอมเฉลี่ย ของสารตัวอย่าง ( $M$ ) มีค่าเท่ากัน ดังนั้น ค่าความชันของกราฟจึงขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของสาร ตัวอย่าง ( $\rho$ ) เพียงอย่างเดียว จากรูปที่ 4.11 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณแบ่งเพิ่มมากขึ้นจะทำให้ ความชันของกราฟลดลง หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าเมื่อปริมาณแบ่งเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่น ของสารตัวอย่างลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่างในหัวข้อ 4.1.2 และตารางที่ 4.4 จากผลการทดลองนี้เป็นการชี้นำไปสู่ข้อสังเกตประการหนึ่ง คือ ความพรุนส่งผลต่อ ค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างเป็นอันดับต้น

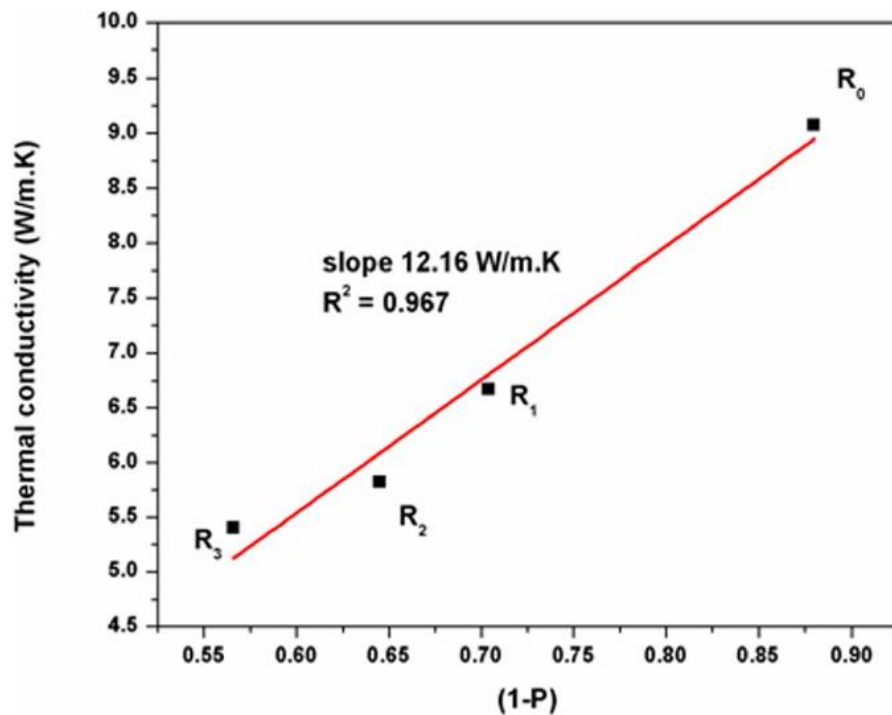
ในส่วนวิเคราะห์ผลของความพรุนที่มีต่อสภาพการนำความร้อนของสารตัวอย่างที่มีการเติม แบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ผู้วิจัยใช้สมการ (2.85),  $k = k_0(1-P)$ , ในการแสดงความสัมพันธ์ ระหว่างค่าสภาพการนำความร้อนกับความพรุนของสารตัวอย่าง เนื่องจากสมการดังกล่าวเหมาะสม กับสารตัวอย่างที่เป็นวัสดุผสมซึ่งในที่นี้คือสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  และอากาศที่แทรกตัวอยู่ ภายใน ทั้งนี้ สมการ (2.85) สามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้โดยกำหนดให้  $(1-P)$  เป็น ตัวแปรในแนวแกน  $x$  ด้วยเหตุนี้ ค่าความชันที่ได้จะหมายถึงค่าสภาพนำความร้อนเดิมของสาร ตัวอย่าง,  $k_0$ , ซึ่งผลการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ณ อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (เคลวิน)	ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ ( $\times 10^{-6}$ วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)			
	สารตัวอย่าง R <sub>0</sub>	สารตัวอย่าง R <sub>1</sub>	สารตัวอย่าง R <sub>2</sub>	สารตัวอย่าง R <sub>3</sub>
300	2.33	1.82	1.17	0.58
323	2.51	1.96	1.26	0.63
373	2.90	2.27	1.45	0.73
423	3.29	2.57	1.64	0.82
473	3.68	2.87	1.84	0.92
523	4.07	3.18	2.03	1.02



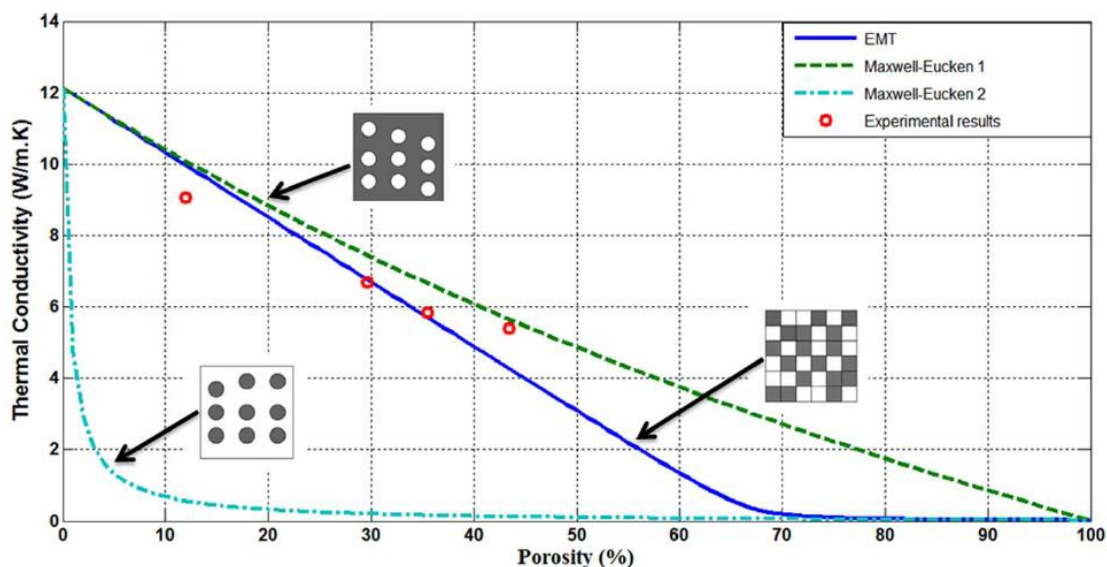
รูปที่ 4.11 แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละ 0 (R<sub>0</sub>) รูปสี่เหลี่ยมสีดำ, 1 (R<sub>1</sub>) รูปวงกลมสีแดง, 2 (R<sub>2</sub>) รูปสามเหลี่ยมขึ้นสีน้ำเงิน และ 3 (R<sub>3</sub>) รูปสามเหลี่ยมลงสีเขียว ของน้ำหนักกับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างค่าสภาพนำความร้อนและค่า  $(1-P)$  ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนือที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน

จากรูปที่ 4.12 พบว่า ค่าความชันหรือกล่าวอีกนัยหนึ่งว่าค่าสภาพนำความร้อนเดิมของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  มีค่าประมาณ 12.16 วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน เมื่อทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ซึ่งข้อมูลดังกล่าวใกล้เคียงกับรายงานวิจัยของ V. Siritwongrungsom และคณะ [9] ที่ทำการตรวจวัดค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ณ อุณหภูมิ 323 เคลวิน มีค่าเท่ากับ 11.93 วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน โดยค่าความพรุนเท่ากับร้อยละ 2.14

การวิเคราะห์ส่วนสุดท้ายคือการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของความพรุนที่เกิดขึ้นภายในสารตัวอย่าง ผู้วิจัยได้อ้างอิงค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่ได้จากการตรวจวัด ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน กับแบบจำลอง 3 แบบจำลอง ได้แก่ แบบจำลองแมกซ์เวลล์-อูเคน 1 ตามสมการ (2.81) แบบจำลองแมกซ์เวลล์-อูเคน 2 ตามสมการ (2.82) และแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผลตามสมการ (2.84) ซึ่งผลการการคำนวณแสดงดังรูปที่ 4.13 พบว่า ค่าสภาพนำความร้อนที่ได้จากการตรวจวัดมีค่าเฉลี่ยร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมพันธ์กับแบบจำลองแมกซ์เวลล์-อูเคน 1 และ 2 และแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล เท่ากับ 77.58 10.44 และ 7.11 ตามลำดับ แสดงว่า ผลจากการทดลองใกล้เคียงกับผลที่ได้จากการคำนวณตามแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล ซึ่งสามารถแปลความได้ว่าลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างที่มีการเติมแบ่งจะเป็นแบบเชื่อมต่อกันและไม่แยกตัวอย่างโดดเดี่ยวเพียงอย่างเดียว ในขณะที่รูพรุนที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่จะเชื่อมต่อกันและมีรูพรุนเพียงเล็กน้อยที่อยู่อย่างโดดเดี่ยว ส่วนการกระจายตัวของรูพรุนนั้นจะเป็นแบบไม่เป็นระเบียบและเป็นการกระจายตัวแบบสุ่ม



รูปที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนือที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน กับแบบจำลองแมกซ์เวลล์-อูเคน 1, 2 และแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล โดยสี่เทา คือ เนื้อสารตัวอย่าง และสี่ขาว คือ อากาศ

#### 4.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เติมแบ่ง

การตรวจวัดและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังต่อไปนี้ การวิเคราะห์สัมประสิทธิ์ซีเบค และการคำนวณปัจจัยกำลังและค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท ในการวิเคราะห์สัมประสิทธิ์ซีเบคนี้ผู้วิจัยใช้เทคนิคการวัดแบบร้อนที่ทำการวัด ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ซึ่งผลการตรวจวัดแสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าปัจจัยกำลังและค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนือที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแบ่งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน

สารตัวอย่าง	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\times 10^{-6}$ โวลต์ต่อเคลวิน)	ค่าปัจจัยกำลัง ( $\times 10^{-6}$ วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน <sup>2</sup> )	ค่าฟิสิกเกอร์ออฟ- เมอริท ( $\times 10^{-4}$ )
R <sub>0</sub>	509.9	8.32	2.72
R <sub>1</sub>	548.4	7.51	3.38
R <sub>2</sub>	559.8	5.01	2.60
R <sub>3</sub>	570.1	2.60	1.44

จากตารางที่ 4.9 พบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนี้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแบ่งในสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ โดยทั่วไปค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะขึ้นกับตัวแปร 2 ชนิดตามสมการ (2.147),

$$S \approx \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{d \ln \mu(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \text{ ได้แก่ ค่าความหนาแน่นของพาหะ (n) ในพจน์ที่หนึ่ง และ}$$

อุณหภูมิ ( $T$ ) ในพจน์ที่สอง แต่เนื่องจากงานวิจัยนี้ทำการตรวจวัดสารตัวอย่างทั้งหมด ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน เพียงอย่างเดียว จึงเป็นเหตุให้การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นของพาหะเพียงอย่างเดียวเท่านั้น สมการ (2.147) แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ ในขณะที่ค่าความหนาแน่นของพาหะแปรผันตรงกับค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างตามแบบจำลองแถบพลังงานตามสมการ (2.102) จึงสามารถเชื่อมโยงความสัมพันธ์ได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะผกผันกับค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคดังตารางที่ 4.9 เนื่องจากผลการรายงานค่าสภาพนำไฟฟ้าดังหัวข้อ 4.2 ตารางที่ 4.5 พบว่า เมื่อปริมาณแป้งเพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าลดลง ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นเหตุให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างจึงเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแป้งในสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่ไม่มีการเติมแป้ง ณ อุณหภูมิ 323 เคลวิน จากรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungson และคณะ [9] กับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ที่ได้จากการตรวจวัด พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungson และคณะ มีค่าเท่ากับ 510 ไมโครโวลต์ต่อเมตร ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากการตรวจวัดมีค่าประมาณ 5.09 ไมโครโวลต์ต่อเมตร

ค่าปัจจัยกำลังเป็นตัวแปรเบื้องต้นที่สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างได้ด้วยการนำค่ากำลังสองของสัมประสิทธิ์ซีเบคคูณกับค่าสภาพนำไฟฟ้า ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.9 พบว่า ค่าปัจจัยกำลังมีค่าลดลงเมื่อปริมาณแป้งเพิ่มมากขึ้น จากผลการคำนวณชี้ให้เห็นว่าค่าสภาพนำไฟฟ้ามีผลต่อค่าปัจจัยกำลังมากกว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณแป้งเพิ่มขึ้น ในขณะที่ค่าสภาพนำความร้อนมีค่าลดลงเมื่อปริมาณแป้งเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบค่าปัจจัยกำลังของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่ไม่มีการเติมแป้ง ณ อุณหภูมิ 323 เคลวิน จากรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungson และคณะ [9] กับค่าปัจจัยกำลังของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ที่ได้จากการตรวจวัด พบว่า มีใกล้เคียงกัน โดยค่าปัจจัยกำลังที่ได้จากรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungson และคณะ มีค่าประมาณ 10.80 ไมโครโวลต์ต่อเมตร<sup>2</sup> ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากการตรวจวัดมีค่าประมาณ 8.32 ไมโครโวลต์ต่อเมตร<sup>2</sup> ทั้งนี้ ผลที่ได้จากทั้งสองรายงานแตกต่างกันเล็กน้อยเนื่องจากสารตัวอย่างมีความพรุนแตกต่างกัน อีกทั้งยังทำการวัดที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยสารตัวอย่างที่ทำการตรวจวัดที่อุณหภูมิสูงกว่าจะให้ค่าสภาพนำความร้อนมากกว่าส่งผลให้ค่าปัจจัยกำลังมีค่ามากกว่า

ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทเป็นตัวแปรที่จะบ่งบอกถึงประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างอย่างแท้จริง ทั้งนี้ ในบางสารตัวอย่างมีค่าปัจจัยกำลังสูงแต่อาจมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทต่ำ เนื่องจากค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทเป็นการนำค่าปัจจัยกำลังหารกับค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง นั้นหมายความว่า ค่าสภาพนำความร้อนก็มีส่วนสำคัญต่อค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทมากเช่นกัน จากการคำนวณค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เหนืออุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแป้งในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน แสดงดังตารางที่

4.9 พบว่า ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผาะที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน ที่มีการเติมแก๊สในอัตราส่วนร้อยละ 1.0 ของน้ำหนักร มีค่ามากที่สุดประมาณ  $3.38 \times 10^{-4}$  อย่างไรก็ตาม หากเปรียบเทียบค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทที่ได้จากงานวิจัยนี้กับค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่ทำการวัดที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ตามรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungron และคณะ [9] พบว่า ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผาะที่อุณหภูมิ 1,333 เคลวิน ที่ทำการวัดที่อุณหภูมิ 323 เคลวิน ตามรายงานวิจัยของ V. Siriwongrungron และคณะให้ค่าสูงกว่า ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $4.18 \times 10^{-4}$  ทั้งนี้ เนื่องจากสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผาะที่อุณหภูมิ 1,333 เคลวิน เกิดโครงสร้างเตลาฟอสไซท์เพียงอย่างเดียว ในขณะที่สารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผาะที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน จะเกิดทั้งโครงสร้างเตลาฟอสไซท์ โครงสร้าง  $\text{CuO}$  และโครงสร้าง  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ปะปนอยู่ด้วย จากผลการวิเคราะห์นี้ชี้นำไปสู่สมมติฐานประการหนึ่ง คือ โครงสร้าง  $\text{CuO}$  และ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างส่งผลต่อปัจจัยหลักทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ทำให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างมีค่าลดลง

## บทที่ 5

# ผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$ ลงในสารเตลาฟอสไฟต์ $\text{CuAlO}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

ในบทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ลงในสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ด้วยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง เพื่อศึกษาอิทธิพลของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่มีต่อโครงสร้าง สมบัติเชิงไฟฟ้าและสมบัติเชิงความร้อนของสาร  $\text{CuAlO}_2$  โดยการนำเสนอจะแบ่งตามหัวข้อดังต่อไปนี้

5.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$

5.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$

5.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำความร้อนของสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$

5.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$

### 5.1 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลเชิงโครงสร้างสาร $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$

#### 5.1.1 ทบทวนวรรณกรรมรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

ด้วยงานวิจัยนี้เป็นการต่อยอดรายงานวิจัยของ A. Sakulkalaveka และคณะ [7] ที่สารตัวอย่างได้รับความอนุเคราะห์จากนางสาวกนกพร ศรีกุล และคณะ จากงานวิจัยเรื่องการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  โดยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง [44] ทั้งนี้รายงานวิจัยดังกล่าวได้รายงานผลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พร้อมการวิเคราะห์ไว้โดยละเอียดแล้ว ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงได้สรุปข้อมูลเกี่ยวกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน เพื่อให้ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงและลักษณะทางกายภาพที่เกิดขึ้นของสารตัวอย่างอย่างพอสังเขป ดังข้อมูลต่อไปนี้

พื้นฐานการก่อตัวของสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  นั้นมีโครงสร้างที่มียูนิตเซลล์แบบเฮกซะโกนอล โดยที่ค่าคงที่โครงสร้างเป็นแบบ  $a = b \neq c$  และมีเซลล์พื้นฐานแบบบรอมโบอีตริล ทว่าจากรายงานวิจัยของ Q.J. Liu และคณะ [51] แสดงให้เห็นว่าสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  สามารถเกิดสเปซกรุปและค่าคงที่โครงสร้างได้สองรูปแบบ ได้แก่  $3R\text{-CuAlO}_2$  และ  $2H\text{-CuAlO}_2$  ดังตารางที่ 5.1 จากข้อมูลดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงรูปร่างที่ต่างกันของสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  ดังรูปที่ 2.18 ความแตกต่างที่เกิดขึ้นนี้มีสาเหตุจากพลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลภายในสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  เอง ซึ่งเป็นผลมาจากความดันขณะก่อตัว โดย Q.J. Liu และคณะ ได้คำนวณตามทฤษฎีฟังก์ชันความหนาแน่น (Density functional theory) เพื่อทำนายค่าความดันที่จะทำให้สารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  มีการเปลี่ยนจากสเปซกรุป  $3R\text{-CuAlO}_2$  ไปเป็น  $2H\text{-CuAlO}_2$  ว่ามีค่าประมาณ 15.4 จิกกะพาสคาล เพราะฉะนั้น การสังเคราะห์สารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  ในแต่ละครั้งอาจปรากฏสเปซกรุปได้ทั้งสองรูปแบบ ทั้งนี้ รายงานวิจัยของ A. Sakulkalaveka และคณะ [7] ยังรายงานเพิ่มเติมว่าสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  นั้น จะมีเกิดก่อตัวของสเปซกรุป  $2H\text{-CuAlO}_2$  มากหรือน้อยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

ตารางที่ 5.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกที่ต่างกันของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  สองรูปแบบ

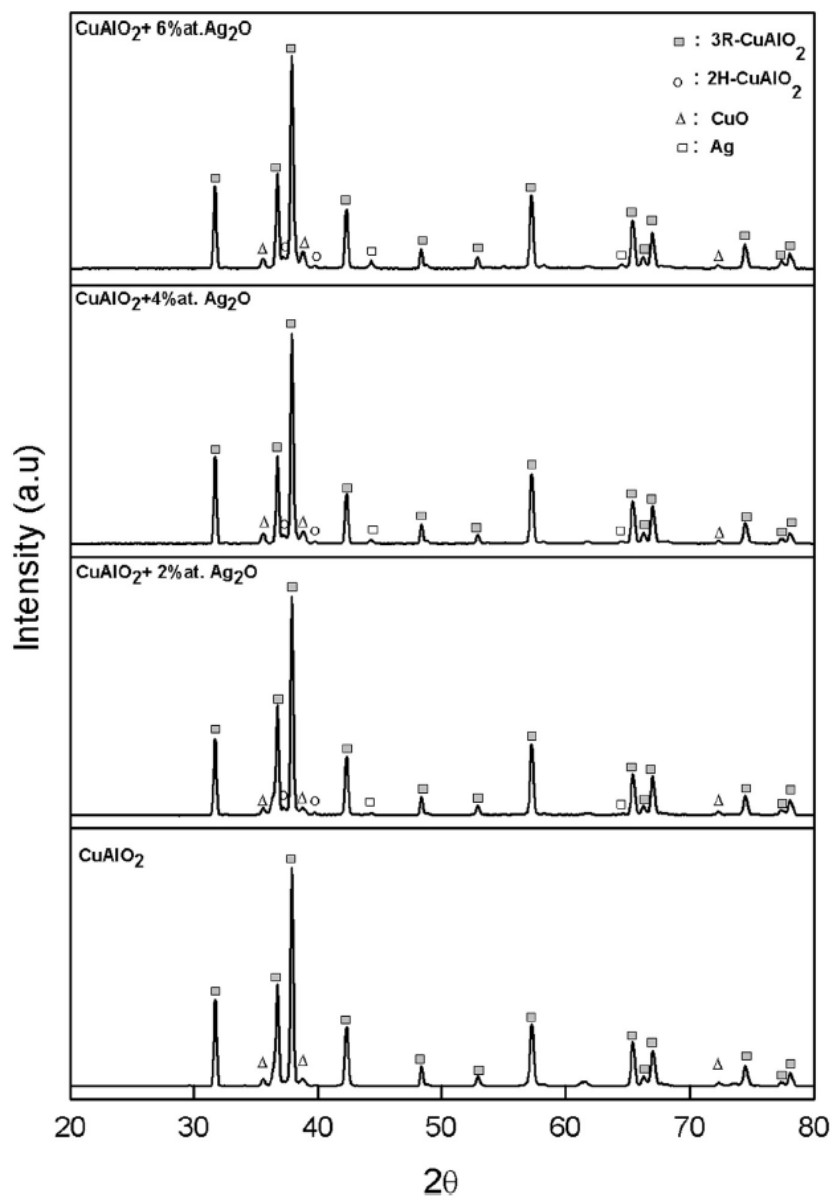
สเปซกรุปของสารเตลาฟอสไฟท์ $\text{CuAlO}_2$	ค่าคงที่โครงสร้างผลึกโดยประมาณ (อังสตรอม)	
	a	c
$3R\text{-CuAlO}_2$ ( $R\text{-}3m$ ; no. 166)	2.8813	17.1006
$2H\text{-CuAlO}_2$ ( $P6_3/mmc$ ; no. 194)	2.8809	11.4023

รูปที่ 5.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เมาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน พบว่า ทุกสารตัวอย่างปรากฏสารเตลาฟอสไฟท์ชนิด  $3R\text{-CuAlO}_2$  สำหรับสารเตลาฟอสไฟท์ชนิด  $2H\text{-CuAlO}_2$  จะปรากฏเฉพาะสารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เท่านั้น จากผลการตรวจวัดนี้ A. Sakulalaveka และคณะ ได้ตั้งสมมติฐานประการหนึ่ง คือ การเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  มีผลต่อการเปลี่ยนสเปซกรุปจาก  $3R\text{-CuAlO}_2$  ไปเป็น  $2H\text{-CuAlO}_2$  นอกจากนี้ยังมีการตรวจพบโครงสร้าง  $\text{CuO}$  ในทุกสารตัวอย่างทั้งที่เติมและไม่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  และยังมีผลการตรวจวัดพบธาตุ  $\text{Ag}$  ในสารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ทว่าการตรวจวัดไม่พบโครงสร้าง  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ด้วยเหตุเพราะโครงสร้าง  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  อาจเกิดขึ้นน้อยมากจนไม่สามารถตรวจวัดได้ นอกจากนี้ A. Sakulalaveka และคณะ ยังได้รายงานค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เมาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน นั้น ค่าคงที่โครงสร้างผลึก a ไม่มีการเปลี่ยนแปลงในทุกๆ สารตัวอย่าง แต่ค่าคงที่โครงสร้างผลึก c มีค่าลดลงเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้น จากข้อมูลนี้ชี้นำไปสู่ข้อสมมติฐานอีกประการหนึ่ง คือ ไอออนของธาตุ  $\text{Ag}$  ไม่ได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไอออนของ  $\text{Cu}$  ภายในสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  เหตุเพราะเมื่อพิจารณาจากรัศมีของไอออนของธาตุ  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$  และ  $\text{Ag}^{1+}$  ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.57 อังสตรอม 0.79 อังสตรอม และ 1.02 อังสตรอม ตามลำดับ หากไอออนของธาตุ  $\text{Ag}$  เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไอออนของ  $\text{Cu}$  ในสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  แล้วย่อมส่งผลให้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกโดยตรงหรือกล่าวคือต้องทำให้ค่าคงที่ผลึก a มีค่าเพิ่มขึ้นด้วยเหตุนี้ A. Sakulalaveka และคณะ จึงสรุปว่า  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่เติมเข้าไปในสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ไม่ได้เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ  $\text{Cu}$  แต่มีผลต่อการเปลี่ยนสเปซกรุปของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  จาก  $3R\text{-CuAlO}_2$  ไปเป็น  $2H\text{-CuAlO}_2$  เท่านั้น

### 5.1.2 ผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

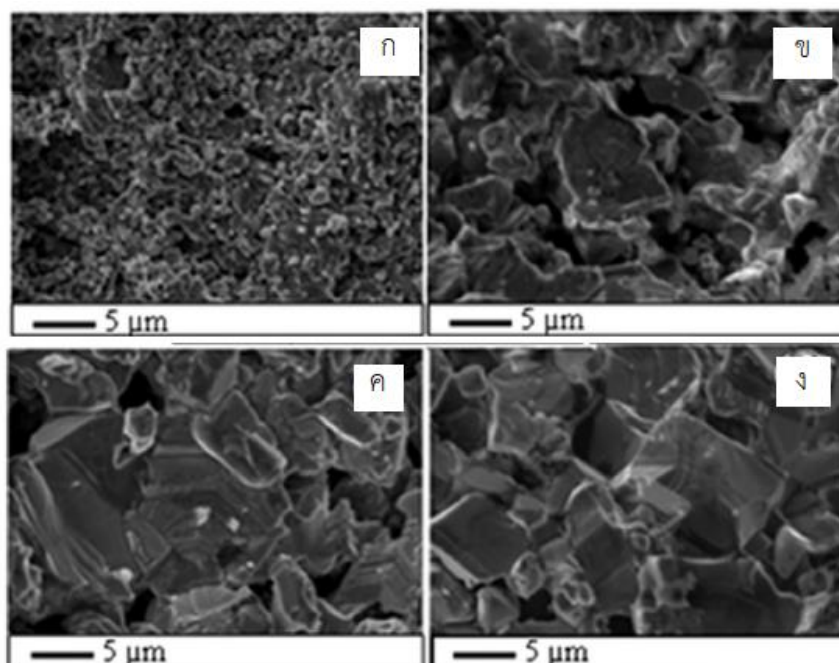
ผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวและการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิและอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับ ตามลำดับ โดยใช้อิเล็กตรอนที่มีพลังงาน 10 กิโลโวลต์ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า แสดงดังรูปที่ 5.2

จากรูปที่ 5.2 ก พบว่า ลักษณะพื้นผิวของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่ไม่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  มีรูพรุนกระจายตัวอยู่โดยรอบโดยที่ขนาดเกรนมีค่าน้อยกว่า 2 ไมโครเมตร ผลการตรวจวัดที่ได้นี้สอดคล้องกับรายงานวิจัยของ K. Park และคณะ [35] ที่กล่าวว่า การสังเคราะห์สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  นั้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้โดยตรงต่อขนาดของเกรน กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาสูงขึ้นเป็นเหตุให้ขนาดเกรนของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  มีขนาดใหญ่ขึ้น ทั้งนี้ งานวิจัยดังกล่าวยังได้รายงานขนาดเกรนของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่เผา ณ อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน มีค่าประ -



รูปที่ 5.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน [7]

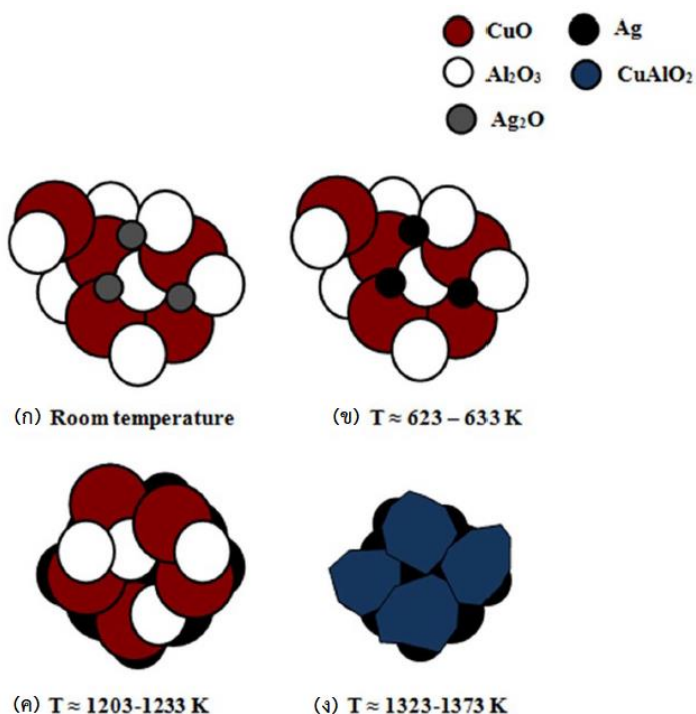
มาถน 2 ไมโครเมตร ด้วยเหตุนี้ การสังเคราะห์สารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่อุณหภูมิ 1,373 จึงมีขนาดเกรนเล็กกว่า 2 ไมโครเมตร อย่างไรก็ตาม รูปที่ 5.2 ข ถึง รูปที่ 5.2 ง แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ลงไปในสารตัวอย่างแล้วทำให้ขนาดเกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีจำนวนรูพรุนลดลง ทว่าเมื่อพิจารณาขนาดเกรนเทียบกับปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่เติมลงในสารตัวอย่างพบความแตกต่างน้อยมาก กล่าวคือ สารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  มีขนาดเกรนใกล้เคียงกัน ทั้งนี้ A. Sakulkalaveka และคณะ [7] ได้อธิบายกระบวนการที่เป็นสาเหตุให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นและมีจำนวนรูพรุนลดลงว่า สาร  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่เติมลงไปจะเกิดการแบ่งตัวกันของธาตุ Ag และแก๊สออกซิเจนในช่วงอุณหภูมิ 623 เคลวิน ถึง 663 เคลวิน ดังสมการ (5.1)



รูปที่ 5.2 แสดงผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใน โหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิของสาร  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของ น้ำหนัก เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

จากนั้นในช่วงอุณหภูมิ 1,203 เคลวิน ถึง 1,233 เคลวิน ธาตุ Ag จะเกิดการหลอมเหลว โดยธาตุ Ag ที่ถูกหลอมเหลวจะตั้งสารเดลาฟอสไซด์  $CuAlO_2$  ที่อยู่โดยรอบให้เข้ามาอยู่ใกล้กันพร้อมกับเชื่อมสาร เดลาฟอสไซด์  $CuAlO_2$  เอาไว้ จึงเป็นเหตุให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นมีค่า มากขึ้น ในขณะที่รูปพูนมีค่าลดลง หลังจากนั้นในช่วงอุณหภูมิ 1,323 เคลวิน ถึง 1,373 เคลวิน จะ เกิดปฏิกิริยาคูดความร้อนที่ทำให้เกิดการก่อตัวสารเดลาฟอสไซด์  $CuAlO_2$  ดังสมการ (4.1) และ (4.2) ตามลำดับ โดยกระบวนการทั้งหมดดังกล่าวนี้ เรียกว่า หลักการเผาผนึกด้วยของเหลว (Liquid Phase Sintering) ซึ่งสามารถแสดงเป็นแผนภาพได้ตามรูปที่ 5.3 นอกจากนี้ ผู้วิจัยได้ทำการหาค่าความ หนาแน่นของสารตัวอย่างด้วยหลักของอาร์คิมิดีสพร้อมกับคำนวณค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์เทียบกับ ความหนาแน่นจากทฤษฎีตามหัวข้อ 4.1.3 เพื่อยืนยันหลักการเผาผนึกด้วยของเหลว ดังแสดงใน ตารางที่ 5.2

ด้วยเหตุผลดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ทั้งจากผลการตรวจวัดลักษณะพื้นผิวดังรูปที่ 5.2 รวมถึงผลค่าความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของสารเดลาฟอสไซด์  $CuAlO_2$  ที่มีการ เติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ดังตารางที่ 5.1 สามารถสรุปได้ว่าการก่อตัวสารเดลาฟอสไซด์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ทำให้สารตัวอย่างมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น มีความหนาแน่นมากขึ้น ทว่ามี จำนวนรูปพูนลดลงเป็นไปตามหลักการเผาผนึกด้วยของเหลว

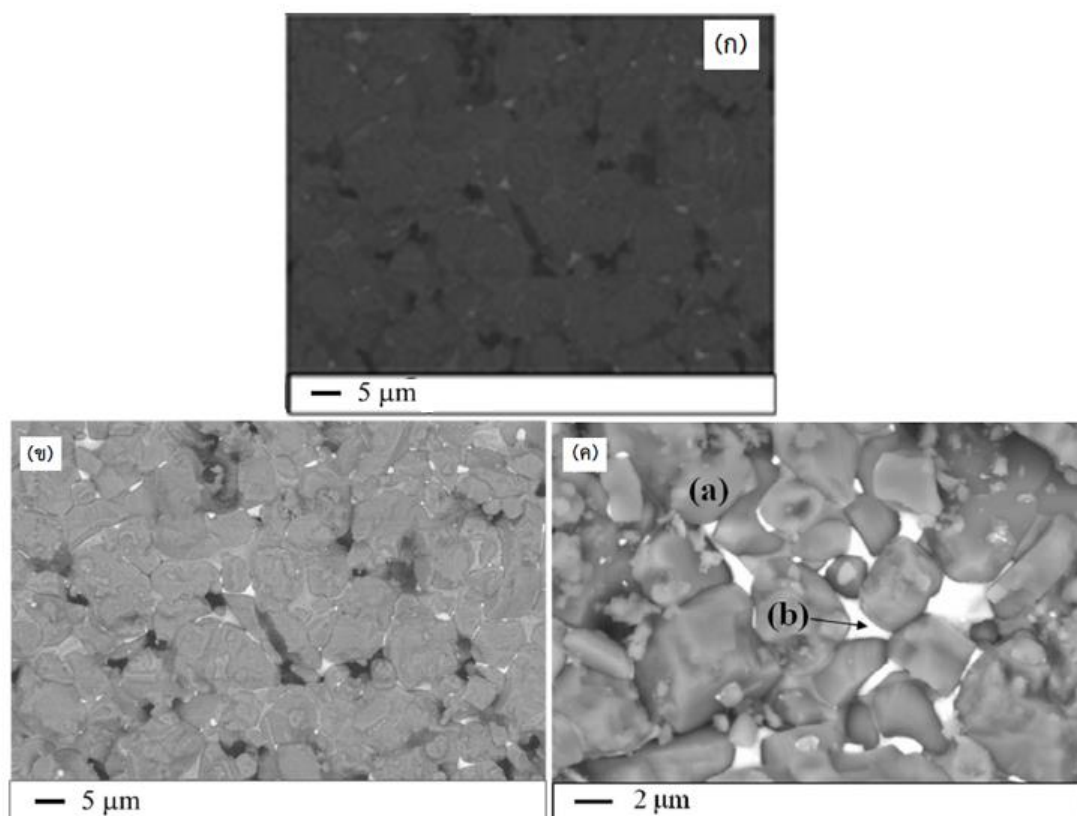


รูปที่ 5.3 แสดงแผนภาพการก่อตัวสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ลงไป เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ซึ่งเป็นสาเหตุให้สารตัวอย่างมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทว่าจำนวนรูพรุนลดลง [7]

ตารางที่ 5.2 แสดงความหนาแน่นและความหนาแน่นสัมพัทธ์ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

สารตัวอย่าง ( $\text{CuAlO}_2$ ) <sub>1-x</sub> ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) <sub>x</sub>	ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (เปอร์เซ็นต์)
$x = 0.00$	3.69	72.50
$x = 0.02$	4.44	87.22
$x = 0.04$	4.48	88.02
$x = 0.06$	4.53	89.00

การสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิดส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับเพื่อหาปริมาณและชนิดของธาตุที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง ซึ่งผลการตรวจวัดแสดงดังรูปที่ 5.4 และ 5.5 โดยค่าที่ได้จากการตรวจวัดเป็นไปตามตารางที่ 5.3 และ 5.4



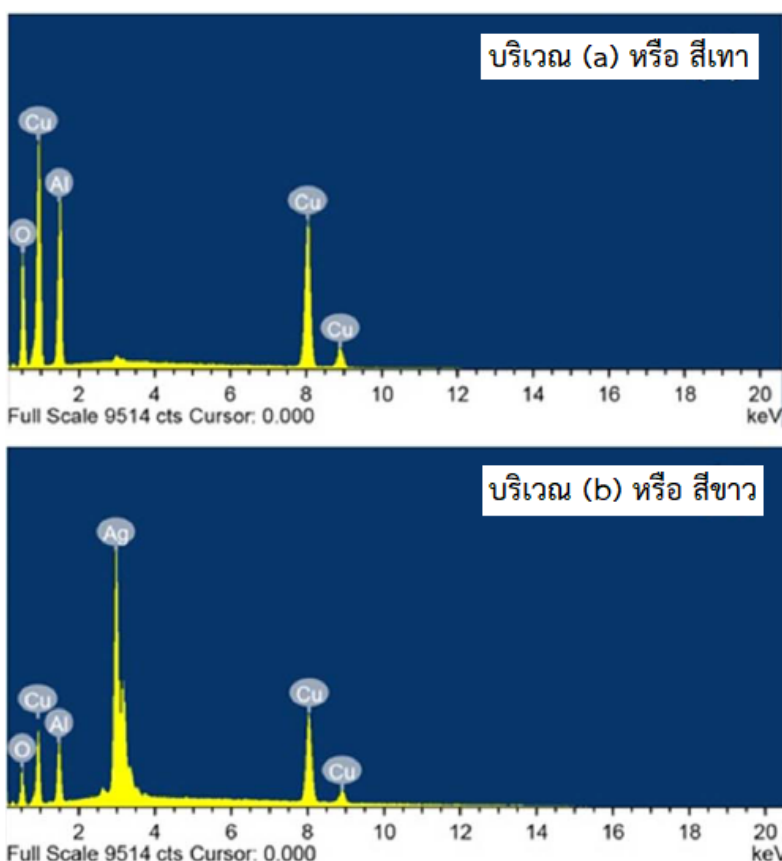
รูปที่ 5.4 แสดงตัวอย่างลักษณะพื้นผิวจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับของสารเคลือบฟิล์ม CuAlO<sub>2</sub> ที่มีการเติม Ag<sub>2</sub>O ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน โดยรูป (ก) และ (ข) อัตราส่วนร้อยละ 4.0 และ 6.0 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับขนาด 5 ไมโครเมตร ส่วนรูป (ค) อัตราส่วนร้อยละ 6.0 เมื่อเปรียบเทียบกับขนาด 2 ไมโครเมตร ทั้งนี้ (a) และ (b) คือ บริเวณสีเทา และบริเวณสีขาวที่ทำการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

ตารางที่ 5.3 แสดงแสดงร้อยละของธาตุของสารประกอบ CuAlO<sub>2</sub> เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ที่มีการเติม Ag<sub>2</sub>O ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก บริเวณที่มีสีเทา

สารตัวอย่าง (CuAlO <sub>2</sub> ) <sub>1-x</sub> (Ag <sub>2</sub> O) <sub>x</sub>	ร้อยละของธาตุ				อัตราส่วนธาตุ Cu : Al : O
	ทองแดง (Cu)	อะลูมิเนียม (Al)	ออกซิเจน (O)	เงิน (Ag)	
$x = 0.00$	23.75	26.02	50.23	ไม่พบ	1 : 1.10 : 2.11
$x = 0.02$	23.29	26.41	50.30	ไม่พบ	1 : 1.13 : 2.16
$x = 0.04$	23.02	26.62	50.37	ไม่พบ	1 : 1.15 : 2.18
$x = 0.06$	22.12	25.54	52.34	ไม่พบ	1 : 1.16 : 2.37

ตารางที่ 5.4 แสดงแสดงร้อยละของธาตุของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก บริเวณที่มีสีขา

สารตัวอย่าง ( $\text{CuAlO}_2$ ) <sub>1-x</sub> ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) <sub>x</sub>	ร้อยละของธาตุ				อัตราส่วนธาตุ Cu : Al : O
	ทองแดง (Cu)	อะลูมิเนียม (Al)	ออกซิเจน (O)	เงิน (Ag)	
$x = 0.00$	ไม่ตรวจ	ไม่ตรวจ	ไม่ตรวจ	ไม่ตรวจ	ไม่ตรวจ
$x = 0.02$	6.67	7.13	13.97	72.23	1 : 1.07 : 2.09
$x = 0.04$	6.48	7.15	13.50	72.87	1 : 1.10 : 2.08
$x = 0.06$	6.42	7.18	12.86	73.54	1 : 1.12 : 2.00



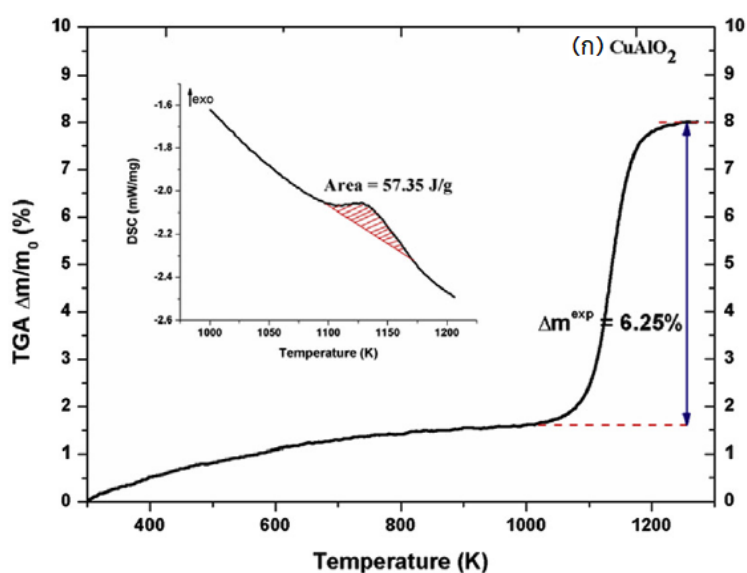
รูปที่ 5.5 แสดงตัวอย่างผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 6.0 ของน้ำหนัก เเผที่ 1,373 เคลวิน บริเวณสีเทาและบริเวณสีขาว ตามลำดับ

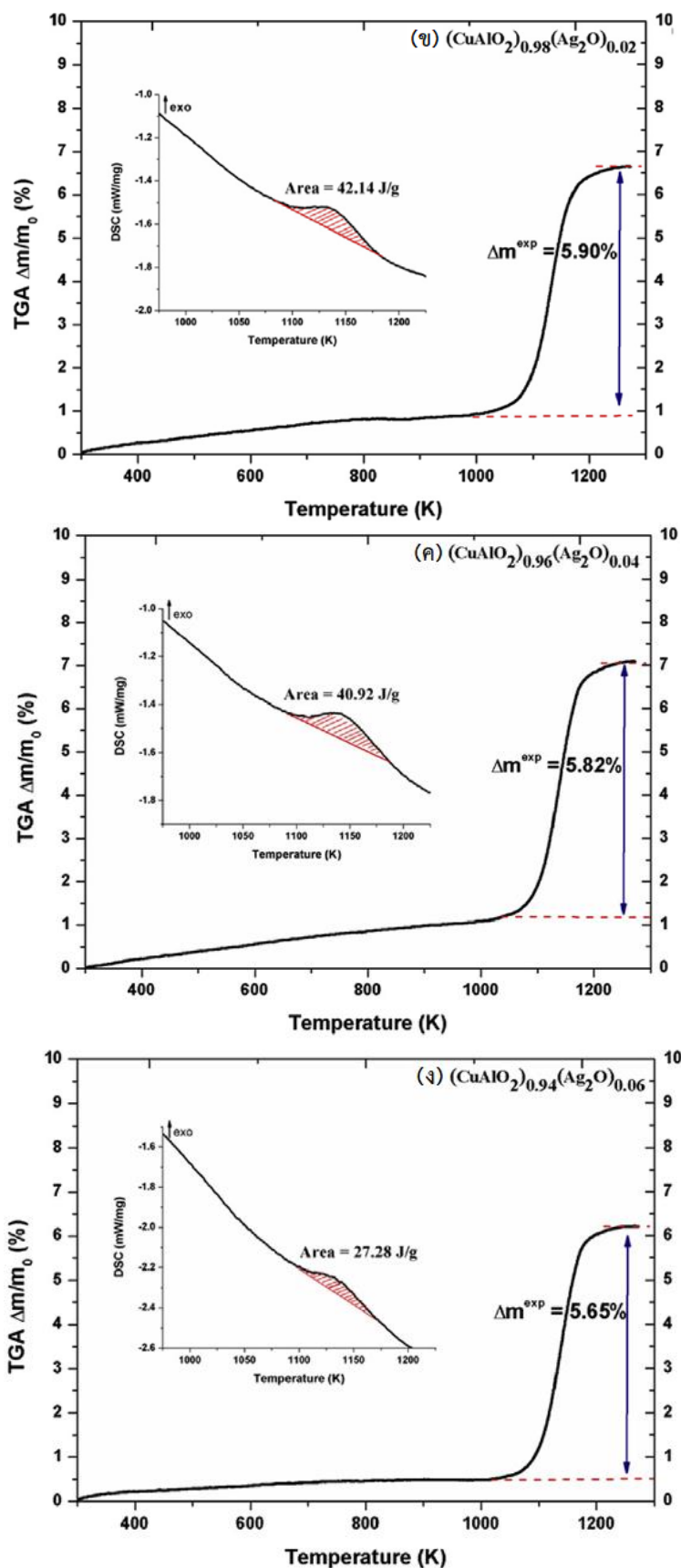
จากผลการตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ พบว่า ทุกสารตัวอย่างปรากฏสี 2 สี ได้แก่ สีเทา และสีขาว โดยบริเวณสีเทาเมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน พบว่า มีอัตราส่วนของธาตุใกล้เคียงกับสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  และไม่ปรากฏธาตุ Ag สำหรับบริเวณสีขาวเมื่อวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน พบว่า ปรากฏธาตุ Ag มากที่สุดและมีองค์ประกอบของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  รวมอยู่ด้วย โดยผลที่ได้จากการตรวจวัดนี้ไม่สอดคล้องกับรายงาน

วิจัยของ S. Yanagiya และคณะ [6] ที่ทำการเตรียมสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 2.0 ด้วยวิธีการเผาจากสปาร์คพลาสมา (Spark plasma sintering) ซึ่งไม่พบองค์ประกอบของสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ในบริเวณที่มีสีขาว ทั้งนี้ เนื่องมาจากงานวิจัยของ S. Yanagiya และคณะกับงานวิจัยนี้ใช้วิธีการสังเคราะห์สารที่แตกต่างกัน โดยงานวิจัยนี้สังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งซึ่งมีความร้อนเป็นปัจจัยในการกระตุ้นให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยากัน ทว่าการสังเคราะห์สารด้วยวิธีการเผาจากสปาร์คพลาสมา นั้นสารตัวอย่างจะได้รับทั้งความร้อนและแรงบีบอัดมหาศาลจนเกิดการสปาร์คคิซซาร์จ (Electric discharge spark) ของประจุไฟฟ้าบริเวณนั้น เป็นเหตุให้สารอยู่ในสถานะพลาสมาจนเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นและการเชื่อมต่อกันของอนุภาค ด้วยกระบวนการเหล่านี้ อาจเป็นสาเหตุให้ธาตุ  $\text{Ag}$  ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าจนกลายเป็นของเหลวใน ขณะที่สารตั้งต้นอื่นๆ ยังอยู่ในสถานะของแข็งกระจายตัวออกจากบริเวณที่ถูกบีบอัด ดังนั้น จึงไม่มีสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ผสมอยู่บริเวณที่เป็นสีขาว

### 5.1.3 ผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่าง

การตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึงอุณหภูมิ 1,273 เคลวินนั้น เพื่อมุ่งเน้นศึกษาผลการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินภายในสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  เนื่องจากออกซิเจนส่วนเกินที่แทรกตัวเข้าไปจะมีผลต่ออัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  ต่อ  $\text{Cu}^{1+}$  ซึ่งเป็นปัจจัยสำคัญที่มีต่อความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ด้วยเหตุเพราะในธรรมชาติสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  แสดงสมบัติทางไฟฟ้าเป็นบวก แต่หากพิจารณาตามสูตรเคมีแล้วพบว่าหากทองแดงมีไอออนเป็น  $1+$  จะส่งผลให้สารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  มีความเป็นกลางทางไฟฟ้า ด้วยเหตุนี้ ทองแดงของสารเดลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ต้องมีไอออนเป็น  $2+$  รวมอยู่ด้วย ทั้งนี้ จากบทความของเชรชฐา รัตนพันธ์ [5] ที่ทำการรวบรวมข้อมูลการพัฒนาสารเทอร์โมอิเล็กทริกส์เดลาฟอสไซด์ฐานทองแดง กล่าวว่า ออกซิเจนส่วนเกินจะแทรกตัวบริเวณตรงกลางของสามเหลี่ยมของสารเดลาฟอสไซด์ฐานทองแดง ดังรูปที่ 2.18 โดยผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเป็นไปตามรูปที่ 5.6

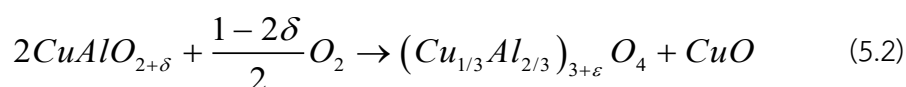




รูปที่ 5.6 แสดงผลการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

จากรูปที่ 5.6 พบว่า สารตัวอย่างเตลาฟอสไฟท์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 มีน้ำหนักเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 6.25, 5.90, 5.82 และ 5.65 ตามลำดับ จากผลการตรวจวัดนี้พบประเด็นที่น่าสังเกต คือ เมื่อปริมาณ  $Ag_2O$  เพิ่มมากขึ้นจะส่งผลให้มวลของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นน้อยลง ในส่วนกราฟดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์นั้นแสดงให้เห็นถึงปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1,110 เคลวิน ถึง 1,130 เคลวิน ซึ่งเป็นช่วงของการเกิดโครงสร้าง  $CuO$  และ  $CuAl_2O_4$  ดังสมการ (4.3) และพื้นที่ใต้กราฟดังแสดงในรูป 5.6 แสดงถึงผลการคำนวณค่าเอนทัลปี (Enthalpy) ที่เป็นสาเหตุของการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าว นอกจากนี้ยังมีประเด็นที่น่าสังเกตเพิ่มเติมอีกประการหนึ่ง คือ ค่าเอนทัลปีมีค่าลดลงเมื่อปริมาณ  $Ag_2O$  เพิ่มขึ้น อาจเป็นไปได้ว่าสาร  $Ag_2O$  ที่เติมลงไปส่งผลให้เกิดโครงสร้าง  $CuO$  และ  $CuAl_2O_4$  ใช้พลังงานลดลง

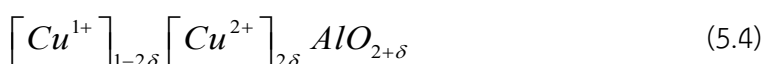
สำหรับการหาค่าร้อยละการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน ( $\delta$ ) นั้นสามารถหาได้จากการวัดค่าน้ำหนักที่สูญหายเมื่อสารตัวอย่างได้รับความร้อน โดยส่วนใหญ่ออกซิเจนส่วนเกินจะแยกองค์ประกอบตั้งแต่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ซึ่งแตกต่างจากออกซิเจนที่ประจำอยู่ในโครงสร้างสารเตลาฟอสไฟท์  $CuAlO_2$  ที่จะสลายตัวเมื่อถึงจุดหลอมเหลวของสารเตลาฟอสไฟท์  $CuAlO_2$  จากรายงานวิจัยของ E. Mugnier และคณะ [52] ที่ทำการศึกษากการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินในสารเตลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง กล่าวว่า ค่าร้อยละการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินของสารเตลาฟอสไฟท์  $CuAlO_2$  สามารถหาได้จากสมการ (5.2)



ด้วยการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักและการเกิดปฏิกิริยาของสารตัวอย่างเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในงานวิจัยนี้กำหนดให้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิเกิดขึ้นอย่างช้าๆ (5 เคลวินต่อ นาที) และเพื่อให้สอดคล้องกับการเกิดโครงสร้างสปีนแนลดังสมการ (4.3) ผู้วิจัยจึงประมาณค่าให้  $\varepsilon$  เข้าใกล้ศูนย์มากๆ ( $\varepsilon \rightarrow 0$ ) เพราะฉะนั้น มวลที่เปลี่ยนไปตามทฤษฎี ( $\Delta m^{th}$ ) จะเท่ากับผลต่างของมวลของออกซิเจนเดิมกับมวลของออกซิเจนที่เข้าไปแทรกตัวในสารเตลาฟอสไฟท์  $CuAlO_2$  ด้วยเหตุนี้เราสามารถหาค่าร้อยละการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินได้จากพจน์ที่สองของสมการ (5.2) ได้ดังสมการ (5.3)

$$\Delta m^{th} = (6.53 - 13.05\delta)\% \quad (5.3)$$

เมื่อร้อยละ 6.53 คือ ค่ามวลของออกซิเจนที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี และ  $13.05\delta$  คือ ค่ามวลการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินตามทฤษฎี ในส่วนของการหาอัตราส่วนของ  $Cu^{2+}$  ต่อ  $Cu^{1+}$  ที่สัมพันธ์กับค่าร้อยละการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินนั้น M. Lalanne และคณะ [53] ได้เสนอแนะว่าเป็นไปตามสมการ (5.4)



เพราะฉะนั้น เมื่อนำผลการตรวจวัดมวลที่เปลี่ยนไป ( $\Delta m^{ex}$ ) ลบกับมวลของออกซิเจนที่ได้จากการคำนวณตามทฤษฎี และนำค่าดังกล่าวหารด้วยค่ามวลการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินตามทฤษฎี จะทำให้เราสามารถหาค่าร้อยละการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินและอัตราส่วนของ  $Cu^{2+}$  ต่อ  $Cu^{1+}$  ได้ดังตารางที่ 5.5

ตารางที่ 5.5 แสดงผลการคำนวณการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินของสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

สารตัวอย่าง ( $CuAlO_2$ ) <sub>1-x</sub> ( $Ag_2O$ ) <sub>x</sub>	$\Delta m^{th} - \Delta m^{ex}$ (%)	$\delta$	$CuAlO_{2+\delta}$	$Cu^{2+} / Cu^{1+}$
$x = 0.00$	0.28	0.0214	$CuAlO_{2.0214}$	0.0447
$x = 0.02$	0.63	0.0483	$CuAlO_{2.0483}$	0.1069
$x = 0.04$	0.71	0.0544	$CuAlO_{2.0544}$	0.1221
$x = 0.06$	0.88	0.0664	$CuAlO_{2.0664}$	0.1558

จากตารางที่ 5.5 พบว่า สาร  $Ag_2O$  มีผลต่อการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน กล่าวคือ เมื่อปริมาณของ  $Ag_2O$  เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้มีการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ จากรายงานวิจัยของ A. Sakulalaveka และคณะ [7] ที่ได้ทำการหาค่าความหนาแน่นด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส พบว่า ค่าความหนาแน่นของสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ดังแสดงในตารางที่ 5.1 และผลการตรวจวัดเชิงโครงสร้างอื่นๆ ดังที่กล่าวมาแล้วนั้นชี้ให้เห็นว่าสาร  $Ag_2O$  ที่เติมลงไปโดยสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  มีผลโดยตรงต่อสารตัวอย่างในเชิงโครงสร้างที่จะส่งผลไปถึงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์อื่นๆ ได้แก่ ค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และปัจจัยกำลัง

## 5.2 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำไฟฟ้าของสาร $CuAlO_2$ ที่มีการเติม $Ag_2O$

การตรวจวัดสภาพการนำไฟฟ้าสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ของน้ำหนัก ตามลำดับ อาศัยสมการ (2.102) หรือแบบจำลองพื้นฐานแบบดั้งเดิมของทูลด์ที่กล่าวถึงพฤติกรรมของอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นให้มาอยู่ในแถบวาเลนซ์อีกทั้งยังได้รับแรงจากสนามไฟฟ้าภายนอกมากระทำอย่างต่อเนื่อง ทั้งนี้ การตรวจวัดจะกระทำ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวินเท่านั้น ซึ่งผลการตรวจวัดเป็นไปตามตารางที่ 5.6

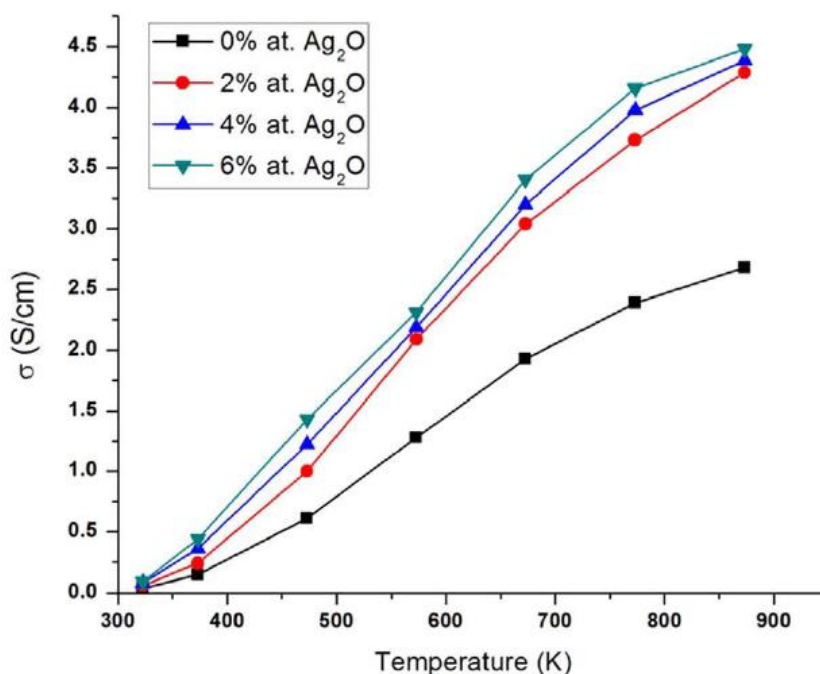
จากตารางที่ 5.6 พบว่า ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $Ag_2O$  เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ A. Sakulalaveka และคณะ [7] ที่มีการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ของน้ำหนัก ตามลำดับ ทว่าทำการตรวจวัดที่อุณหภูมิ 873 เคลวิน ซึ่งพบว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $Ag_2O$  เพิ่มขึ้นอีกทั้งยังเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วย ทั้งนี้ เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของประจุต่อปริมาตรและความคล่องตัวของสารเตลาฟอสไซท์  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม

ตารางที่ 5.6 แสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เพาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน

สารตัวอย่าง ( $\text{CuAlO}_2$ ) <sub>1-x</sub> ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) <sub>x</sub>	ค่าสภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)	ความหนาแน่นประจุ (ต่อตารางเซนติเมตร)	ความคล่องตัว (ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์-วินาที)
$x = 0.00$	0.040	$9.28 \times 10^{16}$	2.69
$x = 0.02$	0.064	$1.44 \times 10^{17}$	2.77
$x = 0.04$	0.078	$3.97 \times 10^{17}$	1.22
$x = 0.06$	0.084	$5.38 \times 10^{17}$	0.97

$\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ จะพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกัน หากนำผลการตรวจวัดที่ได้นี้มาเชื่อมความสัมพันธ์กับการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินจะสามารถชี้นำไปสู่ข้อสรุปประการหนึ่ง คือ การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินมีผลต่อความหนาแน่นของประจุต่อปริมาตร กล่าวคือ เมื่อมีการแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกินมากขึ้นจะส่งผลให้มีจำนวนประจุอิสระต่อปริมาตรเพิ่มขึ้นอันเนื่องมาจากอัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  ต่อ  $\text{Cu}^{1+}$  เพิ่มขึ้นจึงเป็นเหตุผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามสมการ (2.102),  $\sigma = nq\mu$ , อย่างไรก็ตามมีประเด็นที่น่าสนใจประการหนึ่ง คือ ในขณะที่สารตัวอย่างเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ มีขนาดเกรนแตกต่างกันเล็กน้อยหว่าค่าความคล่องตัวกลับลดลงอย่างต่อเนื่องเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้น ทั้งนี้สาเหตุอาจเกิดจากเหตุผล 2 ประการ ได้แก่ ประการที่ 1) ค่าความหนาแน่นของประจุต่อปริมาตรมีผลต่อค่าความคล่องตัว กล่าวคือ ปริมาณความหนาแน่นของประจุต่อปริมาตรเพิ่มขึ้นเป็นสาเหตุให้ค่าความคล่องตัวลดลงดังสมการ (2.102) ซึ่งแสดงให้เห็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าความหนาแน่นของประจุต่อปริมาตรกับค่าความคล่องตัวว่าค่าความหนาแน่นของประจุต่อปริมาตรแปรผกผันกับค่าความคล่องตัว ประการที่ 2) ปริมาณธาตุ Ag ที่อยู่โดยรอบสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  มีผลต่อการกระเจิงของประจุอิสระจึงเป็นสาเหตุให้ปริมาณธาตุ Ag มีผลต่อค่าความคล่องตัว กล่าวคือ ธาตุ Ag กับสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  มีสมบัติการนำไฟฟ้าที่แตกต่างกันโดยธาตุ Ag เป็นโลหะ ขณะที่สารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  เป็นสารกึ่งตัวนำ เพราะฉะนั้นในการกระเจิงของประจุอิสระจึงต้องเคลื่อนตัวผ่านรอยต่อระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ บริเวณรอยต่อนั้นจะมีกำแพงศักย์ที่เรียกว่า รอยต่อชอตกกี (Schottky barrier) ที่เกิดขึ้นจากโลหะกับสารกึ่งตัวนำมีค่าฟังก์ชันงาน (Work function) แตกต่างกันซึ่งโดยทั่วไปโลหะจะมีฟังก์ชันงานน้อยกว่าสารกึ่งตัวนำ ณ อุณหภูมิห้อง จากรายงานวิจัยของ F.A. Benko และคณะ [54] ที่ได้หาค่าฟังก์ชันงานของสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  แล้วพบว่ามีความคล่องตัวประมาณ 5.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ในขณะที่ค่าฟังก์ชันงานของธาตุ Ag มีความคล่องตัวประมาณ 4.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ด้วยเหตุนี้ ในการกระเจิงของประจุอิสระจึงต้องเคลื่อนตัวผ่านกำแพงศักย์ส่งผลให้มีความเร็วเคลื่อนที่น้อยลงและส่งผลให้ค่าความคล่องตัวลดลงตามสมการ (2.101),  $\mu = \frac{v_D}{E}$ , เพราะฉะนั้น

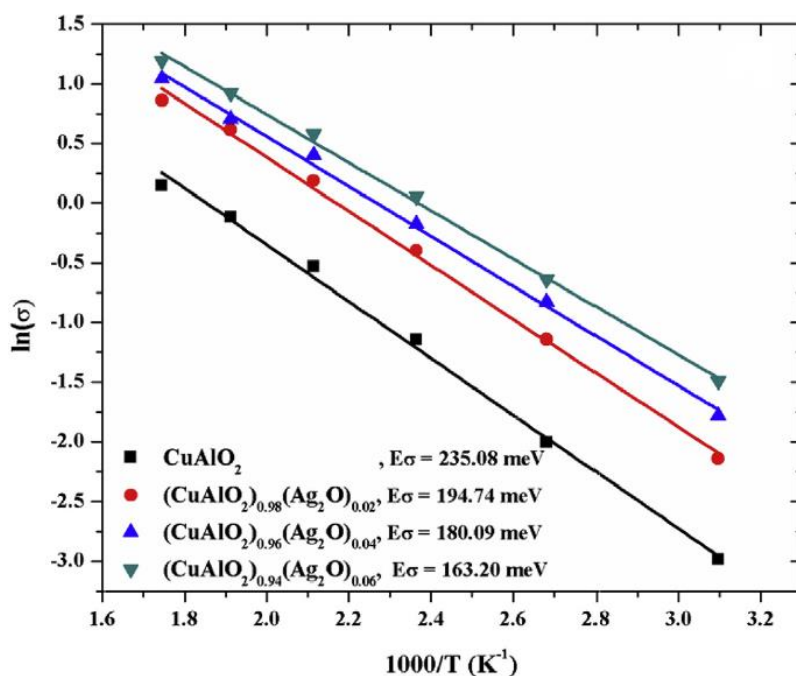
ปริมาณธาตุ Ag ที่มากขึ้นย่อมส่งผลให้มีปริมาณกำแพงศักย์มากและเป็นสาเหตุให้ค่าความคล่องตัวน้อยลง



รูปที่ 5.7 แสดงผลการตรวจวัดค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน [7]

รูปที่ 5.7 แสดงผลการตรวจวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า ณ อุณหภูมิต่างๆ จากรายงานวิจัยของ A. Sakulkalaveka และคณะ [7] ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ตามลำดับ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ซึ่งพบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าของแต่ละสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยสารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ร้อยละ 6.0 มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงสุดในแต่ละอุณหภูมิที่ทำการตรวจวัด อย่างไรก็ตามจากรายงานวิจัยของ T. Kurotori และคณะ [55] ที่ทำการสังเคราะห์และเปรียบเทียบสารเตลาฟอสไซด์ที่มีสูตรทางเคมีเป็น  $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ca}$ ) เเผที่อุณหภูมิ 1,423 เคลวิน ได้ให้ข้อเสนอแนะประการหนึ่งคือ ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารเตลาฟอสไซด์ตามสูตรทางเคมีดังกล่าวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 เคลวินและที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 เคลวินจะมีพฤติกรรมที่แตกต่างกันออกไป ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงแบ่งช่วงของการพิจารณาพฤติกรรมค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างออกเป็น 2 ช่วง ได้แก่ ช่วงอุณหภูมิ 323 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน และช่วงอุณหภูมิ 623 เคลวิน ถึง 873 เคลวิน โดยการพิจารณาจะเปรียบเทียบพฤติกรรมการนำไฟฟ้ากับแบบจำลอง 3 แบบ ดังหัวข้อ 2.2.3 คือ 1) แบบจำลองแถบพลังงาน 2) แบบจำลองวาริเอเบิล-เรนจ์ ฮอปปีง และ 3) แบบจำลองโพลารอนขนาดเล็ก

รูปที่ 5.8 แสดงค่าลอคกาลิทิซึมของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับส่วนกลับของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 323 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน ของสารตัวอย่างตามแบบจำลองแถบพลังงานที่ได้จากการพิจารณา



รูปที่ 5.8 แสดงค่าลอการิทึมของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับส่วนกลับของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 323 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

รณารวมกันของสมการ (2.102) และสมการ (2.115) ซึ่งจะได้สมการ (5.5)

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left[-\frac{\varepsilon_\sigma}{k_B T}\right] \quad (5.5)$$

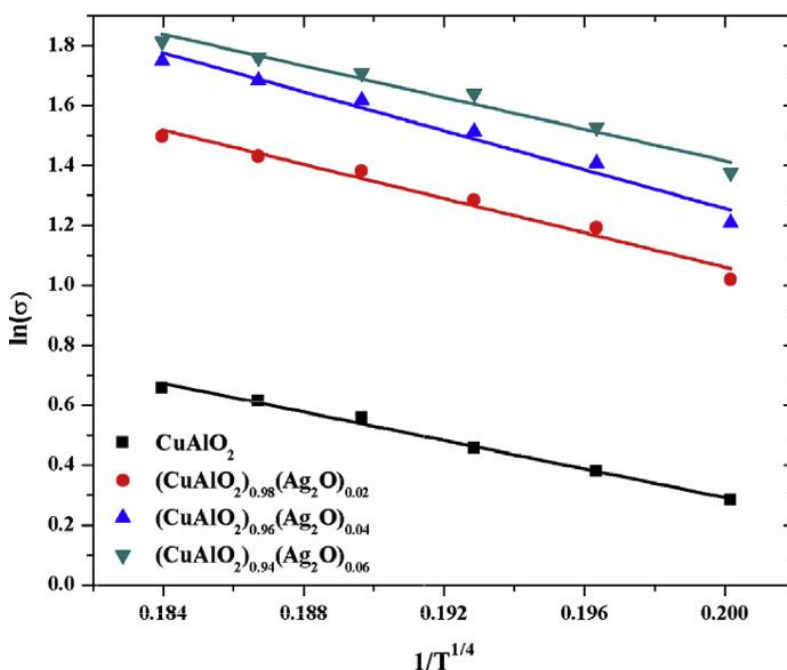
เมื่อ  $\sigma_0(T)$  คือ ปัจจัยเริ่มต้น (pre-factor) และ  $\varepsilon_\sigma$  คือ พลังงานกระตุ้นของประจุอิสระในแถบวาเลนซ์ซึ่งเท่ากับผลต่างของระดับพลังงานของเฟอร์มิกับระดับพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์,  $\varepsilon_\sigma = \varepsilon_F - \varepsilon_v$ , หากเราไม่พิจารณาปัจจัยเริ่มต้นและทำการพิจารณาสมการ (5.5) ในรูปของค่าลอการิทึมจะทำให้สมการ (5.5) เขียนได้เป็น

$$\ln(\sigma) = -\frac{\varepsilon_\sigma}{k_B T} \quad (5.6)$$

จะสังเกตได้ว่าสมการ (5.6) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้โดยกำหนดให้  $\ln(\sigma)$  เป็นตัวแปรในแนวแกน y และ  $1000/T$  เป็นตัวแปรในแนวแกน x โดยตัวเลข 1,000 มีไว้เพื่อปรับขนาดค่าตัวแปรในแนวแกน x เท่านั้น ทั้งนี้ ความชันของสมการ (5.6) คือ  $\varepsilon_\sigma / k_B$  เพราะฉะนั้น ในการหาค่าพลังงานกระตุ้นของประจุอิสระในแถบวาเลนซ์จะต้องนำค่าความชันที่ได้มาคูณกับค่าคงตัว

ของโบลซ์มานน์ ซึ่งผลจากการคำนวณ พบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นของประจุอิสระในแถบวาเลนซ์ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 เเผาะที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน มีค่าเท่ากับ 235.08 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์, 194.74 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์, 180.09 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ และ 163.20 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยค่าที่ได้จากการคำนวณนี้ใกล้เคียงกับรายงานวิจัยของ J. Tate และคณะ [56] ที่ทำการตรวจวัดผลเชิงโครงสร้างเชิงแสง เชิงการส่งผ่าน และเชิงแม่เหล็กของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  เชิงเดี่ยว ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงสรุปว่าพฤติกรรมของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เเผาะที่ 1,373 เคลวิน สามารถอธิบายได้แบบจำลองแถบพลังงานในช่วงอุณหภูมิ 323 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน ทั้งนี้ ถึงแม้ว่าแบบจำลองโพลารอนขนาดเล็กจะมีค่าลอคกาลีทิมของค่าสภาพนำไฟฟ้าผกผันกับอุณหภูมิดังสมการ (2.138),  $\sigma = (A/T) \exp(-E_H / k_B T)$ , เช่นเดียวกันกับแบบจำลองแถบพลังงานดังสมการ (5.6) แต่ด้วยแบบจำลองโพลารอนขนาดเล็กที่อธิบายพฤติกรรมของประจุอิสระว่าประจุอิสระจะกระโดดจากพลังงานเดิมไปยังชั้นพลังงานใกล้เคียง อย่างไรก็ตามในระหว่างการเคลื่อนตัวย่อมถูกหน่วงด้วยสนามไฟฟ้าของนิวเคลียสของอะตอมที่ประจุอิสระเคลื่อนตัวผ่านจึงเป็นเหตุให้มีความเร็วลอยเลื่อนลดลงและส่งผลให้ค่าความคล่องตัวลดลงตามความสัมพันธ์ดังสมการ (2.101),  $\mu = v_D / E$ , อีกทั้ง J. Tate และคณะ ยังเสนอแนะเพิ่มเติมว่าแบบจำลองโพลารอนขนาดเล็กจะพิจารณาในกรณีที่ค่าความคล่องตัวต่ำกว่า 1 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์-วินาที ในขณะที่ผลการตรวจวัดค่าความคล่องตัวของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่ไม่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  มีค่าเท่ากับ 2.96 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์-วินาที จึงเป็นเหตุผลสนับสนุนว่าสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เเผาะที่ 1,373 เคลวิน สามารถอธิบายได้แบบจำลองแถบพลังงานในช่วงอุณหภูมิ 323 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน

รูปที่ 5.9 แสดงค่าลอคกาลีทิมของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับส่วนกลับค่ากำลังหนึ่งส่วนสี่ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 623 เคลวิน ถึง 873 เคลวิน ของสารตัวอย่างตามแบบจำลอง วารีเอเบิล-เรนจ์ ฮอปปีง ดังสมการ (2.134),  $\sigma_{VRH} = \sigma_0 \exp(T)^{-1/4}$ , จากผลการคำนวณ พบว่า ค่าลอคกาลีทิมของค่าสภาพนำไฟฟ้าแสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นกับค่าส่วนกลับกำลังหนึ่งส่วนสี่ของอุณหภูมิ ซึ่งสอดคล้องกับข้อเสนอแนะของ T. Kurotori และคณะ ที่กล่าวว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 เคลวิน ค่าลอคกาลีทิมของค่าสภาพนำไฟฟ้าจะไม่แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นกับค่าส่วนกลับกำลังหนึ่งของอุณหภูมิดังแบบจำลองแถบวาเลนซ์หรือแบบจำลองโพลารอนขนาดเล็ก อีกทั้งยังสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ H. Yanagi และคณะ [57] ที่ทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์เชิงแสงของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่กล่าวว่าที่อุณหภูมิสูงกว่า 623 เคลวิน การนำไฟฟ้าของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  จะสามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองวารีเอเบิลเรนจ์ ฮอปปีง



รูปที่ 5.9 แสดงค่าลอการิทึมของค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สัมพันธ์กับส่วนกลับค่ากำลังหนึ่งส่วนสี่ของอุณหภูมิในช่วงอุณหภูมิ 623 เคลวิน ถึง 873 เคลวิน ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

### 5.3 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลค่าสภาพนำความร้อนของสาร $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$

การตรวจวัดค่าสภาพการนำความร้อนของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ เเผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ผู้วิจัยทำการตรวจวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 573 เคลวิน แสดงดังตารางที่ 5.7 โดยทั่วไปปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนมีสองประการ ได้แก่ การเคลื่อนที่ของโฟนอน และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระดังสมการ (2.11),  $k_{total} = k_{ph} + k_e$ , โดยค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนจะเป็นไปดังสมการ (2.60),  $k_U = \delta T_m^{3/2} M^{-7/6} \rho^{2/3} T^{-1}$ , ซึ่งเป็นผลมาจากกระบวนการอูมคลับและค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระจะเป็นไปดังสมการ (2.61),  $k_e = L\sigma T$ , เมื่อวิเคราะห์จากสมการทั้งสองแล้ว พบว่า ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนจะแปรผกผันกับอุณหภูมิ ทว่าค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ จากรูปที่ 5.10 แสดงให้เห็นผลการคำนวณค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ พบว่า ค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระมีค่าน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับค่าสภาพนำความร้อนรวม นั้น แสดงให้เห็นว่าค่าสภาพนำความร้อนเป็นผลมาจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนเป็นหลัก

จากตารางที่ 5.7 พบว่า ค่าสภาพนำความร้อนของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่ไม่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน มีค่าต่ำกว่าค่าสภาพนำความร้อนจากรายงานวิจัยของ C. Liu และคณะ [50] ที่มีค่าเท่ากับ 56 วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน อันเนื่องมาจากมีวิธีการเตรียมสารที่แตกต่างกัน ดังกล่าวมาแล้วในหัวข้อ 5.12 อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 5.10 เพื่อวิเคราะห์ผลของการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่มีต่อค่าสภาพนำความร้อน พบว่า เมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นค่าสภาพนำความร้อนจะมีค่า

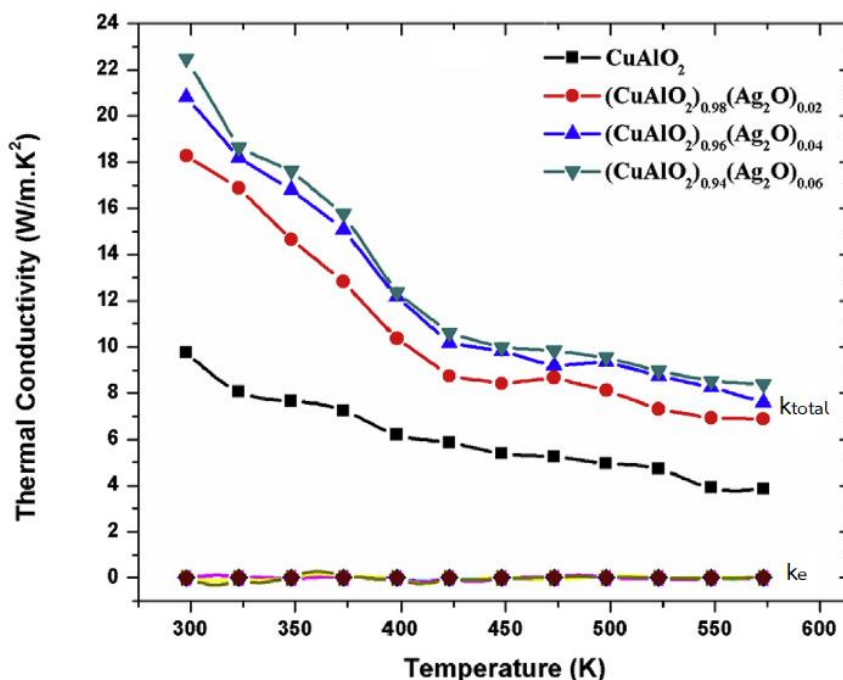
มากขึ้นตามไปด้วย และเมื่อพิจารณาค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม  $Ag_2O$  กับสารตัวอย่างที่มีการเติม  $Ag_2O$  พบว่า สารตัวอย่างที่มีการเติม  $Ag_2O$  มีค่าสภาพนำความร้อนมากกว่าสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม  $Ag_2O$  ประมาณสองเท่า

ตารางที่ 5.7 แสดงค่าสภาพนำความร้อนของสารเตลาฟอสเฟต  $CuAlO_2$  ที่มีการเติม  $Ag_2O$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผาที่ 1,373 เคลวิน ทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 573 เคลวิน

สารตัวอย่าง ( $CuAlO_2$ ) <sub>1-x</sub> ( $Ag_2O$ ) <sub>x</sub>	อุณหภูมิ (เคลวิน)	ค่าสภาพนำความร้อน (วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)
$x = 0.00$	300	9.75
	323	8.01
	353	7.73
	373	7.04
	400	6.28
	423	5.92
	453	5.32
	473	5.28
	500	5.00
	523	4.82
	553	4.03
573	4.01	
$x = 0.02$	300	18.27
	323	17.02
	353	14.57
	373	12.92
	400	10.18
	423	8.96
	453	8.24
	473	8.33
	500	8.04
	523	7.17
	553	6.96
573	6.93	

ตารางที่ 5.7(ต่อ) แสดงค่าสภาพนำความร้อนของสารเตลาฟอสไซท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่ 1,373 เคลวิน ทำการวัดที่ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 573 เคลวิน

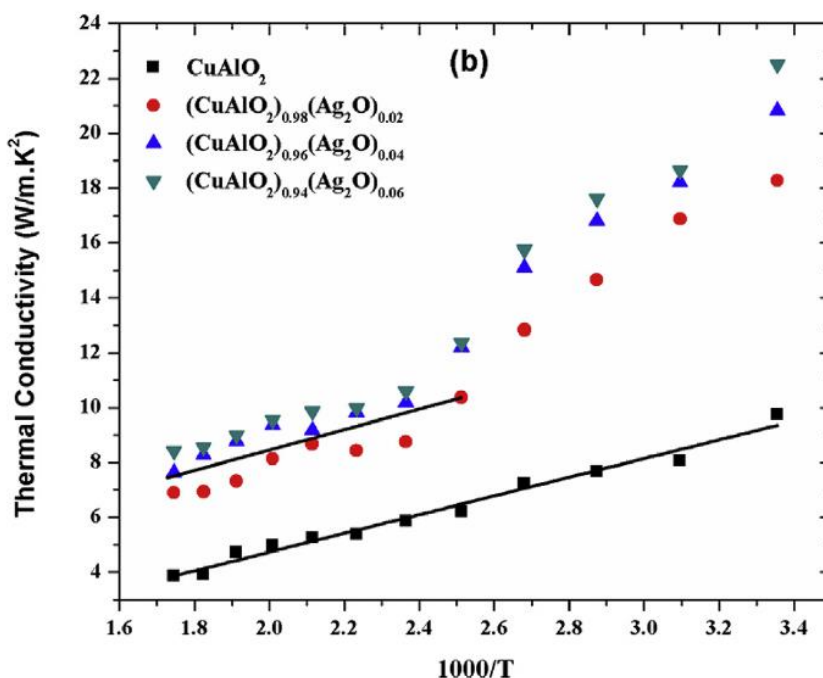
สารตัวอย่าง $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$	อุณหภูมิ (เคลวิน)	ค่าสภาพนำความร้อน (วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)
$x = 0.04$	300	20.83
	323	18.21
	353	16.98
	373	15.12
	400	12.19
	423	10.22
	453	9.85
	473	9.03
	500	9.14
	523	8.66
	553	8.11
	573	7.87
$x = 0.06$	300	22.49
	323	18.53
	353	17.62
	373	15.98
	400	12.24
	423	10.86
	453	10.02
	473	9.93
	500	9.47
	523	8.98
	553	8.35
	573	8.24



รูปที่ 5.10 แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของแสดงค่าสภาพนำไฟฟ้าสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน

รูปที่ 5.11 แสดงผลการเปรียบเทียบค่าสภาพนำความร้อนจากการคำนวณตามสมการ (2.60) ซึ่งเป็นผลจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนตามกระบวนการอุมคลับกับค่าสภาพนำความร้อนที่ได้จากการตรวจวัด พบว่า ข้อมูลค่าสภาพนำความร้อนจากการตรวจวัดใกล้เคียงกับค่าสภาพนำความร้อนที่เป็นผลจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนตามกระบวนการอุมคลับ ทั้งนี้ การเปรียบเทียบข้อมูลจะใช้ข้อมูลแกน  $x$  เป็นค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ ( $1000/T$ ) เนื่องจากเมื่อกำหนดให้พจน์ของ  $\delta T_m^{3/2} M^{-7/6} \rho^{2/3}$  เป็นความชัน จะสามารถจัดสมการ (2.60) อยู่ในรูปของสมการเส้นตรงได้ ในส่วนค่าตัวเลข 1000 กำหนดขึ้นเพื่อกำหนดขนาดของข้อมูลในแนวแกน  $x$  ให้ใกล้เคียงกับผลข้อมูลจากการตรวจวัด จากการกำหนดดังกล่าวทำให้สามารถหาค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่างได้จากความชันของกราฟ เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้เจือเหล็กในปริมาณที่เท่ากันจึงทำให้ค่าคงที่ที่ได้จากการทดลอง ( $\delta$ ) อุณหภูมิ ณ จุดหลอมเหลวของสารตัวอย่าง ( $T_m$ ) และค่ามวลอะตอมเฉลี่ยของสารตัวอย่าง ( $M$ ) มีค่าเท่ากัน ดังนั้น ค่าความชันของกราฟจึงขึ้นอยู่กับค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ( $\rho$ ) เพียงอย่างเดียว จากรูปที่ 5.11 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มมากขึ้นจะทำให้ความชันของกราฟเพิ่มขึ้นตามไปด้วย หรือกล่าวอีกนัยหนึ่งได้ว่าเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่างในหัวข้อ 5.1.2 และตารางที่ 5.2

อย่างไรก็ตาม จากรูปที่ 5.11 จะสังเกตได้ว่าสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ค่าสภาพนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องเมื่อเทียบกับส่วนกลับของอุณหภูมิในลักษณะเชิงเส้น ในขณะที่สารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่ช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 400 เคลวิน ค่าสภาพนำความร้อนไม่แสดงลักษณะเชิงเส้นเมื่อเทียบกับส่วนกลับของอุณหภูมิ ทว่าช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 400 เคลวิน สารตัวอย่าง



รูปที่ 5.11 แสดงแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนของสาร  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ

กลับแสดงลักษณะเชิงเส้นออกมา ด้วยเหตุนี้ ผู้วิจัยจึงเสนอแนะข้อสรุปในกรณีนี้ว่าค่าสภาพนำความร้อนของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนักเเผที่ 1,373 เคลวิน จะมีผลจากธาตุ  $\text{Ag}$  รวมอยู่ด้วยในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 400 เคลวิน แต่ในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 400 เคลวิน ค่าสภาพนำความร้อนจะขึ้นอยู่กับกลไกการเคลื่อนที่ของโฟนอนในสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  เป็นหลัก

#### 5.4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร $\text{CuAlO}_2$ ที่มีการเติม $\text{Ag}_2\text{O}$

การตรวจวัดและการวิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ของน้ำหนัก ตามลำดับ เเผที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน จะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ดังต่อไปนี้ การวิเคราะห์สัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท โดยการวิเคราะห์สัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นผู้วิจัยใช้เครื่อง ZEM-3 ที่ทำการตรวจวัดตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน ซึ่งผลการตรวจวัดแสดงดังตารางที่ 5.8 และรูปที่ 5.12 พบว่า สารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0, 2.0, 4.0 และ 6.0 ของน้ำหนัก ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ 997.00 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน 763.44 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน 673.51 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน และ 613.00 ไมโครโวลต์ต่อเคลวิน ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตได้ว่ามีค่าลดลงเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มมากขึ้น ผู้วิจัยตั้งสมมติฐานเพื่ออธิบายผลที่ได้จากการตรวจวัดนี้ 2 ประการ ได้แก่ ประการที่ 1) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างเป็นผลรวมของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  กับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของธาตุ  $\text{Ag}$ ,  $S = S_{\text{CuAlO}_2} + S_{\text{Ag}}$ , โดยที่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของธาตุ  $\text{Ag}$  เป็นลบเนื่องจากเป็นผู้ให้อิเล็กตรอน

ในขณะที่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  มีค่าเป็นบวกเนื่องจากเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ด้วยเหตุนี้ เมื่อประปริมาณของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นย่อมมีปริมาณธาตุ Ag มากขึ้นและส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบครวมมีค่าลดลง ประการที่ 2) หากพิจารณาความสัมพันธ์ซีเบคตามสมการ (2.147),

$$S \approx \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{d \ln \mu(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F}, \text{ ดังที่เคยวิเคราะห์มาแล้วในหัวข้อ 4.4 ว่าค่าสัมประสิทธิ์}$$

ซีเบคนั้นแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของประจุอิสระ ดังนั้น จากข้อมูลความหนาแน่นของประจุตั้งตารางที่ 5.6 จะพบว่าเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ปริมาณความหนาแน่นของประจุอิสระเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ด้วยเหตุนี้ จึงส่งผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลง

จากนั้นผู้วิจัยได้นำข้อมูลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างที่ได้จากการตรวจวัดมาสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ ผลแสดงดังรูปที่ 5.13 พบว่า สารตัวอย่างเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ แสดงความสัมพันธ์เชิงเส้นกันระหว่างค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ ซึ่งเป็นไปตามสมการ (5.7) ที่กล่าวถึงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามทฤษฎีแถบพลังงาน

$$S = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{k_B T} + \frac{5}{2} + r \right) \quad (5.7)$$

จากสมการ (5.7) หากเราไม่พิจารณาค่าคงตัวจะทำให้ได้ความสัมพันธ์เชิงเส้นของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคกับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิดังสมการ (5.8)

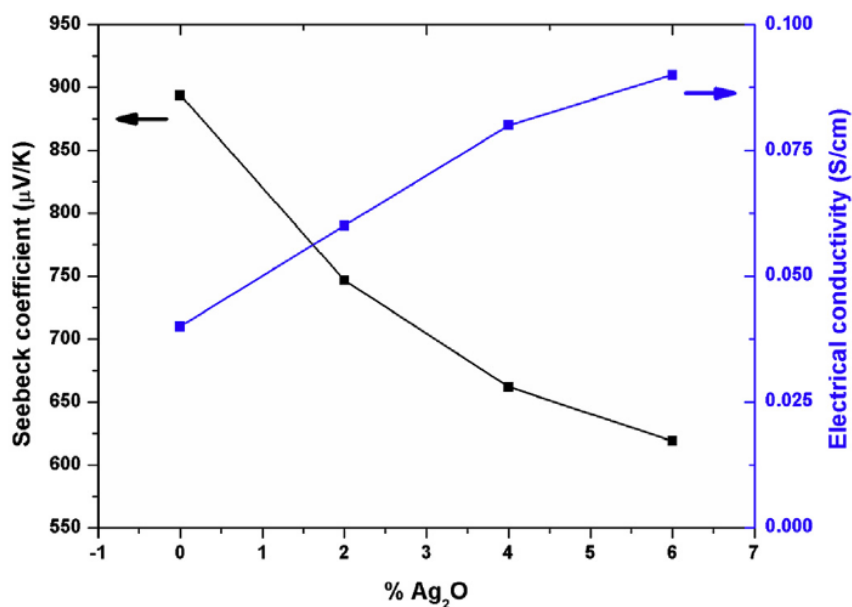
$$S = \frac{1}{e} \left( \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_v}{T} \right) = \frac{1}{e} \left( \frac{\varepsilon_s}{T} \right) \quad (5.8)$$

ทั้งนี้ เมื่อกำหนดให้ผลต่างระหว่างค่าพลังงานเฟอร์มิกับค่าพลังงานสูงสุดในแถบวาเลนซ์เท่ากับค่าพลังงานกระตุ้น ( $\varepsilon_s$ ) อันเนื่องมาจากการพิจารณาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในลักษณะเดียวกับหัวข้อ 5.2 หากกำหนดให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นตัวแปรในแนวแกน y และส่วนกลับของอุณหภูมิเป็นตัวแปรในแนวแกน x จะส่งผลให้ค่า  $\varepsilon_s / e$  เป็นความชัน ด้วยเหตุนี้ เราจึงสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นได้จากความสัมพันธ์เชิงเส้นดังกล่าว โดยผลการคำนวณหาแสดงดังรูปที่ 5.13

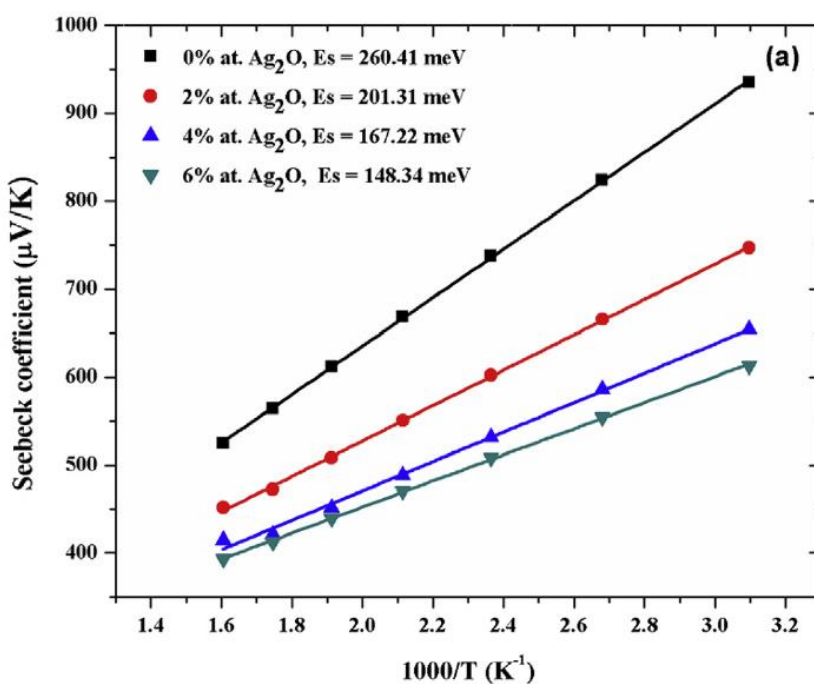
จากผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นในกรณีที่สารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่ไม่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  พบว่าเท่ากับ 260 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับรายงานวิจัยของ J. Tate และคณะ [56] ที่กล่าวว่าค่าพลังงานกระตุ้นของสารเตลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  เชิงเดี่ยวมีค่าอยู่ในช่วง 260 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ถึง 350 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ และเมื่อพิจารณาปริมาณของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่มีต่อค่าพลังงานกระตุ้น พบว่า เมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าพลังงานกระตุ้นลดลง ทั้งนี้ ค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคยังมีแนวโน้มและค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นที่คำนวณได้จากค่าสภาพนำไฟฟ้าอีกด้วย

ตารางที่ 5.8 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก เเผที่ 1,373 เคลวิน ทำการวัดที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน ถึง 623 เคลวิน

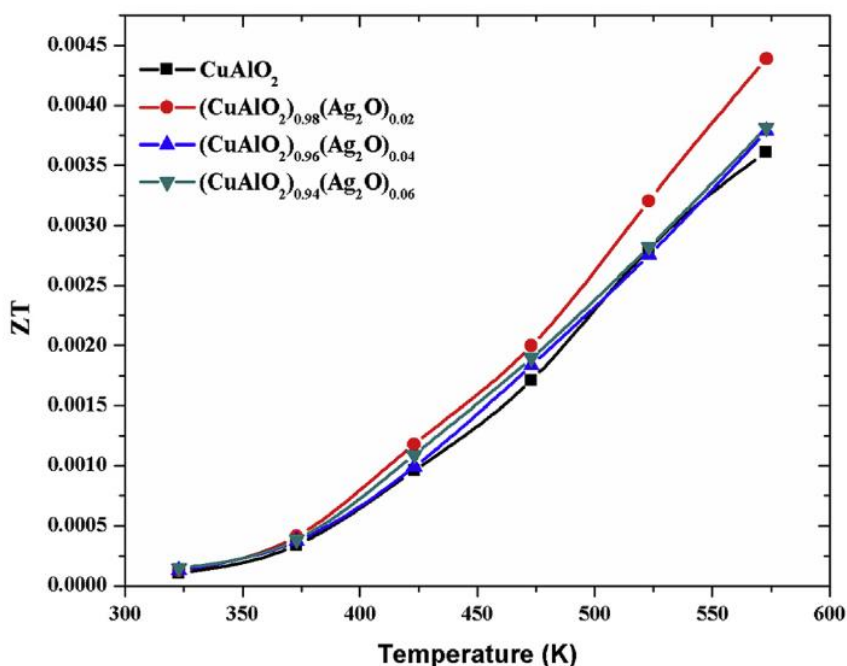
สารตัวอย่าง ( $\text{CuAlO}_2$ ) <sub>1-x</sub> ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) <sub>x</sub>	อุณหภูมิ (เคลวิน)	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\times 10^{-6}$ โวลต์ต่อเคลวิน)
$x = 0.00$	300	997.00
	323	947.23
	373	839.67
	423	746.63
	473	663.55
	523	603.72
	573	571.01
	623	525.97
$x = 0.02$	300	763.44
	323	749.82
	373	660.02
	423	600.80
	473	550.03
	523	510.03
	573	473.72
	623	446.50
$x = 0.04$	300	673.51
	323	650.70
	373	580.73
	423	532.45
	473	493.92
	523	450.78
	573	411.22
	623	407.71
$x = 0.06$	300	613.00
	323	609.73
	373	550.12
	423	504.27
	473	463.55
	523	439.20
	573	403.72
	623	387.53



รูปที่ 5.12 แสดงการเปรียบเทียบแนวโน้มค่าสภาพนำความร้อนและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก



รูปที่ 5.13 แสดงแนวโน้มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารเตลาฟอสไฟต์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก กับค่าส่วนกลับของอุณหภูมิ



รูปที่ 5.14 แสดงเปรียบเทียบแนวโน้มค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ ของน้ำหนัก

ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทเป็นตัวแปรหลักที่จะบ่งบอกถึงประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่างดังสมการ (2.149),  $ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T$ , ซึ่งผลที่ได้จากการคำนวณแสดงดังรูปที่ 5.14 พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทมีค่าเพิ่มขึ้นในทุกๆ สารตัวอย่าง ทว่าสารตัวอย่างที่ให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงที่สุดในแต่ละอุณหภูมิ คือ สารตัวอย่างสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 2.0 ของน้ำหนัก ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $0.61 \times 10^{-4}$  ทั้งนี้ เนื่องจากเนื่องจากค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทเป็นการนำค่าปัจจัยกำลังหารกับค่าสภาพนำความร้อนของสารตัวอย่าง ถึงแม้ว่าการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  จะส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นแต่กลับเพิ่มค่าสภาพนำความร้อนและลดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคให้ลดลงด้วย

สุดท้ายนี้ผู้วิจัยได้ทำการรวบรวมผลค่าสภาพนำความร้อน ค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทของงานวิจัยนี้เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ได้จากการปรับปรุงด้วยวิธีการทั้งสองดังที่กล่าวมาแล้วอันประกอบไปด้วยการเติมแบง์และ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ลงในสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  เเผที่ 1,473 เคลวิน และ  $\text{CuAlO}_2$  เเผที่ 1,373 เคลวิน ตามลำดับ ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน ดังตารางที่ 5.9 พบว่า การปรับปรุงประสิทธิภาพของสารเตลาฟอสไซด์  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ด้วยวิธีการเติมแบง์ให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงสุดในบรรดาสารตัวอย่างทั้งหมด เท่ากับ  $3.35 \times 10^{-4}$

ตารางที่ 5.9 แสดงการเปรียบเทียบค่าสภาพนำความร้อน ค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทของสาร  
 เดลาฟอสไฟท์  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติมแบ็งและ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ณ อุณหภูมิ 300 เคลวิน

สารที่เจือ/เติม	อุณหภูมิที่ใช้เผา (เคลวิน)	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\times 10^{-6}$ โวลต์ต่อเคลวิน)	ค่าสภาพนำไฟฟ้า (ซีเมนส์ต่อเซนติเมตร)	ค่าสภาพนำความร้อน (วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)	ค่าฟิสิกเกอร์ออฟ- เมอร์ริท ( $\times 10^{-4}$ )
-	1,373	997.0	0.040	9.75	1.22
Fe (10% at.) + แบ็ง (0 wt %)	1,473	509.9	0.320	9.19	2.72
Fe (10% at.) + แบ็ง (1 wt %)	1,473	548.4	0.250	6.68	3.38
Fe (10% at.) + แบ็ง (2 wt %)	1,473	559.8	0.160	5.79	2.60
Fe (10% at.) + แบ็ง (3 wt %)	1,473	570.1	0.080	5.40	1.44
$\text{Ag}_2\text{O}$ (2% at.)	1,373	763.4	0.064	18.27	0.61
$\text{Ag}_2\text{O}$ (4% at.)	1,373	673.5	0.078	20.83	0.51
$\text{Ag}_2\text{O}$ (6% at.)	1,373	613.0	0.084	22.49	0.42

## บทที่ 6

### สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบง์ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน และสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน ในอัตราส่วนร้อยละต่างๆ โดยผลสรุปการวิเคราะห์การตรวจวัดสารตัวอย่างมีดังต่อไปนี้

ผลการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบง์ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน พบว่า ทุกสารตัวอย่างเกิดเป็นโครงสร้างเตลาฟอสเฟตทั้งหมดโดยมีเหล็กแทรกตัวอยู่ในอัตราส่วนประมาณร้อยละ 10 ของน้ำหนัก อีกทั้งยังพบโครงสร้าง  $\text{CuO}$  และ  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  เกิดขึ้น เมื่อวิเคราะห์ผลของแบง์ที่มีต่อความพรุนตัวที่เกิดขึ้น พบว่า เมื่อปริมาณแบง์เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความพรุนตัวเพิ่มมากขึ้นและความพรุนตัวที่เพิ่มขึ้นยังส่งผลให้สารตัวอย่างมีค่าความหนาแน่นลดลงตามไปด้วย ในส่วนของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน พบว่า สารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์มีโครงสร้างเป็นเตลาฟอสเฟตทั้งหมดโดยมีธาตุ  $\text{Ag}$  อยู่โดยรอบและปริมาณธาตุ  $\text{Ag}$  นี้ยังส่งผลให้ความหนาแน่นของสารตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้น ทั้งนี้ยังพบอีกว่าเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นส่งผลให้มีการแทรกตัวของออกซิเจนเพิ่มขึ้นซึ่งมีผลโดยตรงต่ออัตราส่วนของ  $\text{Cu}^{2+}$  ต่อ  $\text{Cu}^{1+}$  ให้มีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย

ผลการวิเคราะห์ค่าสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบง์ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน พบว่า เมื่อปริมาณแบง์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าลดลง ในส่วนของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน พบว่า ปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ส่งผลต่อค่าความหนาแน่นของประจุและค่าความคล่องตัว เมื่อพิจารณาโดยรวมแล้วพบว่าเมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ยังพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ถึง 6.0 มีค่าอยู่ในช่วง 163.20 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ถึง 235.80 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์

ผลการวิเคราะห์ค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบง์ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน พบว่า เมื่อปริมาณแบง์เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสภาพนำความร้อนลดลงและยังพบอีกว่าการกระจายของรูพรุนที่เกิดขึ้นนั้นเป็นแบบสุ่มซึ่งเป็นไปตามแบบจำลองทฤษฎีตัวกลางยังผล ในส่วนของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน พบว่า เมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสภาพนำความร้อนลดลง โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อค่าสภาพนำความร้อนส่วนใหญ่ของสารตัวอย่างทั้งสองมาจากการเคลื่อนตัวของโฟนอน

ผลการวิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบง์ เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน และสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน เป็นไปในทิศทางตรงข้ามกัน กล่าวคือ สารตัวอย่างที่มีการเติมแบง์เมื่อปริมาณแบง์เพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ในขณะที่สารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เมื่อปริมาณ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลง ทั้งนี้ยังพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 0.0 ถึง 6.0 มีค่าอยู่ในช่วง 148.34 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์ ถึง 260.41 มิลลิอิเล็กตรอนโวลต์

ผลการวิเคราะห์ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทของสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองวิธี พบว่ามีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทเพิ่มขึ้นจากสารประกอบเดิม สำหรับสารประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบริ่ง เผาที่อุณหภูมิ 1,473 เคลวิน พบว่า สารตัวอย่างที่มีการเติมแบริ่งในอัตราส่วนร้อยละ 1.0 ของน้ำหนักจะให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงสุด เท่ากับ  $3.38 \times 10^{-4}$  ในส่วนของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เผาที่อุณหภูมิ 1,373 เคลวิน พบว่าสารตัวอย่างที่มีการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วนร้อยละ 2.0 ของน้ำหนักให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงสุด เท่ากับ  $0.61 \times 10^{-4}$  อย่างไรก็ตาม หากพิจารณาค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทของสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองวิธีพบว่าประกอบ  $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$  ที่มีการเติมแบริ่งในอัตราส่วนร้อยละ 1.0 ของน้ำหนักจะให้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทสูงสุด

## เอกสารอ้างอิง

- [1] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน. 2560. [Online] [www.dede.go.th/download/state\\_59/frontpage\\_jan\\_feb60.pdf](http://www.dede.go.th/download/state_59/frontpage_jan_feb60.pdf). สืบค้นเมื่อ 21 พฤษภาคม 2560
- [2] C. M. Bhandari and D. M. Rowe. 1995. "CRC handbook of thermoelectrics. " Boca Raton : Taylor & Francies.
- [3] Kenjiro Fujita, Tadashi Mochida, Kazuo Nakamura. 2001. "High-temperature thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ -y single crystals." Journal of Applied Physics. Vol. 40. 2001. pp. 4644-4647
- [4] K. Koumoto, H. Koduka, W.S.Seo. 2001. "Thermoelectric properties of single crystal  $\text{CuAlO}_2$  with a layered structure," J. Mater. Chem. Vol.11.2001. 251-252.
- [5] เชษฐา รัตนพันธ์. 2557. "การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดงด้วยการเจือแทนที่บางส่วน."วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ฉบับที่ 2. 2557. หน้า 102-119.
- [6] S. Yanagiya, N. Van Nong, J.J Xu, N. Pryds. 2010. "The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate" Materials. Vol. 3(1). 2010. pp. 318-328.
- [7] A.Sakulkalavek, R. Sakdanuphab. 2016. "Power factor improvement of delafossite  $\text{CuAlO}_2$  by liquid-phase sintering with  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition". Materials Science in Semiconductor Processing. Vol.56. 2016. pp. 313-323.
- [8] K. Park, K. Y. Ko, H.-C. Kwon and S. Nahm. 2007. "Improvement in thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  by adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ " Journal of Alloys and Compounds. Vol. 437. 2007. pp.1-6.
- [9] V. Siriwongrungson, A.Sakulkalavek, R. Sakdanuphab. 2016. "Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  material, J. Mater. Sci.Mater. El. Vol. 27. 2016. pp.11102-11109.
- [10] X.J. Mao, S.W. Wang, S.Z. Shimai, 2008. "Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation." Ceram. Int. Vol. 34. 2008. pp.107-112.
- [11] S. Li, C. A. Wang, J. Zhou. 2013. "Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics." Ceram. Int. Vol. 39. 2013. pp. 8833-8839.
- [12] สมเกียรติ ศุภเดช. 2556. "เซมิคอนดักเตอร์ฟิลิกส์.คณะวิศวกรรมศาสตร์" พิมพ์ครั้งที่ 6. กรุงเทพมหานคร : สาขาวิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์. คณะวิศวกรรมศาสตร์. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [13] ดุสิต เครื่องงาม. 2521. "โซลิตสเตทฟิลิกส์" วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.

- [14] Ishida Akihiro and others. 2011. "Seebeck Effects and Electronic Thermal Conductivity of IV-VI Materials." Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 3. 2011. pp. 031302-1-031302-5.
- [15] จิรโรจน์ ต.เทียนประเสริฐ. 2557. "ทฤษฎีสถานะของแข็ง". พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาฟิสิกส์. คณะวิทยาศาสตร์. มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [16] P.G.Klemens. 1958. "Thermal conductivity and lattice vibrational modes". Division of Physics. National standard Laboratory. C.S.I.R.O. Sydney. Australia.
- [17] Yun Lu, Kazunari Maeda, Katahiro Sagera, Liang Hao and Yingrong Jin. (2013). "Improvement of Thermoelectric Properties of CuAlO<sub>2</sub> by Excess Oxygen Doping in Annealing." Materials Science Forum Vol. 750. 2013. pp 134-137.
- [18] Z. Hashin, S. Shtrikman. 1962. "A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials". J. Appl. Phys. Vol. 33 No.10. 1962. pp. 3125-3131.
- [19] J. C. Maxwell. 1954. "A treatise on electricity and magnetism". 3<sup>rd</sup> edition. Dover Publications Inc. New York.
- [20] Jame K. Carson. 2002. "Prediction of the thermal conductivity of porous foods". Massey University. Palmerston North. New Zealand.
- [21] R. Landauer. 1952. "The electrical resistance of binary metallic mixture". Journal of applied physics. Vol.23. No. 7. pp 779-784.
- [22] M. Murabayashi , Y. Takahashi, T. Mukaibo. 1969. "Effect of Porosity on the Thermal Conductivity of ThO<sub>2</sub>". Journal of Nuclear Science and Technology. Vol. 6. No.11. pp. 657-662.
- [23] N.F Mott. 1969. "Conduction in non-crystalline materials". Phil. Mag. Vol.19. pp. 835.
- [24] N. Apsley, H.P. Hughes. 1974. "Temperature-and field-dependence of hopping conduction in disordered systems". Phil. Mag. Vol. 30. pp. 963.
- [25] J. T. Devreese. "Lectures on the Physics of Highly Correlated Electron Systems VII". edited. A. Avella and F. Mancini Proceedings of the 7<sup>th</sup> Training Course in the Physics of Correlated. Electron Systems&High-Tc Superconductors, Vietri sul Mare. Italy. October 14-16. 2002. AIP. Melville (2003). pp. 3 - 56.
- [26] L.D. Landau. 1933. "Über die Bewegung der Elektronen in Kristallgitter". Phys. Z. Sowjetunion. Vol 3. pp. 644-645.
- [27] H. L. Tuller, A.S. Nowick. 1977. "Small polaron electron transport in reduced CeO<sub>2</sub> single crytals". J. Phys. Chem. Solid. 1977. Vol.38. pp. 859-867.
- [28] B. J. Ingram, G.B. González, T. O. Mason. 2004. "Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. 1. Comparison of Hydrothermal and Standard Solid-State Synthesis in CuAlO<sub>2</sub>". Chem. Mater. Vol. 16. 2004. pp. 5616-5622.

- [29] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. 2008. "Complex Thermoelectric Materials" Nature Materials. Vol. 7. 2008. pp. 105-114.
- [30] M. Ohtaki. 2011. "Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source". Journal of the Ceramic Society of Japan. Vol. 119. pp. 770-775.
- [31] M. A. Marquardt, N. A. Ashmore, D. P. Cann. 2006. "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure". Thin Solid Films. Vol. 496. 2006. pp.146 – 156.
- [32] Prewitt T, Shannon R. and Rogers D. B. 1971. "Chemistry of Noble Metal Oxides Crystal Structures of PtCoO<sub>2</sub>, PdCoO<sub>2</sub>, CuFeO<sub>2</sub> and AgFeO<sub>2</sub>." Inorganic Chemistry. Vol. 10. 1971. pp. 719-723.
- [33] M. Kumar, H. Zhao, C. Persson. 2013. "Study of band-structure, optical properties and native defects in AIBIIIIO<sub>2</sub> (Al=Cu or Ag, BIII=Al, Ga or In) delafossites". Semicond. Sci. Technol. Vol. 28. 2013. 065003.
- [34] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C.T. Prewitt and J. L. Gillson. 1971. "Chemistry of Noble Metal Oxides. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO<sub>2</sub> Compounds with the Delafossite Structures." Inorganic Chemistry. Vol. 10. 1971. pp. 723-727.
- [35] K. Park, K.Y. Ko and W.-S. Seo. 2005. "Thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>". Journal of the European Ceramic Society. Vol. 25. 2005. pp. 2219-2222.
- [36] K. Park, K.Y. Ko and W.-S. Seo. 2006. "Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>". Journal Materials Science and Engineering. Vol. 129. 2006. pp. 1-7.
- [37] N. Wongcharoen and T. Gaewdang. 2009. "Thermoelectric properties of Ni-doped CuAlO<sub>2</sub>". Physics Procedia. Vol.2. 2009. Pp. 101–106.
- [38] Yi-Cheng Liou, Li-Shin Chang, Yang-Ming Lu, Hong-Chou Tsai, Uang-Ru Lee. 2012. "Effects of mechanical on preparation and properties of CuAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thermoelectric ceramics." Ceramics International. Vol. 38. 2012. pp. 3619-3624.
- [39] รศ. แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. 2534. "หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ". กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ชวนพิมพ์.
- [40] V.D. Mote, Y. Purushotham and B.N. Dole. 2012. "Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particle." Journal of theoretical and applied Physics. 2012.
- [41] Jim Schweitzer. 1950. "Scanning Electron Microscope" [Online]. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>. สืบค้นเมื่อ 21 พฤษภาคม 2560.
- [42] A. Sakulkalavek. 2010. "Thermoelectric Properties of Iron Silicide Synthesized by Thermal Method." Master's Degree. Thesis of Chulalongkorn University.S. Bibi, D. H. Bremner, M. Macdougall-Heasman, R. Reid, K. Simpson, A. Tough, S. Waddell, I.

- [43] J. Stewart and K. H. Matthews. 2015. "A preliminary investigation to group disparate batches of licit and illicit diazepam tablets using differential scanning calorimetry." *Analytical Methods*. Vol. 7. 2015. pp. 8597-8604.
- [44] กนกพร ศรีกุล และคณะ. 2016. "การปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ  $\text{CuAlO}_2$  ดีลาฟอสไซด์ โดยวิธี Liquid Phase Sintering". *วิศวกรรมสาร*. มหาวิทยาลัยขอนแก่น. pp. 81-90.
- [45] Y. R. Zhang, X. L. Wang, G. M. Zhao and Y. Z. Wang. 2012. "Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation". *Carbohydr Polym*. Vol 87. 2012. pp.2554–2562.
- [46] X. Ma, R. Jian, P.R. Chang and J. Yu. 2008. "Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites". *Biomacromolecules*. 2008. Vol. 9. pp. 3314-3320.
- [47] C. Rudradawong, A. Wichainchai, A. Sakulalavek, Y. Hongaromkid and C. Ruttanpun. 2014. "Method of high active preparation and electrical properties of  $\text{CuFeO}_2$ ." *Advanced Materials Research*. Vol. 38. 2012. pp. 3619-3624.
- [48] X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang. 2002. "Bipolar doping and band-gap anomalies in delafossite transparent conductive oxides". *Phys. Rev. Lett*. Vol 88. 2002. pp. 066405.
- [49] S. Tawat, T. Titipun, T. Somchai. 2014 "Thermoelectric and optical properties of  $\text{CuAlO}_2$  synthesized by direct microwave heating". *Curr. Appl. Phys*. 14. 2014. pp.1257–1262.
- [50] C. Liu, D.T. Morelli. 2011. "Thermoelectric properties of hot-pressed and PECS-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide". *J. Electron. Mater*. Vol. 40. 2011. pp. 678–681.
- [51] Q.J. Liu, et al. 2011. "Density functional theory study of 3R- and 2H- $\text{CuAlO}_2$  in tensile Stress". *Phys. Lett. A*. Vol. 375. 2011. pp. 1608–1611.
- [52] E. Mugnier, A. Barnablle, P. Tailhades. 2006. "Synthesis and characterization of  $\text{CuFeO}_2$  delafossite powders". *Solid State Ionics*. Vol. 177. 2006. pp.607-612.
- [53] M. Lalanne, P. Demont, A. Barnabe. 2011. "AC conductivity and dielectric properties of  $\text{CuFe}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$  :Mg delafossite". *J. Phys. D: Appl. Phys*. Vol. 44. 2011. pp. 185401.
- [54] F.A. Benko, F.P. Koff-Yberg. 1984. "Opto-electronic properties of  $\text{CuAlO}_2$ ". *J. Phys. Chem. Solids*. Vol. 45. 1984. pp. 57-59.
- [55] T. Kurotori, S. Sugihara. 2005. "Thermoelectric properties of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  (M = Zn, Ca)". *Mater. Trans*. Vol. 46 (7). 2005. pp.1462-1465.
- [56] J. Tate, H.L. Ju, J.C. Moon, A. Zakutayev, A.P. Richard, J. Russell, D.H. McIntyre. 2009. "Origin of p-type conduction in single-crystal  $\text{CuAlO}_2$ ". *Phys. Rev. B*. Vol. 80. 2009. pp. 165206-1-165206-8.

- [57] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada. 2000. "Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting  $\text{CuAlO}_2$ ". J. Appl. Phys. Vol. 88. 2000. pp.4159-4163.

ภาคผนวก



# Effect of starch addition on structural, electrical and thermal properties of delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$



Sarayut Pantian<sup>a</sup>, Rachsak Sakdanuphab<sup>b</sup>, Aparporn Sakulalavek<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup> College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

## ARTICLE INFO

### Keywords:

$\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

Starch addition

Porosity

Thermal properties

## ABSTRACT

In this study, starch was added to the delafossite  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  with the purpose of creating porosity in the structure. Increasing porosity contributes to a decrease in thermal conductivity, which increases the figure of merit ( $ZT$ ) for thermoelectric properties. The results show that the porosity of the material increased as starch content was raised from 0 to 3 wt%. The thermal conductivity of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  at room temperature decreased from 9.12 to 5.44 W/m.K as porosity increased from 12.0 to 43.4 vol%. The electrical conductivity decreased with increasing starch concentration, with the values ranging from 0.32 to 0.08 S/cm. Of all samples from 0 to 3 wt% starch, the sample with 1 wt% showed the highest  $ZT$  value. The increase of the  $ZT$  value resulted in a decrease in thermal conductivity due to sample porosity.

## 1. Introduction

Delafossite ( $\text{CuAlO}_2$ ) is a p-type semiconductor with a moderate band gap energy in the order of 1.9 eV [1]. It can adopt two different structures, the 3R structure (space group R-3m; no. 166) or 2H structure (space group P63/mmc; no. 194) [2]. The lattice parameters  $a$  and  $c$  are approximately  $a = 2.8567 \text{ \AA}$  and  $c = 16.9430 \text{ \AA}$  for 3R- $\text{CuAlO}_2$  [3], and 11.4023  $\text{ \AA}$  for 2H- $\text{CuAlO}_2$  [4].  $\text{CuAlO}_2$  has been extensively studied for photocatalytic and luminescence applications owing to its relatively small band gap compared with other oxides [1]. It has also shown promise as a transparent conductive oxide (TCO) [5]. Koumoto suggested  $\text{CuAlO}_2$  as a potential candidate for thermoelectric applications [6] owing to its chemical and thermal stability at high temperature, and its simple, low-cost synthesis [6–12]. In general, the properties of thermoelectric materials depend on the temperature gradient ( $\Delta T$ ) and the figure of merit ( $Z$ ) described by the dimensionless parameter ( $ZT$ ) and power factor ( $PF$ ). The  $PF$  is the relationship between the Seebeck coefficient ( $S$ ) and electrical conductivity ( $\sigma$ ), which can be written as  $PF = S^2\sigma$ . When  $PF$  is divided by the thermal conductivity,  $k$ , the result is  $Z$ . The product of  $Z$  and absolute temperature ( $T$ ) is  $ZT$ .

Numerous approaches to improving the electrical and thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  have been reported, such as the substitution of Cu with Ag cations at the linear coordination sites. In our previous work,  $\text{Ag}_2\text{O}$  was added to  $\text{CuAlO}_2$  as a means of increasing both grain size and density [13]. Electrical conductivity was also found to increase with increasing  $\text{Ag}_2\text{O}$  content. The highest power factor,

obtained for  $\text{CuAlO}_2$  with 2 at.%  $\text{Ag}_2\text{O}$  sintered at 1373 K, was  $8.32 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$ . However,  $\text{Ag}_2\text{O}$  is more expensive than the CuO and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  starting materials. Another approach to improving the thermoelectric properties using conventional methods is the substitution of Al with Ca [7,8] or Fe [9,10,12]. Park et al. substituted 10% of Al with Fe in the sintering of  $\text{CuAlO}_2$  at 1473 K for 20 h. The highest  $PF$  value for  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  of  $1.1 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$  was observed at a sintering temperature of 1473 K [9]. The optimum sintering temperature for delafossite  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  was also investigated [12] through the sintering of a mixed powder of CuO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  at 1333, 1423 and 1473 K. Electrical conductivity and  $PF$  reached maximum values of 5.7 S/cm and  $9.81 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m.K}^2)$ , respectively, at the sintering temperature of 1473 K. However, at this sintering temperature, the porosity decreased and thermal conductivity reached its maximum. The highest  $ZT$  value was estimated to be 0.014 for the material sintered at 1333 K [12]. This result indicated that a high sintering temperature (1473 K) enhanced the power factor of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ . In addition, it established that porosity is a key parameter in the reduction of thermal conductivity. Starch is frequently used as a pore-forming agent in ceramic technology [14,15]. Because of its chemical composition, it easily burns out during firing and does not persist as a residue in the final ceramic body [14,15].

In this work, starch was added to  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  with the aim of creating porosity in the structure. The CuO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and starch powders were mixed in the appropriate ratios and sintered at 1473 K. The effect of starch addition on the electrical, thermal and

\* Corresponding author.

E-mail address: [aparporn.sa@kmitl.ac.th](mailto:aparporn.sa@kmitl.ac.th) (A. Sakulalavek).

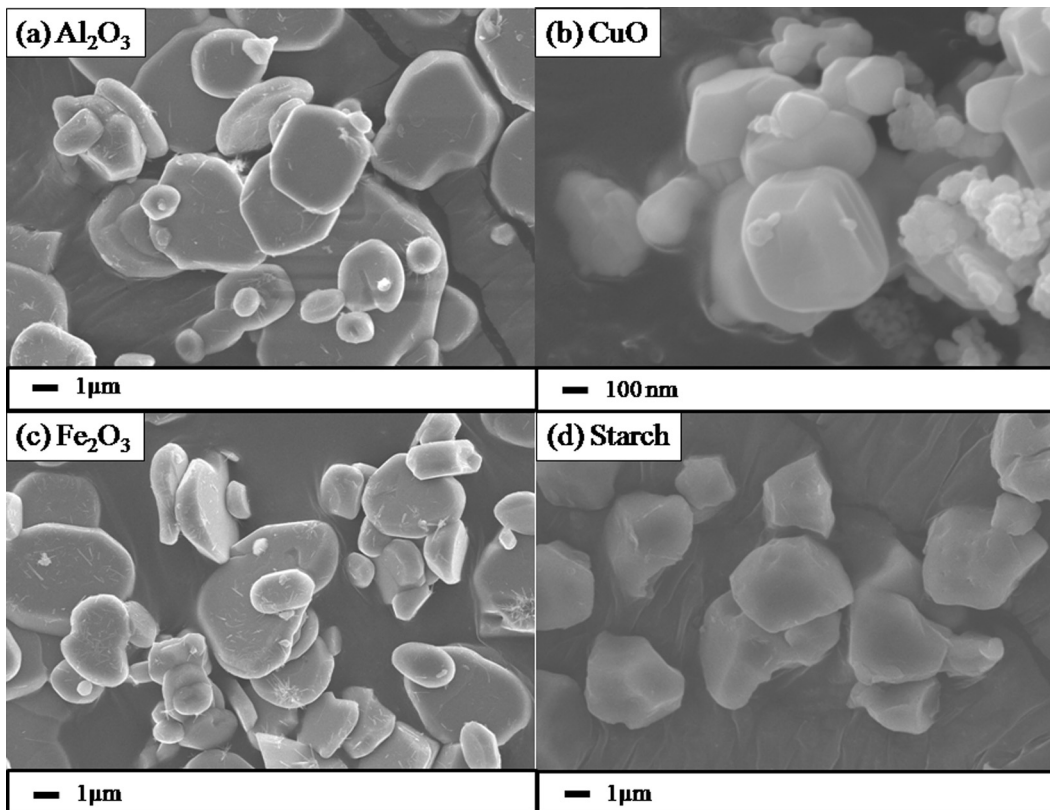


Fig. 1. Electron micrographs of starting materials (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{CuO}$ , (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and (d) starch.

thermoelectric properties of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  was investigated.

## 2. Experimental

Samples of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with and without added starch, were prepared from a mixture of  $\text{CuO}$  (Sigma-Aldrich, 99.99%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich, 99%) powders. Commercially available starch (Sigma: S7260, average particle size  $\sim 4.8 \mu\text{m}$ ) was used as the pore-forming agent. The raw materials were characterized by field-emission electron microscopy (FESEM: JSM-7001F) and X-ray diffraction (D8 DISCOVER-Bruker AXS). The particle size, shape and crystal structure were obtained from FESEM images and XRD patterns as shown in Figs. 1 and 2 respectively. Fig. 1 shows the microstructure of the starting materials. The average particle sizes for  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were found to be 4 and  $3 \mu\text{m}$ , respectively with the particle size of the  $\text{CuO}$  powder being smaller (100–400 nm). The shape of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{CuO}$  powder particles was similar being round with flat surfaces as seen in Fig. 1(a)–(c). The starch particles were observed to be polygon in shape (Fig. 1(d)). Fig. 2(a)–(c) shows the XRD patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , respectively. The diffraction peaks can be indexed to pure  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  and  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and the patterns show no evidence of impurity phases. The XRD pattern of the starch used is shown in Fig. 2(d). The native starch exhibited peaks at angles  $15.20^\circ$ ,  $17.10^\circ$ ,  $18.10^\circ$  and  $23.08^\circ$  ( $2\theta$ ), which indicated that the rice starch have the A type structure [16].

For sample preparation, different amounts of starch, ranging from 0 wt% to 3 wt%, were measured as a weight fraction of the  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  constituent powders. The mixed powder was ground for 6 h using an alumina mortar. Samples were heated from room temperature to 873 K for 2 h to completely remove the organic phase. Thereafter, the samples were sintered at 1473 K for 12 h, then rapidly cooled to room temperature by quenching in air. The macroimage of a sintered sample is shown in Fig. 3(a). The crystal structure was determined using a Shimadzu diffractometer (XRD-6100). The data were

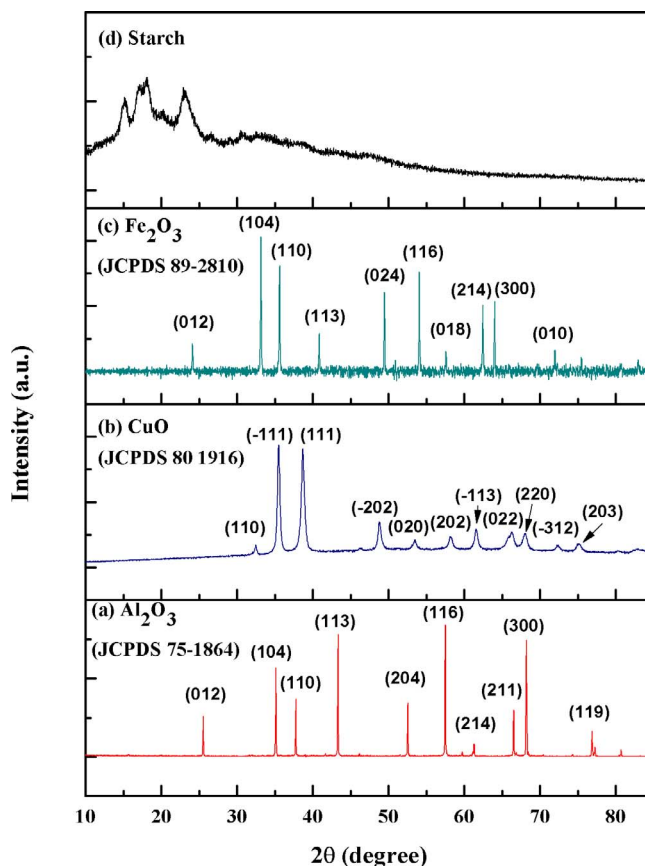


Fig. 2. XRD patterns of starting materials (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b)  $\text{CuO}$ , (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and (d) starch.

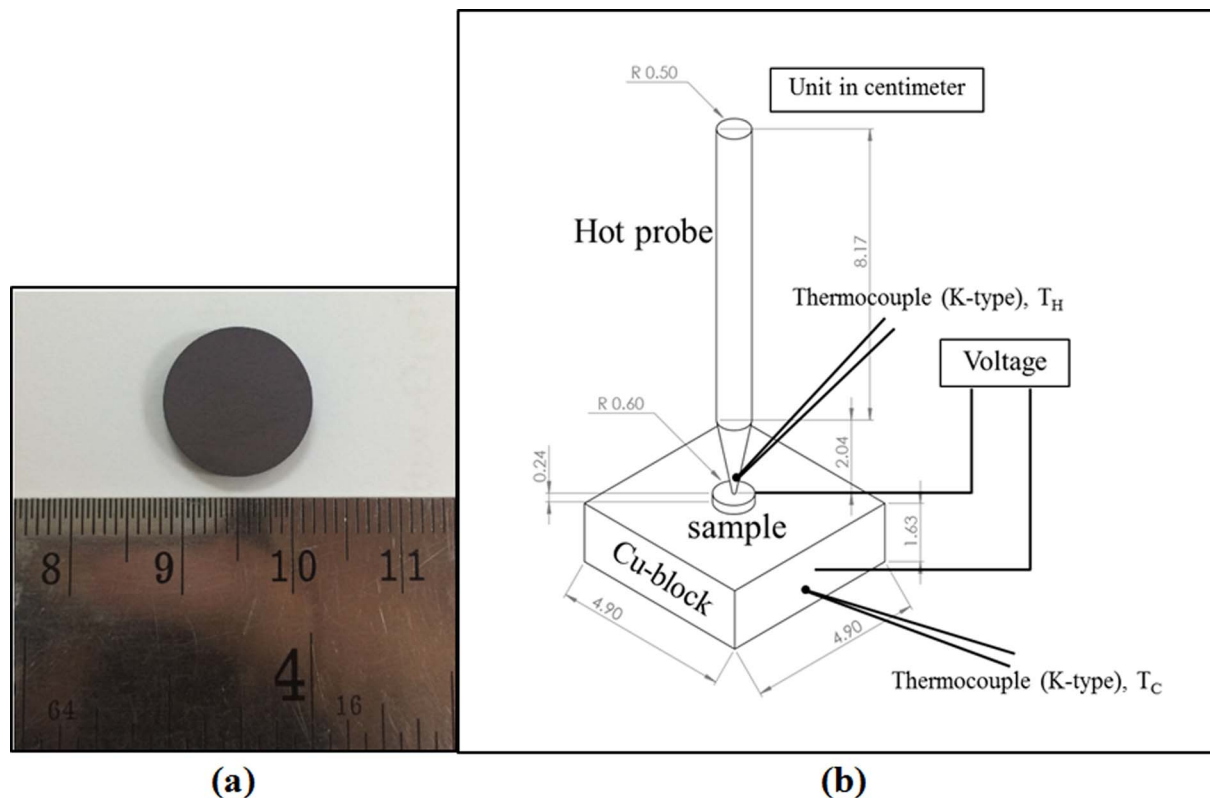


Fig. 3. (a) Macroimage of sintered sample with mm scale and (b) schematic diagram of Seebeck measurement setup.

analyzed with DiffracPlus software, and phases were identified using the powder diffraction file (PDF) database (JCPDS No. 00-035-1401). The surface morphology of the sintered samples was analyzed using scanning electron microscopy (SEM, EVO-MA10). Hall measurements were performed using an Ecopia (HMS3000) at 300 K, based on the assumption of a one-band model. The porosity of the sintered samples was quantified using mercury intrusion porosimetry (Quantachrome). Thermal conductivity was assessed from 300 to 523 K using the laser flash method (LFM, Ulvac-Riko, Inc.), the error in measurement was  $\pm 5\%$ . The Seebeck coefficient at room temperature was measured using a hot-probe technique. A schematic diagram of the apparatus is shown in Fig. 3(b). The hot probe consisted of a Cu rod, the tip of which was heated by an enamel-coated Cu coil connected to a DC power supply. The hot probe tip was positioned on the top surface of the sample. A thermocouple (type K) was attached to the probe to measure the probe-tip temperature ( $T_H$ ). The bottom of the sample made contact with a large Cu block, which acted as a heat sink. Another thermocouple (type K) was attached to the block for the measurement of base temperature ( $T_C$ ). Additional Cu wires were attached to the tip and the Cu block to measure the generated voltage. In this experiment,  $T_C$  of the Cu block did not change because of its large mass and the low heating power at the tip. The probe tip heated the sample in the vicinity of the contact point resulting in a temperature gradient. The measurement was performed over the temperature range of 26–40 °C. The potential difference ( $\Delta V$ ),  $T_H$  and  $T_C$  were read sequentially by a Keithley™ digital millimeter model 6<sup>1/2</sup>-digit 2000 Series. The convention for our system was that if the sign of  $\Delta V$  was negative, the major carriers were electrons. On the other hand, if the sign of  $\Delta V$  was positive, the major carriers were holes. Because  $T_C$  was practically constant for our system, the Seebeck coefficient was usually determined from the slope of  $\Delta V$  versus  $\Delta T$  ( $T_H - T_C$ ).

### 3. Results and discussion

The XRD patterns of all samples are shown in Fig. 4. The samples

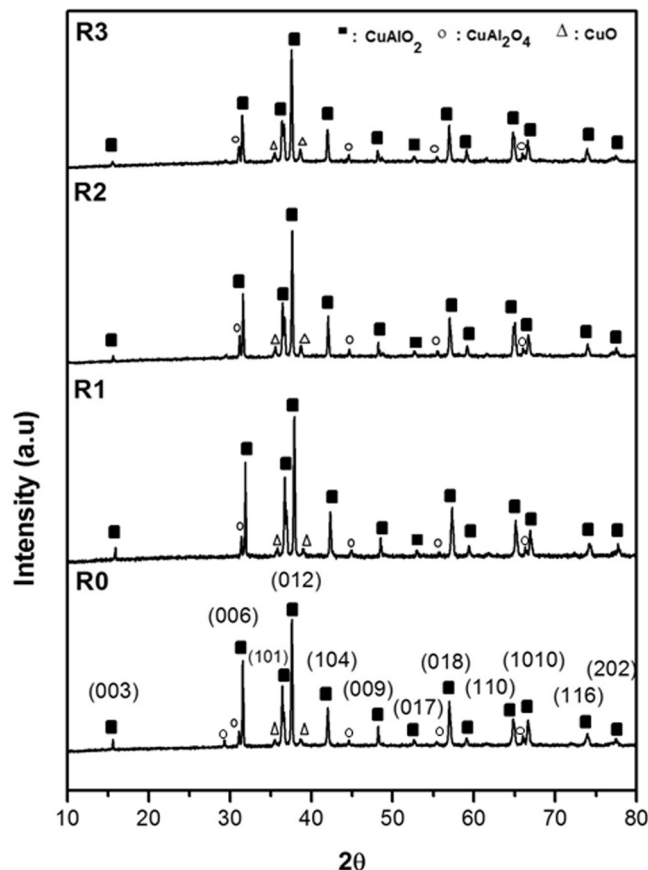
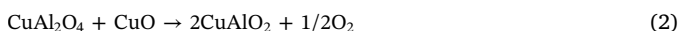


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with (R1, R2 and R3) and without (R0) added starch, sintered at 1473 K.

**Table 1**  
Unit cell parameter, density, pore size and porosity of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with and without added starch, sintered at 1473 K.

Sample	Lattice constant		Density		Pore	
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Bulk density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Relative density (%)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )	Porosity (%)
R0	2.856(4)	16.962(6)	3.80	74.66	0.30	12.0
R1	2.868(4)	16.959(8)	3.03	59.93	4.29	29.6
R2	2.871(3)	16.956(2)	2.78	54.61	4.34	35.5
R3	2.871(9)	16.955(9)	2.40	47.15	4.97	43.4

R0, R1, R2 and R3 were prepared by solid-state reaction with starch compositions of 0, 1, 2 and 3%wt, respectively. The 3R-delafossite structure was observed for all samples, and trace amounts of CuO and  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  were detected. The solid-state reactions of the mixture that formed  $\text{CuAlO}_2$  are as follows [3]:



Single phase  $\text{CuAlO}_2$  results when the sintering temperature is lower than 1353 K [12]. In this study, samples were sintered at 1473 K. The reversed solid-state reaction converted the delafossite  $\text{CuAlO}_2$  to CuO and  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ , which is consistent with previous work [12]. In this study, the 3R-delafossite phase is refined in the rhombohedral R-3m (No. 166) space group using the hexagonal axes, and exhibits the unit

cell parameters  $a$  and  $c$  summarized in Table 1. The lattice parameters for  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  with no added starch (R0) were 2.856(4) Å and 16.962(6) Å for the  $a$ -axis and  $c$ -axis, respectively. Generally, the ionic crystal radii of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  are 0.65 and 0.53 Å, respectively [9]. These results indicate that the lattice parameters of the  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  phase increased to accommodate the Fe content. However, the lattice constant of the Fe-doped  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  gradually decreased with increasing Fe content above  $x = 0.05$ , and the lattice parameters of  $\text{CuAlO}_2$  converged with  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  [9]. In this work, the  $c$ -axis of the  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  exhibited a small change with increasing starch content, while the  $a$ -axis rapidly increased as starch content increased. Generally, in the delafossite structure, the unit cell parameter  $a$  directly correlates with the B cation size ( $\text{Fe}^{3+}$  or  $\text{Al}^{3+}$ ) because  $a$  is equal to the edge of the  $[\text{BO}_6]$  octahedron. As a result, one can hypothesize that starch addition enhances the Fe present on the Al site of the  $\text{CuAlO}_2$  lattice.

Fig. 5 shows SEM images and EDS spectra of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with and without starch, sintered at 1473 K. It can be seen that the sample without any added starch (R0) is relatively dense. When powdered starch was added (R1, R2 and R3), microporosity was observed throughout the composite matrix with a pore size that is consistent with the starch particle size (diameter  $\sim 4 \mu\text{m}$ ). The low magnification SEM images show the uniform distribution of pore sizes in the samples as a result of the starch decomposition. In addition, the total pore volume increases with increasing wt% starch from R1 to R3. The EDS spectra of R0 and R3 are shown in Fig. 5(b). The spectra indicate that the samples contain Cu, Al, Fe and O. No carbon impurities from residual starch were detected in the spectra, which implies that the starch is almost

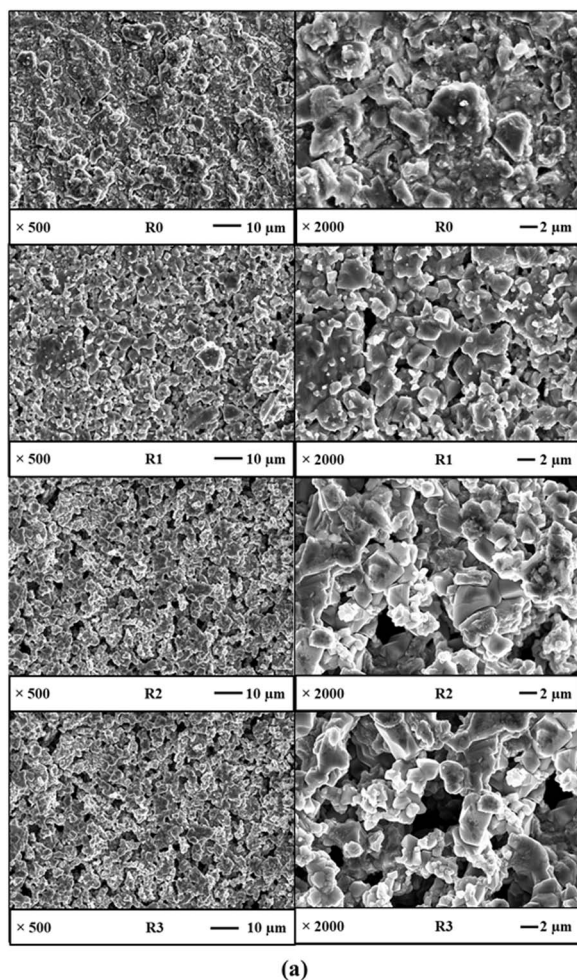


Fig. 5. SEM images (a) and EDS spectra (b) of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with (R1, R2 and R3) and without (R0) starch, sintered at 1473 K.

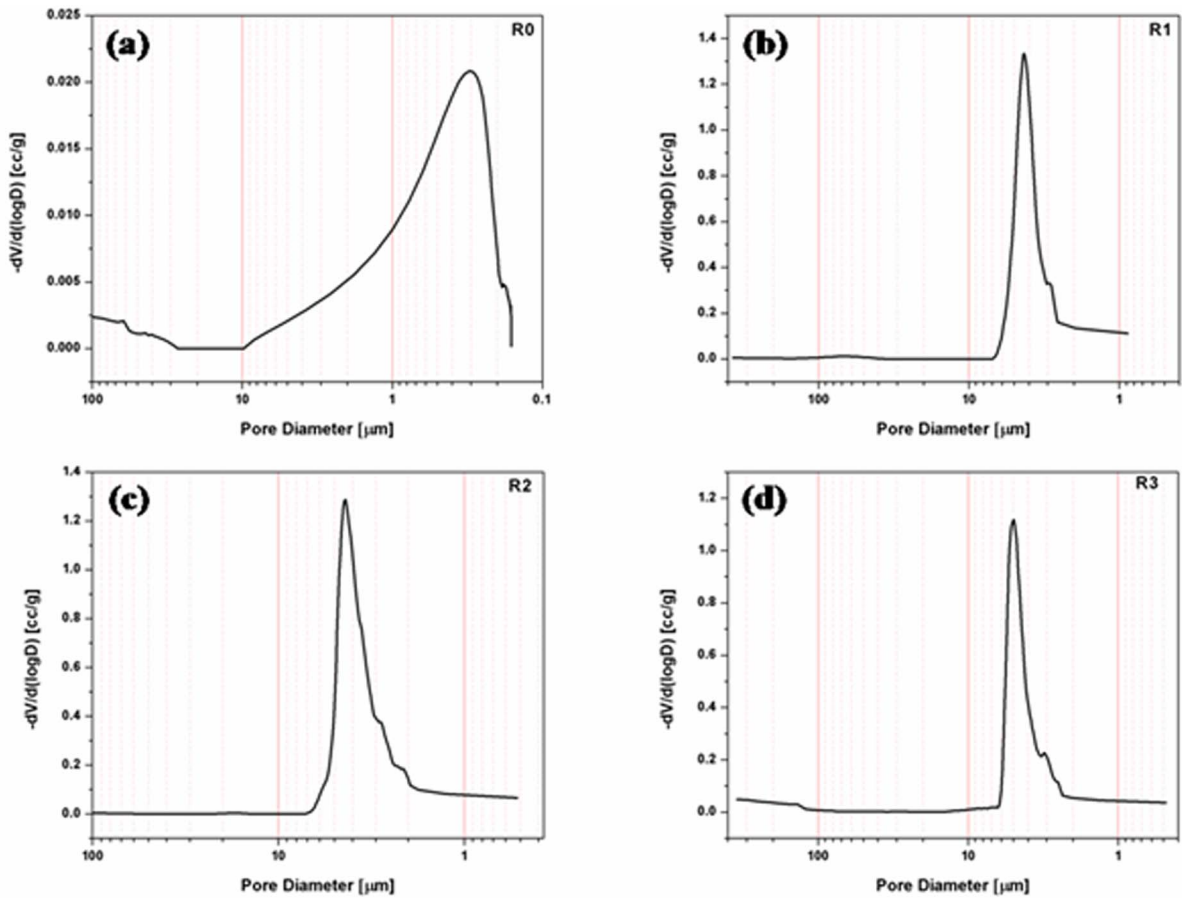


Fig. 6. Differential pore size distributions of the samples (a) R0, (b) R1, (c) R2 and (d) R3.

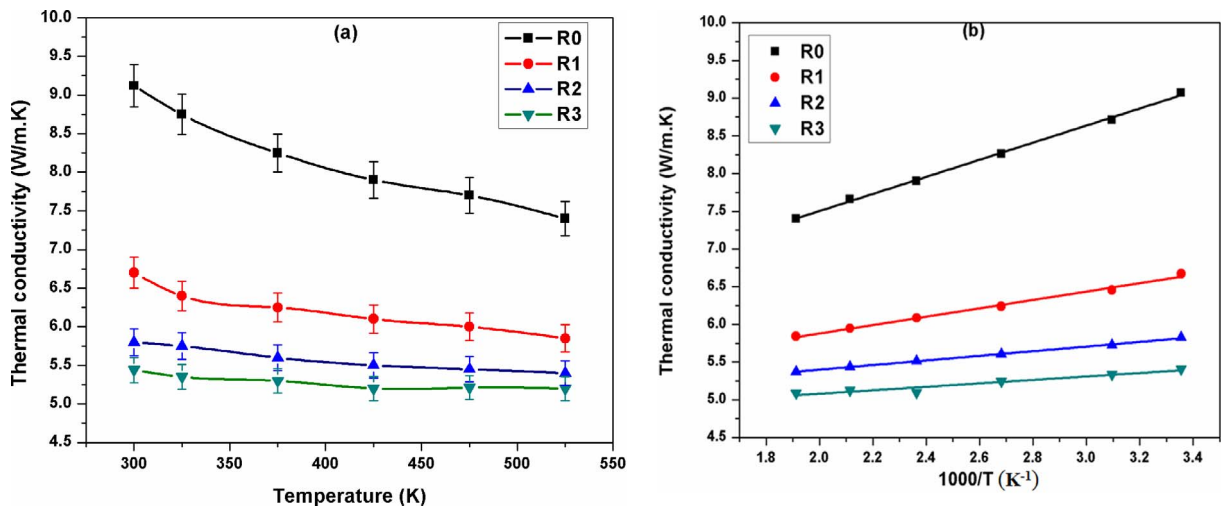


Fig. 7. Temperature dependence of thermal conductivity (a) Thermal conductivity versus measurement temperature and (b) thermal conductivity versus  $1000/T$  for  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with (R1, R2 and R3) and without (R0) added starch, sintered at 1473 K.

fully decomposed.

The mercury intrusion method was used to verify the SEM observations of pore size distribution in the porous  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  as shown in Fig. 6. In Fig. 6(b)–(d), the curves for samples with added starch exhibit a sharp increase in cumulative volume, indicating a monomodal character with a pore size between 4.29 and 4.97  $\mu\text{m}$ , and uniform pore size distribution. In contrast, the sample which had no starch added (R0) (Fig. 6(a)) shows a lower total cumulative volume,

which indicates a broad pore size distribution. Porosity was obtained from the ratio of the bulk density, mass, and dimensions of the samples, to those of the theoretical values for  $\text{CuAlO}_2$  material ( $5.09 \text{ g/cm}^3$ ) [11]. The bulk and relative densities, pore size and porosity of all samples are summarized in Table 1.

From the data in Table 1, it can be seen that porosity increases with increasing starch content from 0 to 3 wt%. From our previous work, bulk density of  $\text{CuAlO}_2$  sintered at 1423 K was  $\sim 3.69 \text{ g/cm}^3$  [13]. In

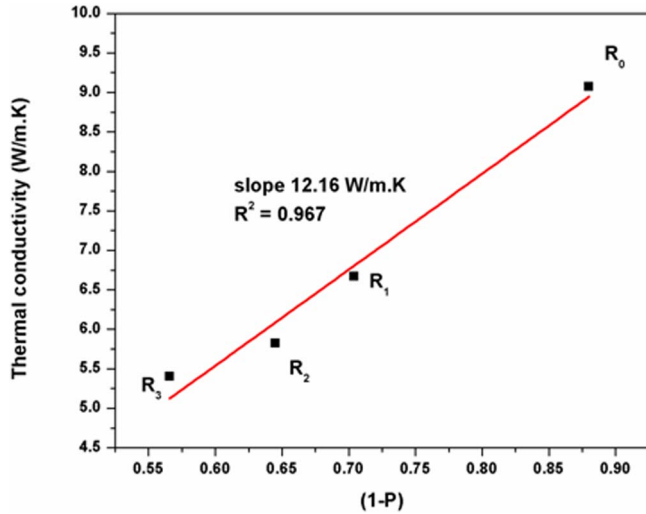


Fig. 8. Linear relationship of thermal conductivity at room temperature versus (1-P) for CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, with (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub>) and without (R<sub>0</sub>) added starch.

this study, bulk density of CuAlO<sub>2</sub> was ~3.80 g/cm<sup>3</sup>, which is slightly higher than previously measured owing to the higher sintering temperature. The bulk and relative densities of sintered compacts decrease with increasing porosity. The data reported demonstrate the microstructural variations that result from the addition of starch. The anticipated subsequent changes in thermal and electrical properties were also investigated.

Fig. 7 shows the temperature dependent thermal conductivity (*k*) of porous CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. The value for CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> without added starch (R<sub>0</sub>) determined in this work was lower than that reported by Liu et al. [17] owing to the different preparation processes used (hot-pressing versus solid-state reaction). Samples obtained by hot-pressing have higher densities, leading to increases in *k*. As can be seen in Fig. 7(a), the thermal conductivity at room temperature of porous CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> decreases from 9.1 to 5.4 W/m.K while porosity increases from 12.0 to 43.4 vol%. Porosity, which is a function of starch concentration, also contributes to the decrease of thermal conductivity. The relationship between thermal conductivity and porosity is defined in Eq. (3) [18]:

$$k = k_0(1-P) \quad (3)$$

where *k*<sub>0</sub> is the thermal conductivity at a theoretical density and *P* is the porosity.

The contribution of phonons to thermal conductivity is explained by the relationship between Umklapp phonons, thermal conductivity, and measured temperature as described in Eq. (4) [19]:

$$k_U = \delta [(T_m)^{3/2} M^{(-7/6)} \rho^{2/3}] T_0^{-1} \quad (4)$$

where *k<sub>U</sub>* is the Umklapp phonon,  $\delta$  is the proportionality constant, *T<sub>m</sub>* is the melting temperature, *M* is the average atomic mass,  $\rho$  is the density and *T<sub>0</sub>* is the measured temperature. The Umklapp phonon is inversely proportional to the measured temperature. When plotting thermal conductivity versus 1000/*T*, as shown in Fig. 7(b), a linear relationship is observed. This implies that thermal conductivity is influenced by the movement of phonons. However, the gradient of the plot decreases with increasing starch concentration. It therefore appears that phonons affected the thermal conductivity for low porosity samples, while for high porosity samples, increased pore concentration had the primary effect.

Using Eq. (3), the linear relationship of thermal conductivity at room temperature versus (1-*P*) for CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, with and without added starch, is shown in Fig. 8. As can be seen from the slope of the plot, the initial thermal conductivity of fully dense CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> was approximately 12.15 W/m.K. In our previous work, it was determined that the thermal conductivity of CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> with porosity 2.14% was approximately 11.90 W/m.K [12]. A porous material can be considered a two-phase system, a dense solid skeleton and air. For porous CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, the dense solid skeleton is CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. The thermal conductivity of air and dense CuAl<sub>0.9</sub>Fe<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> are 0.026 [15] and 12.15 W/m.K, respectively. The thermal conductivity of porous materials is a complex property, as it is not only dependent on the properties of the solid component and the porosity, but also the structure of the material [20]. The room-temperature thermal conductivity of porous delafossite materials with added starch, was compared with the predicted values from the Maxwell-Eucken model and the effective medium theory (EMT) model. The Maxwell-Eucken model assumes dispersion of small spheres within a continuous matrix of a different component. This was the bound for macroscopically homogeneous, isotropic, two-phase materials [21]. For a two-component material, the mathematical model is equivalent to the two forms which arise depending on which of the components forms the continuous phase as shown in Eq. (5) and Eq. (6):

Maxwell-Eucken 1:

$$k_e = k_1 \frac{2k_1 + k_2 - 2(k_1 - k_2)v_2}{2k_1 + k_2 + (k_1 - k_2)v_2} \quad (5)$$

Maxwell-Eucken 2:

$$k_e = k_2 \frac{2k_2 + k_1 - 2(k_2 - k_1)(1 - v_2)}{2k_2 + k_1 + (k_2 - k_1)(1 - v_2)} \quad (6)$$

where *k* is thermal conductivity and *v* is volume fraction, and subscripts of *e*, 1 and 2 represent the two-component material system and components 1 and 2, respectively. The EMT model assumes a completely random distribution of all components, with neither phase being

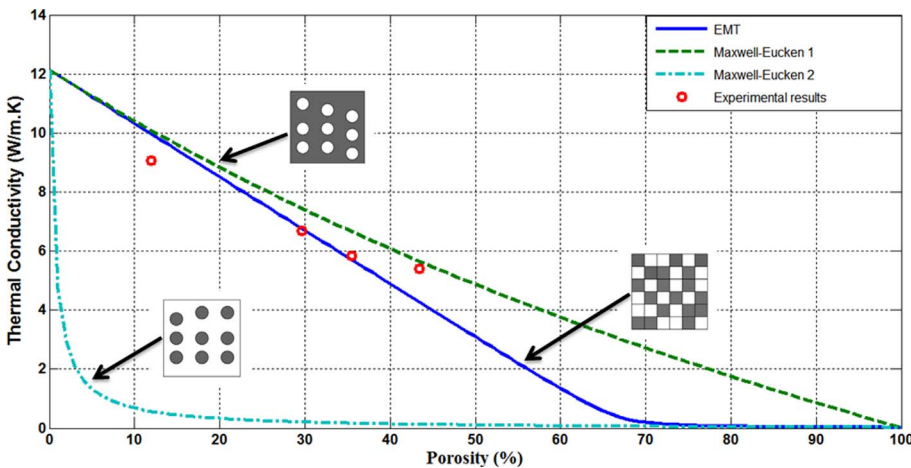


Fig. 9. Comparison between experimental thermal conductivity and model predictions using Maxwell-Eucken model 1 and 2, and the EMT model. The insets schematically represent the structural models where white and grey colors represent the pores and matrix of the sample.

**Table 2**  
Thermoelectric properties at room temperature of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , with (R1, R2 and R3) and without (R0) added starch.

Samples	Electrical conductivity (S/cm)	Seebeck coefficient ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	Power factor ( $\times 10^{-6} \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ )	Thermal conductivity (W/m.K)	ZT ( $\times 10^{-4}$ )
R0	$0.32 \pm 0.01$	$509.9 \pm 2.5$	$8.32 \pm 0.34$	$9.12 \pm 0.46$	$2.74 \pm 0.25$
R1	$0.25 \pm 0.01$	$548.4 \pm 2.3$	$7.51 \pm 0.36$	$6.73 \pm 0.34$	$3.35 \pm 0.33$
R2	$0.16 \pm 0.01$	$559.8 \pm 3.8$	$5.01 \pm 0.38$	$5.81 \pm 0.29$	$2.59 \pm 0.32$
R3	$0.08 \pm 0.01$	$570.1 \pm 4.5$	$2.60 \pm 0.37$	$5.44 \pm 0.27$	$1.43 \pm 0.27$

necessarily continuous or dispersed. James [22] proposed the EMT equation:

$$k_e = \frac{(3\nu_2-1)k_2 + (3(1-\nu_2)-1)k_1 + \sqrt{\{(3\nu_2-1)k_2 + (3(1-\nu_2)-1)k_1\}^2 + 8k_1k_2}}{4} \quad (7)$$

Fig. 9 shows the influence of porosity on the thermal conductivity of porous  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ , compared with the predicted curves based on the Maxwell–Eucken models 1 and 2, and the EMT model. It can be seen that the experimental data lie between Maxwell–Eucken model 1 and 2. This result is attributed to the effective thermal conductivity for a two-phase system depending on porosity and microstructure. In the studied materials, the dense  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  skeleton is the continuous phase and air is the dispersed phase. Because these materials contain many interconnected pores and few isolated pores, the Maxwell–Eucken models are not ideal representations. However, because the distribution of the ceramic skeleton and air is completely random, the EMT model does apply.

The electrical conductivity, Seebeck coefficient, power factor, thermal conductivity and ZT values of the samples are presented in Table 2. The electrical conductivity and Seebeck coefficient measurements were conducted in triplicate. Electrical conductivity tended to decrease with increasing starch concentration, with the values ranging between 0.32 and 0.08 S/cm. The electrical conductivity ( $\sigma$ ) values were corrected with the Bruggeman symmetric medium equation:

$$\sigma_{measured} = \sigma[1-3/2f] \quad (8)$$

where  $f$  is the volume fraction of porosity and  $\sigma_{measured}$  is the measured electrical conductivity [23]. Eq. (8) indicated that measured electrical conductivity decreases with increasing porosity. As seen from Table 2, the room temperature Seebeck coefficients ( $S$ ) of the samples varied with increasing starch levels. Generally, the Seebeck coefficients of these materials were inversely proportional to the electrical conductivities. The effect of starch addition on power factor ( $PF$ ) could be explained by electrical conductivity ( $\sigma$ ) and Seebeck coefficient ( $S$ ), given by  $PF = S^2\sigma$ . The increase in starch content caused a decrease in electrical conductivity while it led to an increase of Seebeck coefficient as seen in Table 2. Power factor decreased with increasing starch content from 8.32 to  $2.60 \times 10^{-6} \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ . This may indicate that the electrical conductivity is strongly correlated with the power factor. The figure of merit ( $ZT$ ) values at room temperature for the  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  materials with and without added starch, were also calculated. The sample with 1 wt% starch exhibited the highest  $ZT$  value of  $3.35 \times 10^{-4}$ . However, the highest  $ZT$  value observed in this work was less than was previously reported for  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  sintered at 1333 K, which was found to have a  $ZT$  value of approximately  $4.17 \times 10^{-4}$ .

#### 4. Conclusion

In this work, the effect of starch addition on the electrical, thermal and thermoelectric properties of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  was investigated. XRD analysis showed that the  $c$ -axis of  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  with added starch exhibited a small change with increasing starch content, while the  $a$ -axis rapidly increased with increasing starch content. As a result, one can hypothesize that the addition of starch enhances Fe present on the

Al site of the  $\text{CuAlO}_2$  lattice. Porosity was found to increase with increasing starch content from 0 to 3 wt%. The relative density of sintered compacts decreases with increasing starch content. Starch addition also results in an increase in cumulative volume, indicating monomodal character with a pore size between 4.29 and 4.97  $\mu\text{m}$  and uniform pore size distribution. Thermal conductivity of porous  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  at room temperature decreases from 9.12 to 5.44 W/m.K while porosity increases from 12.0 to 43.4 vol%. The electrical conductivity decreased with increasing starch addition, with the values ranging between 0.32 and 0.08 S/cm. Power factor was shown to decrease from 8.32 to  $2.60 \times 10^{-6} \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$  with increasing starch addition. The sample with 1 wt% starch showed the highest dimensionless figure of merit compared with the samples without starch and containing 2–3 wt% starch. At room temperature, the highest  $ZT$  is  $\sim 3.35 \times 10^{-4}$ .

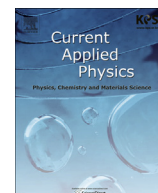
#### Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for financial support. The authors would also like to thank the National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Thailand for the Hall effect measurements.

#### References

- [1] X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang, Bipolar doping and band-gap anomalies in delafossite transparent conductive oxides, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 066405.
- [2] A. Buljan, P. Alemany, E. Ruiz, Electronic structure and bonding in  $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al, Ga, Y}$ ) delafossite-type oxides: an ab initio study, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8060–8066.
- [3] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219–2222.
- [4] Q.J. Liu, et al., Density functional theory study of 3R- and 2H- $\text{CuAlO}_2$  in tensile stress, *Phys. Lett. A* 375 (2011) 1608–1611.
- [5] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$ , *Nature* 389 (1997) 939–942.
- [6] K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, Thermoelectric properties of single crystal  $\text{CuAlO}_2$  with a layered structure, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 251–252.
- [7] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$ , *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 1–7.
- [8] Y.C. Liou, U.R. Lee, Non-calcining process for  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  ceramics, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 496–500.
- [9] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahme, Improvement in thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  by adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 1–6.
- [10] Y.-C. Liou, L.-S. Chang, Y.-M. Lu, H.-C. Tsai, U.-R. Lee, Effects of mechanical milling on preparation and properties of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  thermoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3619–3624.
- [11] S. Tawat, T. Titipun, T. Somchai, Thermoelectric and optical properties of  $\text{CuAlO}_2$  synthesized by direct microwave heating, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014) 1257–1262.
- [12] V. Siriwongrunson, A. Sakulkalavek, R. Sakdanuphab, Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  material, *J. Mater. Sci.-Mater. El.* 27 (2016) 11102–11109.
- [13] A. Sakulkalavek, R. Sakdanuphab, Power factor improvement of delafossite  $\text{CuAlO}_2$  by liquid-phase sintering with  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 56 (2016) 313–323.
- [14] X.J. Mao, S.W. Wang, S.Z. Shimai, Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation, *Ceram. Int.* 34 (2008) 107–112.
- [15] S. Li, C.-A. Wang, J. Zhou, Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8833–8839.
- [16] Y.-R. Zhang, X.-L. Wang, G.-M. Zhao, Y.-Z. Wang, Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 2554–2562.
- [17] C. Liu, D.T. Morelli, Thermoelectric properties of hot-pressed and PECS-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 678–681.

- [18] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Mn-substitution effect on thermal conductivity of delafossite-type oxide  $\text{CuFeO}_2$ , *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 1798–1802.
- [19] N. Schwartz, W. Tantraporn, W.J. van der Grinten, *Advanced Energy Conversion*, Pergamon Press, Great Britain, 1963.
- [20] L. Miettinen, P. Kekalainen, T. Turpeinen, J. Hyvaluoma, J. Merikoski, J. Timonen, Dependence of thermal conductivity on structural parameters in porous samples, *AIP Adv.* 2 (2012) 021101.
- [21] Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials, *J. Appl. Phys.* 33 (1962) 3125–3131.
- [22] K.C. James, J.L. Simon, J.T. David, C.C. Andrew, Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials, *Int. J. Heat Mass Trans.* 48 (2005) 2150–2158.
- [23] B.J. Ingram, G.B. González, T.O. Mason, Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 1. Comparison of hydrothermal and standard solid-state synthesis in  $\text{CuAlO}_2$ , *Chem. Mater.* 16 (2004) 5616–5622.



# Enhancing the electrical conductivity and thermoelectric figure of merit of the p-type delafossite $\text{CuAlO}_2$ by $\text{Ag}_2\text{O}$ addition

Sarayut Pantian <sup>a</sup>, Rachsak Sakdanuphab <sup>b</sup>, Aparporn Sakulalavek <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

<sup>b</sup> College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 March 2017

Received in revised form

30 May 2017

Accepted 20 June 2017

Available online 22 June 2017

### Keywords:

Figure of merit

Delafossite  $\text{CuAlO}_2$

Electrical conductivity

Oxygen off-stoichiometry

Thermal conductivity

## ABSTRACT

$(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  specimens with  $0 \leq x \leq 0.06$  were prepared through the sintering of mixtures of  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{O}$  powders at 1373 K. Hall effect, Seebeck coefficient and electrical conductivity measurements were subsequently employed to assess the electrical transport properties. The electrical conductivity of the as-sintered samples was found to increase with  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition as a result of increases in the carrier density. Over the temperature range of 323–623 K, the transport properties can be attributed to thermally activated transitions from the acceptor state to the valence band. In contrast, the variable range hopping theory is applicable over the temperature range of 623–873 K.  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition evidently reduces the defect binding energy in the electronic structure of the  $\text{CuAlO}_2$ . The addition of this compound also obstructs the formation of both a spinel phase and  $\text{CuO}$ , such that the oxygen off-stoichiometry value and the carrier density are increased with increasing  $\text{Ag}_2\text{O}$  levels. The presence of  $\text{Ag}$  metal has the main effect on thermal conductivity below 400 K, while above 400 K increases in the phonon concentration affect the conductivity. The highest value obtained for the figure of merit was 0.0044 at 573 K, from a sample containing 0.2 at.%  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Delafossite ( $\text{CuAlO}_2$ ) is a p-type semiconductor with a moderate band-gap energy on the order of 1.9 eV. It has been extensively studied with regard to photocatalytic and luminescent applications because its band-gap is relatively small for an oxide [1]. This material also shows promise as a transparent conductive oxide (TCO) [2]. In addition, Koumoto has suggested that  $\text{CuAlO}_2$  could be a potential candidate for thermoelectric applications [3] because of its chemical and thermal stability at high temperatures, and also because this compound can be readily and inexpensively synthesized [3–9]. The electrical conduction mechanism in  $\text{CuAlO}_2$  has been described as variable range hopping (VRH) [10,11], band conduction [11,12] and small polaron transport [13]. However, the conductivity of  $\text{CuAlO}_2$  remains insufficient, even with the use of additives or dopants.

The possibility of improving the electrical conductivity of  $\text{CuAlO}_2$  by increasing the carrier density in the oxide has been discussed, based on the electronic structure and potential native

defects of this material. There are three intrinsic defects that may enhance the carrier density of Cu-based delafossite compounds: (1) Cu and Al vacancies ( $V_{\text{Cu}}$  and  $V_{\text{Al}}$ ), (2) Cu substitutions at Al sites ( $\text{Cu}_{\text{Al}}$ ), and (3) interstitial O ( $\text{O}_i$ ). In fact, O atoms have been inserted at the centers of triangular Cu atom formations in the Cu layers of this compound to create a state of oxygen off-stoichiometry (reflected in the value  $\delta$ ), and the  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  ratio has been found to be directly proportional to  $\delta$  [14]. The  $\delta$  values associated with excess O atoms in the structure can be determined by the mass gains of samples, using thermogravimetric analysis (TGA) [14]. Calculations of the defect formation energy as a function of the Fermi energy for Cu-poor and O-rich limits have shown that the formation energy,  $\Delta H(V_{\text{Cu}}^-)$ , is always negative within the energy gap. This results means that  $V_{\text{Cu}}^-$  will form spontaneously under Cu-poor, O-rich conditions [15]. In addition, the formation of extrinsic defects in delafossite compounds having the general formula  $\text{ABO}_2$  has been studied by substituting divalent cations at the B sites (that is, Al sites). In other works, the B sites have been substituted using additional divalent cations, such as doping  $\text{Mg}^{2+}$  into the  $\text{Cr}^{3+}$  sites in  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  [16]. Another approach has been the linear co-ordination of Cu sites via the substitution of Ag, Pd and Pt cations [17–20].

\* Corresponding author.

E-mail address: [aparporn.sa@kmitl.ac.th](mailto:aparporn.sa@kmitl.ac.th) (A. Sakulalavek).

In our previous work, Ag<sub>2</sub>O was added to CuAlO<sub>2</sub> as a means of increasing both the grain size and the density, using a liquid phase sintering process [21]. The electrical conductivity was also found to increase with increasing Ag<sub>2</sub>O content. The highest power factor (*PF*), obtained with CuAlO<sub>2</sub> incorporating 2 at.% Ag<sub>2</sub>O and sintered at 1373 K, was  $8.23 \times 10^{-5} \text{ W}/(\text{m K}^2)$  [21]. However, this prior study reported only the increases in the *PF*, which is insufficient to evaluate the performance of a thermoelectric material, since this performance depends on both *PF* and thermal conductivity (*k*). The *PF* can be divided by *k* to obtain a dimensionless figure of merit, *ZT*, defined as  $ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T$ , where *S* is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity and *k* is the thermal conductivity. In this work, the electrical properties of (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> samples ( $0 \leq x \leq 0.06$ ) were analyzed in detail based on Hall effect measurements. The electrical conduction mechanisms of these materials were examined and the  $\delta$  values resulting from the presence of excess O atoms were calculated using TGA data. This paper reports the thermal conductivity and *ZT* values of (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> specimens for the first time.

## 2. Materials and methods

A series of (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> specimens in which  $0 \leq x \leq 0.06$  was produced using traditional solid state reactions. In this process, CuO (Sigma-Aldrich, 99.9%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ ) and Ag<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich, 99.99%) powders were mixed with the appropriate amounts of the starting materials and then ground for 6 h using an alumina mortar. The as-ground samples were uniaxially cold pressed into pellets (1.2 cm diameter and 0.3 cm thick) or rectangular bars (0.5 cm  $\times$  0.5 cm  $\times$  1.8 cm) by applying a pressure of 0.5 GPa. All specimens were subsequently sintered in air at 1373 K for 12 h and then cooled to room temperature. Following this, the samples were ground, pressed and sintered two more times, to obtain homogeneous samples and to reduce the required sintering time. Scanning electron microscope (SEM, EVO-MA10) equipped with an energy dispersive spectrometer (EDS) was applied for microstructure observation and composition evaluation, respectively. Simultaneous thermal analysis (STA) of each specimen was carried out using differential thermal analysis (DTA, Netzsch STA 449F3) during which the samples were heated under a mixture of O<sub>2</sub> (3%) and Ar (97%) at a heating rate of 5 K/min. TGA and differential scanning calorimetry (DSC) curves were recorded simultaneously from room temperature to 1273 K. In-plane Seebeck coefficients and electrical conductivity values were measured in the same manner using a commercial system in helium atmosphere (ZEM-3, Ulvac, Inc.) at temperatures ranging from 300 to 873 K. Hall measurements were performed using a commercial apparatus (VersaLab, Quantum Design), at room temperature, assuming that the one band model was applicable. Thermal conductivity (*K*) was assessed from 300 to 673 K, employing the laser flash method (LFM, Ulvac-Riko, Inc.). Thermal conductivity were calculated from the measurements of the thermal diffusivity ( $\alpha$ ), specific heat (*C<sub>p</sub>*) and density ( $\rho$ ) using the relationship  $K = \alpha C_p \rho$ .

## 3. Results and discussion

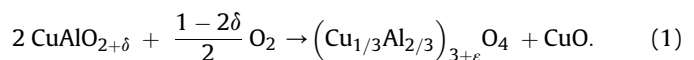
According to our previous work [21], the crystal structures of (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> samples with  $0 \leq x \leq 0.06$  synthesized at a sintering temperature of 1373 K primarily contain 3R-CuAlO<sub>2</sub> (space group R-3m; no. 166) and 2H-CuAlO<sub>2</sub> (space group P<sub>63</sub>/mmc; no. 194), with traces of Ag and CuO. There were no significant variations in the diffraction angle or lattice parameter *a* of the CuAlO<sub>2</sub> specimens in the present work with increases in the Ag<sub>2</sub>O content. However, the lattice parameter *c* decreased gradually as the level of Ag<sub>2</sub>O was raised. From these results, it is evident that

the added Ag was not situated at Cu sites, and that the decreases in *c* may be attributed to the formation of 2H-CuAlO<sub>2</sub>.

Fig. 1(a)–1(d) shows SEM images of the surfaces of (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> samples produced at a sintering temperature of 1373 K. In the case of the sample without Ag<sub>2</sub>O addition (Fig. 1(a)), small grain sizes and small pores around the grain boundaries are observed. This result indicates that the sintering temperature of 1373 K was insufficient to produce large grains of CuAlO<sub>2</sub>, which normally require temperatures above 1473 K [4]. In contrast, the addition of Ag<sub>2</sub>O obviously enhanced the grain growth during isothermal sintering. As the Ag<sub>2</sub>O content was raised, the grain sizes also increased, with polygonal grain shapes being formed. Large grain sizes of more than 2  $\mu\text{m}$  were observed in these samples. Fig. 1(e) shows BSE images of (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.04</sub> at a sintering temperature of 1373 K. For the white part, a high intensity of the Ag signal was obtained. For the dark matrix, the Cu:Al:O atomic ratio was equivalent to the stoichiometric composition of delafossite CuAlO<sub>2</sub> [21]. During the sintering process, the Ag<sub>2</sub>O would have been decomposed into Ag metal and oxygen between 626 and 663 K, such that molten Ag would have been generated before the matrix phase and subsequently mixed with the CuO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. The solid grains of these materials would have been soluble in the liquid, providing a capillary force that pulled the grains together [21]. The results from the present work confirm that the formation of a liquid Ag phase markedly accelerates large grain growth. Consequently, Ag metal must have been present at the CuAlO<sub>2</sub> grain boundaries following the sintering process.

To determine the  $\delta$  values more precisely, TG analyses were carried out, with the results presented in Fig. 2. These data show an overall mass gain up to 1123 K. The total mass gain values ( $\Delta m^{\text{exp}}$ ) of the CuAlO<sub>2</sub>, (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.98</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.02</sub>, (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.04</sub> and (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.94</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.06</sub> were 6.25, 5.90, 5.82 and 5.65%, respectively. It is interesting to note that the mass gain was decreased with increasing Ag<sub>2</sub>O content.

The  $\delta$  values for the (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> specimens were verified using these TGA results. The oxidation reaction of CuAlO<sub>2</sub> can be expressed as [14]:



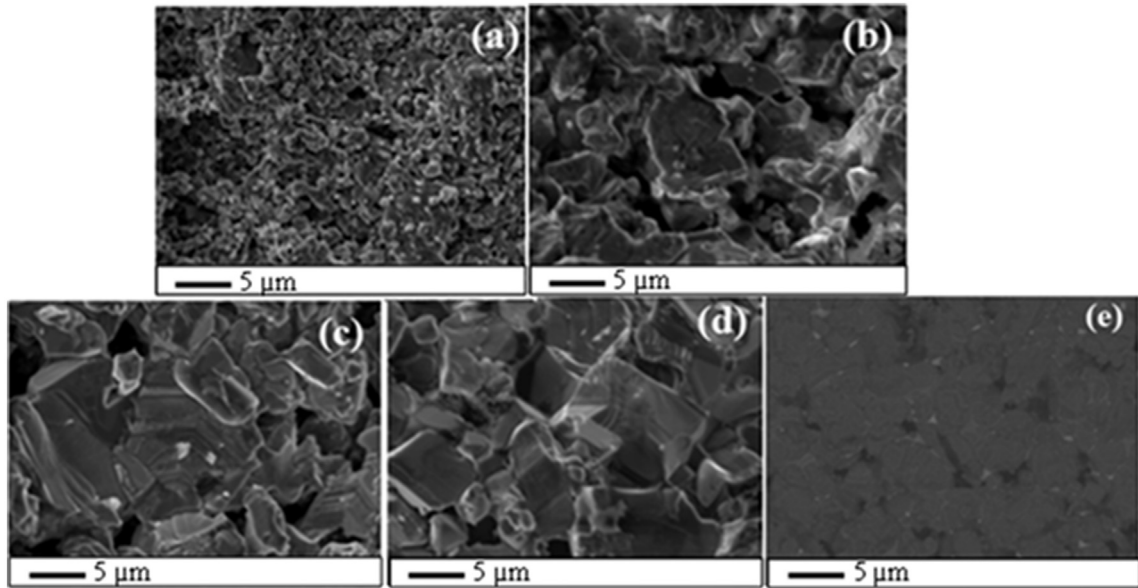
Because of the relatively low heating rate (5 K/min) applied during the thermal analyses, the spinel phase formed according to reaction (1) was assumed to be approximately stoichiometric ( $\epsilon \rightarrow 0$ ) [14]. Based on this assumption, the theoretical mass gain ( $\Delta m^{\text{th}}$ ) due to reaction (1) is estimated by:

$$\Delta m^{\text{th}} = (6.53 - 13.05\delta)\%. \quad (2)$$

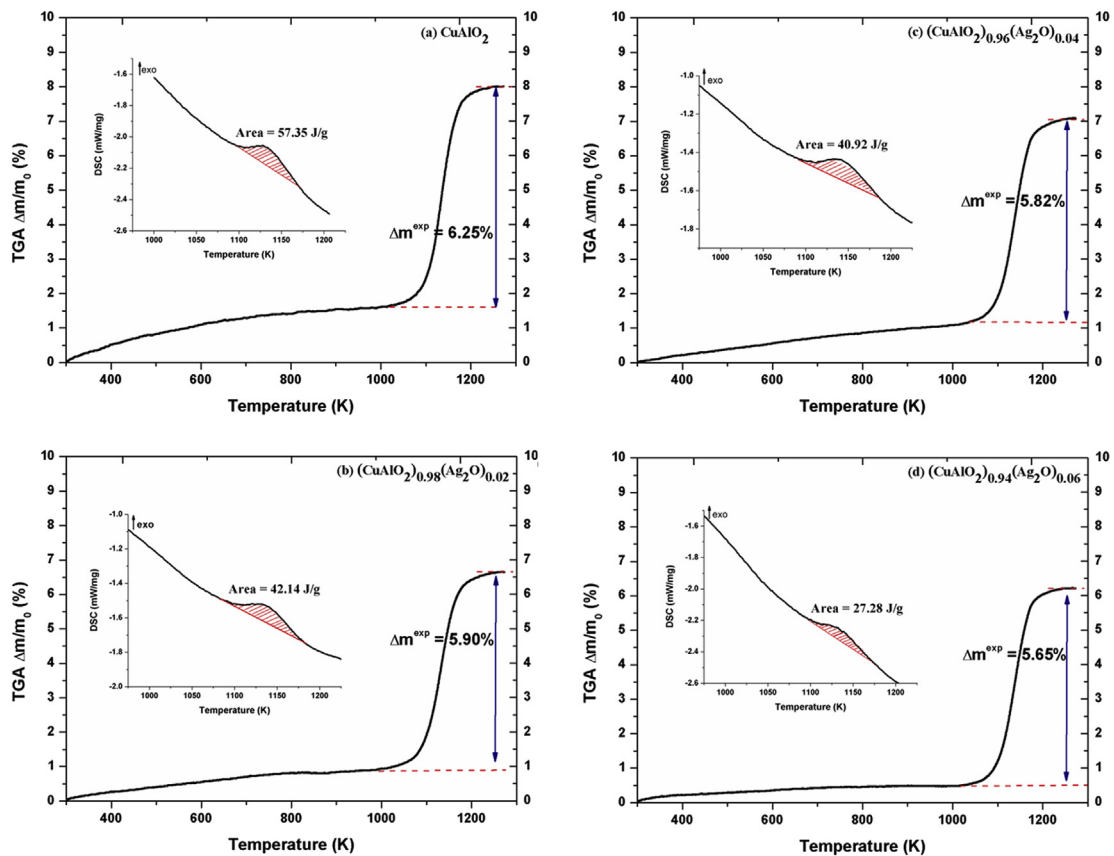
The data for the various samples showed experimental mass gains equivalent to the expected values of  $\delta$ . In addition, the Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>1+</sup> ratios were directly related to  $\delta$  according to chemical formula [Cu<sup>1+</sup>]<sub>1-2 $\delta$</sub> [Cu<sup>2+</sup>]<sub>2 $\delta$</sub> BO<sub>2+ $\delta$</sub>  [22]. The differences between  $\Delta m^{\text{exp}}$  and  $\Delta m^{\text{th}}$  (which are representative of the oxidation extent) and the Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>1+</sup> ratios are summarized in Table 1.

The insets to Fig. 2 show the DSC results that provide qualitative information regarding the formation of spinel and CuO phases. The areas under the derivative heat flow DSC curves were used to calculate the enthalpy changes of the reactions. Each of these plots exhibits a single exothermic peak within the range of 1100–1130 K. It is noteworthy that the areas under these DSC curves decreased with increasing Ag<sub>2</sub>O content, suggesting that the extent of reaction (1) was reduced by Ag<sub>2</sub>O addition.

From our previous work, density was obtained from measuring ingots by the Archimedes method. Density of CuAlO<sub>2</sub> was about



**Fig. 1.** Scanning electron microscopy images of as-sintered (a) pure  $\text{CuAlO}_2$ , (b)  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$ , (c)  $(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$ , (d)  $(\text{CuAlO}_2)_{0.94}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$ , and (e) BSE image of  $(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$ .



**Fig. 2.** TGA and DSC data for  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  with  $0 \leq x \leq 0.06$ .

$3.69 \text{ g/cm}^3$  while that of all samples with  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition were better in the range of  $4.44\text{--}4.53 \text{ g/cm}^3$  [21]. The maximum density is approximately 89% of the theoretical density. These results indicated that  $\text{Ag}_2\text{O}$  availability are factors that enhance the grain size, density, and oxygen off-stoichiometric of  $\text{CuAlO}_2$ . Density and grain

size are important for the electrical conductivity and Seebeck coefficient, resulting in the power factor [23].

The room temperature electrical conductivity ( $\sigma$ ), carrier concentration ( $n$ ) and carrier mobility ( $\mu$ ) values of the various test specimens produced at 1373 K are presented in Table 2. The

**Table 1**  
Thermogravimetric data for  $\text{CuAlO}_{2+\delta}$  and results of over-stoichiometry calculations.

Sample	$\Delta m^{\text{th}} - \Delta m^{\text{exp}}$ (%)	$\delta$	$\text{CuAlO}_{2+\delta}$	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$
$\text{CuAlO}_2$	0.28	0.0214	$\text{CuAlO}_{2.0214}$	0.0447
$(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$	0.63	0.0483	$\text{CuAlO}_{2.0483}$	0.1069
$(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$	0.71	0.0544	$\text{CuAlO}_{2.0544}$	0.1221
$(\text{CuAlO}_2)_{0.94}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$	0.88	0.0674	$\text{CuAlO}_{2.0674}$	0.1558

electrical conductivity tended to increase with increases in  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition, and the values ranged between 0.040 and 0.084 S/cm. In our previous work,  $\sigma$  value of more than 4.48 S/cm at 873 K was reported for  $\text{CuAlO}_2$  with 6 at% of  $\text{Ag}_2\text{O}$  [21]. Considering the samples  $\text{CuAlO}_2$  and  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$ , it is clearly to explain the increase of carrier density and mobility due to the increase of oxygen off-stoichiometric ( $\delta$ ) and the enhanced grain size, respectively. The relationship between the electrical conductivity, carrier density and carrier mobility can be described as in Eq. (3):

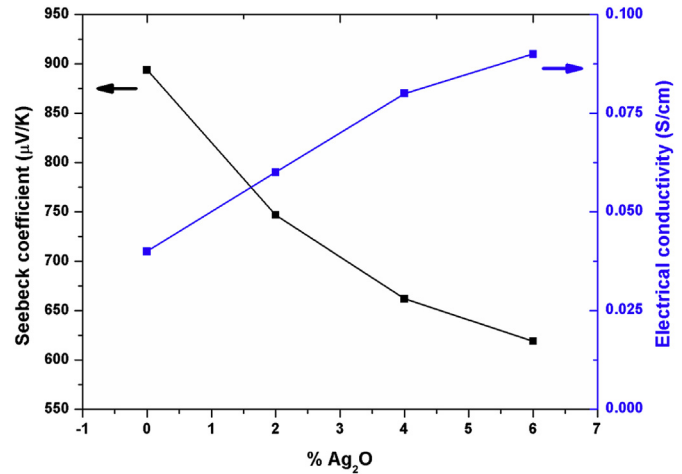
$$\sigma = nq\mu, \quad (3)$$

where  $n$  is the carrier density,  $q$  is the electric charge (C) and  $\mu$  is the carrier mobility ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ). The increases in the electrical conductivity of  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  samples with  $0 \leq x \leq 0.06$  resulted from higher carrier density. When increase  $\text{Ag}_2\text{O}$  into 2 to 6 at.%, the grain size is slightly different but the mobility slightly decreased. We discuss the behavior in details; it may be two reasons (1) carrier-carrier scattering from the increase of carrier density. The effect of carrier-carrier scattering on the mobility was introduced due to the increase of carrier concentration by  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition,  $x$ , as seen in Table 2. The carrier concentration of  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  samples increased with the increase of the  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition. Therefore, the mobility of  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  samples with  $x = 0.04$  and 0.06 were less than that of the sample with  $x = 0.02$ . (2) The increase of Ag around grain boundary (as shown in BSE image) by the  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition enhancing carrier scattering. The quantity of Ag segregation depended on the  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition,  $x$ , and affected to the carrier mobility. From BSE images, the increase of  $\text{Ag}_2\text{O}$  induced Ag segregated around the grain boundary. Since  $\text{CuAlO}_2$  is a p-type semiconductor, Ag is a metal. It may create metal-semiconductor barrier or Schottky barrier ( $\phi_s - \phi_m$ ), where  $\phi_s$  and  $\phi_m$  is the work function of semiconductor and metal, respectively [24]. In this case,  $\phi_{\text{Ag}} \sim 4.28$  eV is lower than  $\phi_{\text{CuAlO}_2} \sim 5.2$  eV [25]. It affects the flow of holes in the samples and thus decreases the carrier mobility. This effect in the  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$  sample, was less than those in the  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$  and  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$  samples. Therefore, the mobility of the sample with  $x = 0.02$  was better than those of the samples with  $x = 0.04$  and 0.06.

As can be seen from Fig. 3, the room temperature Seebeck coefficients ( $S$ ) of the specimens varied with increasing  $\text{Ag}_2\text{O}$  levels. The electrical conductivities of these materials would be inversely proportional to the Seebeck coefficients and directly related to the carrier concentrations. The  $S$  value of  $\text{CuAlO}_2$  without  $\text{Ag}_2\text{O}$  was 897  $\mu\text{V}/\text{K}$  and this value gradually decreased to 613  $\mu\text{V}/\text{K}$  at  $x = 0.06$ , equivalent to a reduction of approximately 32%. We propose two

**Table 2**  
Room temperature electrical conductivity, carrier density and mobility values of  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  samples with  $0 \leq x \leq 0.06$ .

Sample	$\sigma$ (S/cm)	$n$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )
$\text{CuAlO}_2$	0.040	$9.28 \times 10^{16}$	2.69
$(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$	0.064	$1.44 \times 10^{17}$	2.77
$(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$	0.078	$3.97 \times 10^{17}$	1.22
$(\text{CuAlO}_2)_{0.94}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$	0.084	$5.38 \times 10^{17}$	0.97



**Fig. 3.** Room temperature Seebeck coefficients and electrical conductivity values of as-sintered  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  specimens with  $0 \leq x \leq 0.06$ .

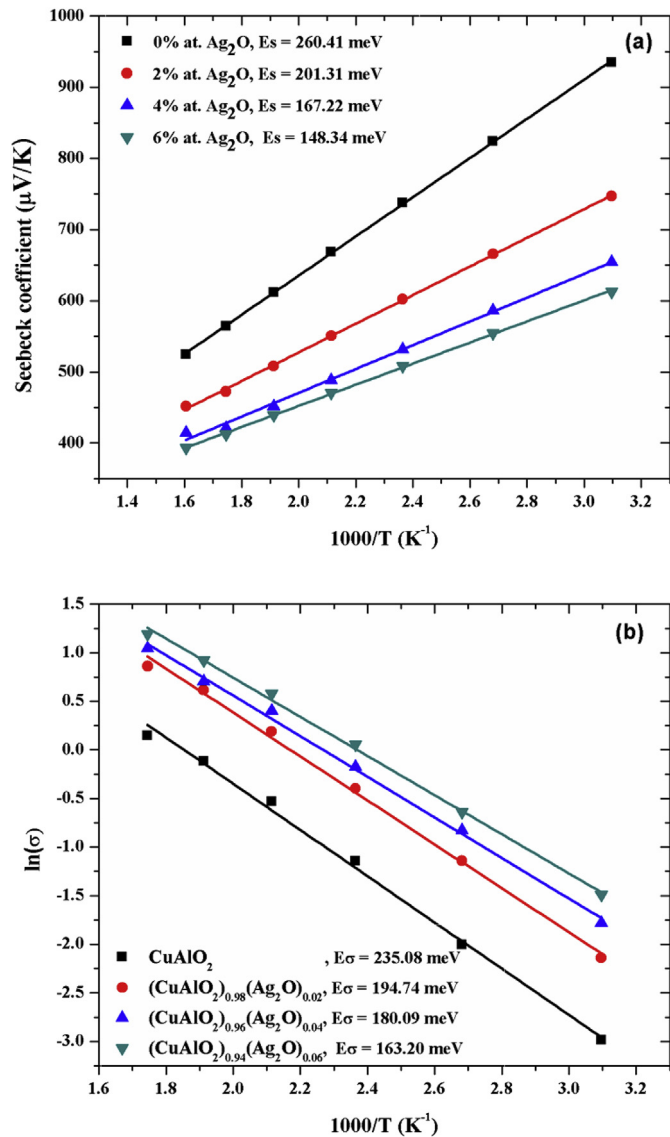
main reasons for this decrease. First, the overall Seebeck coefficient of the system can be expressed as  $S = S_{\text{CuAlO}_2} + S_{\text{Ag}}$ , and the  $S$  of Ag is negative because it is an electron carrier [26], while the  $S$  of  $\text{CuAlO}_2$  is positive because it represents a hole carrier. Therefore, increases in the level of  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition reduce the overall Seebeck coefficient. Second, the Seebeck coefficient is typically inversely proportional to the carrier concentration, such that the increased carrier concentration on the addition of  $\text{Ag}_2\text{O}$  lowers the Seebeck coefficient. We believe that the second reason may be more important than the first because the atomic proportions of Ag in these samples (from 2 to 6 at.%) were very low.

The  $S$  values of the  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  samples are plotted as a function of inverse temperature from 323 to 623 K in Fig. 4(a).  $S$  exhibits a linearly relationship with inverse temperature that results from the thermally activated transition from the acceptor state to the valence band [12] in these materials. The temperature dependence of  $S$  in this figure is clearly different from the  $T^{-1/2}$  dependence predicted by the VRH model [10] and also different from the constant value predicted by the small polaron model [12,13]. The  $S$  values of  $\text{CuAlO}_2$ ,  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$ ,  $(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$  and  $(\text{CuAlO}_2)_{0.94}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$  at 623 K were found to be 512.97, 446.50, 407.71 and 387.53  $\mu\text{V}/\text{K}$ , respectively. The  $S$  values of each of these samples were also observed to decrease (by less than 5.0%) within the range of 623–873 K. The  $S$  values obtained in this work are in good agreement with previously reported values, such as the value of 490  $\mu\text{V}/\text{K}$  published by Kurotori and Sugihara [27], and the Liu and Morelli result of 500  $\mu\text{V}/\text{K}$  [28] at 750 K. This study did not determine  $S$  values below room temperature, but Yanagi et al. and Lee et al. have suggested that  $\text{CuAlO}_2$  conductivity below 220 K can be explained by VRH, because this model describes an electrical conduction mechanism at low measurement temperatures [10,11].

In the band-conduction model, the relationship between  $S$  and temperature is given by Eq. (4):

$$S = \frac{k_B}{e} \left( \frac{E_F - E_V}{k_B T} + \frac{5}{2} + r \right) \propto \frac{1}{T} + \text{const.}, \quad (4)$$

where  $E_F - E_V$  is the difference between the Fermi energy and the valence band maximum,  $r$  is the energy dependence of the mean scattering time, and  $k_B$  and  $e$  are Boltzmann's constant and the electron charge, respectively. In the case that the Fermi level lies midway between the valence band maximum and the acceptor



**Fig. 4.** (a) Seebeck coefficients and (b) electrical conductivity values as functions of the inverse temperature over the temperature range of 323–623 K for  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  with  $0 \leq x \leq 0.06$ .

defect value,  $E_F - E_V \approx \varepsilon_A/2$ , where  $\varepsilon_A$  is the defect binding energy. Thus  $E_F - E_V$  is related to  $\varepsilon_A$  and will vary with temperature. The  $E_F - E_V$  of undoped p-type  $\text{CuAlO}_2$  has been reported to be in the range of 260–350 meV depending on the exact temperature interval used [12]. For this work, an  $E_F - E_V$  value for  $\text{CuAlO}_2$  of approximately 260 meV was calculated for the temperature range of 323–626 K. This value is in good agreement with previous reports. The  $E_F - E_V$  of  $\text{CuAlO}_2$  with  $\text{Ag}_2\text{O}$  was decreased significantly, to 148 meV, as  $x$  increased from 0 to 6 at%. Thus  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition appears to have lowered  $\varepsilon_A$  and consequently improved the electrical conductivity.

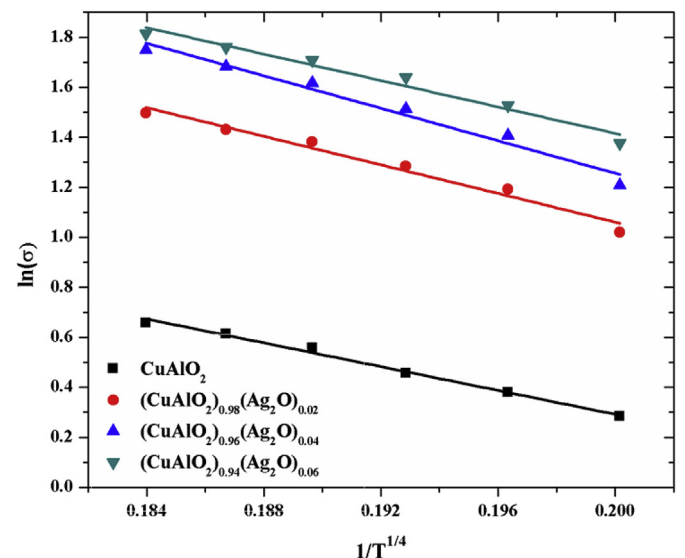
From our previous work, the electrical conductivity ( $\sigma$ ) of all samples increased with increasing the temperature. In addition, the  $\sigma$  values of samples increased with increasing  $\text{Ag}_2\text{O}$  content over the entire temperature range. In this work, the  $\sigma$  values of the  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  specimens evidently varied over the temperature range applied. We can identify two temperature ranges in which there are different electrical transport properties: 323 to 623 K and 623 to 873 K. In the case of the electrical conductivity at

low temperatures (323–623 K), the band-conduction model applies and the electrical conductivity can be expressed by the Arrhenius relation:

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp[-E_\sigma/k_B T], \quad (5)$$

where  $\sigma_0(T)$  is a pre-factor,  $E_\sigma$  is the activation energy related to the position of the acceptor level relative to the valence band, and  $k_B$  and  $T$  are Boltzmann's constant and the absolute temperature, respectively. If the pre-factor is neglected, we can calculate  $E_\sigma$  values for  $\text{CuAlO}_2$ ,  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$ ,  $(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$  and  $(\text{CuAlO}_2)_{0.94}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$  of 235.08, 194.74, 180.09 and 163.20 meV, respectively (as shown in Fig. 4(b)). The value of  $E_\sigma$  obtained herein for undoped  $\text{CuAlO}_2$  is close to those reported in previous works [12]. As well, these  $E_\sigma$  values are close to the  $E_F - E_V$  results (within less than 5.0%) and are consistent with Tate's work [12]. We can therefore conclude that the electrical conduction mechanism of  $\text{CuAlO}_2$  can be explained by the band-conduction model. These results are also clearly different from those predicted by the small polaron model, in which the polaron motion characteristically generates a difference between  $E_\sigma$  and  $E_F - E_V$ , such that  $E_\sigma = E_F - E_V + W_H$ , where  $W_H$  is the hopping energy [29]. In addition, the room temperature mobility of the  $\text{CuAlO}_2$  ( $2.69 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) was relatively high, and the small polaron model is unlikely to apply in this temperature range, because polaron mobility is generally considered to be below  $1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [12].

In the case of the electrical conductivity at high temperatures (623–873 K), this mechanism cannot explain the relationship between  $\ln(\sigma)$  and  $1000/T$ . However, the electrical conductivity data for this temperature range shows a linear correlation between  $\ln(\sigma)$  and  $1/T^{1/4}$  (Fig. 5). According to the VRH theory,  $\sigma \propto \exp[-(T_0/T)^{1/(n+1)}]$  [22], where  $n$  is the conduction path dimension. Because the  $\text{Cu}^+$  layers of Cu-based delafossite compounds result in  $n = 2$ , a proportional relationship to  $(1/T)^{1/3}$  would be expected, while we found the most highly linear relationships when plotting  $\ln(\sigma)$  against  $1/T^{1/4}$  ( $R_{adj}^2 \geq 0.969$ ). These results can be explained by noting that the  $ab$  plane in these materials is not a perfect two-dimensional structure [10]. Our results agree with those of Kurotori and Sugihara [27], who studied the effects of substituting  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  for  $\text{Al}^{3+}$  in  $\text{CuAlO}_2$ . They found that data acquired above 600 K did not show linearity between  $\ln(\sigma)$  and  $1000/T$ , and suggested that this resulted from the



**Fig. 5.** Electrical conductivity as a function of  $1/T^{1/4}$  over the range of 623–873 K for  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  with  $0 \leq x \leq 0.06$ .

effects of carrier scattering at grain boundaries. Moreover, the VRH model has been used to explain the electrical conductivity mechanism of the delafossite  $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$  over the temperature range of 300–1000 K [18]. Yanagi et al. have studied the electrical properties of  $\text{CuAlO}_2$ , and reported that this material exhibits thermally activated and VRH mechanisms below and above 632 K, respectively [11].

When a single type of charge carrier is predominant, the thermal conductivity ( $k_{total}$ ) of a material can be written as  $k_{total} = k_e + k_L$ , where  $k_e$  is the electronic contribution and  $k_L$  is the lattice contribution. In order to estimate the electronic thermal conductivity, Wiedemann-Franz law,  $k_e = LT\sigma$ , was calculated where  $L$  is the Lorenz number ( $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$ ) and  $T$  is the absolute temperature [30]. The lattice contribution  $k_L$  is obtained by subtracting  $k_e$  from  $k_{total}$ . Fig. 6(a) presents the temperature dependence of the  $k_e$  and  $k_L$  for the  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  specimens over the temperature range 300–575 K. The contribution of  $k_e$  to  $k_{total}$  was quite small and the thermal conductivity of the samples mostly depended on the lattice contribution  $k_L$ . The  $k_{total}$  values of  $\text{CuAlO}_2$ ,  $(\text{CuAlO}_2)_{0.98}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.02}$ ,  $(\text{CuAlO}_2)_{0.96}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.04}$  and  $(\text{CuAlO}_2)_{0.94}(\text{Ag}_2\text{O})_{0.06}$  at room temperature were 9.75, 18.27, 20.83 and 22.49 W/m K, respectively. The value

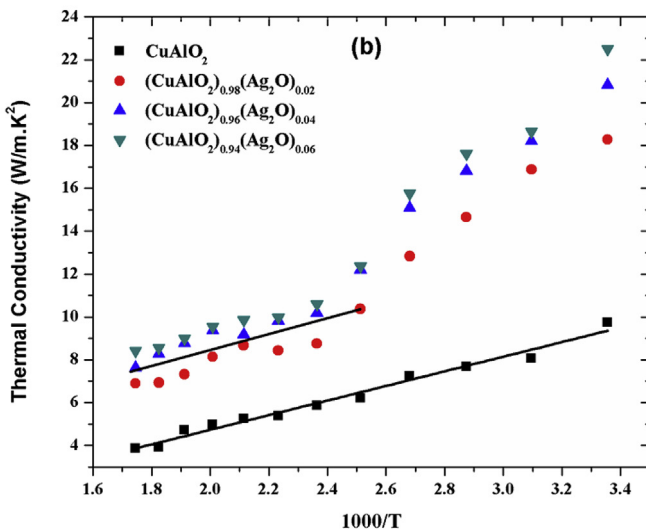
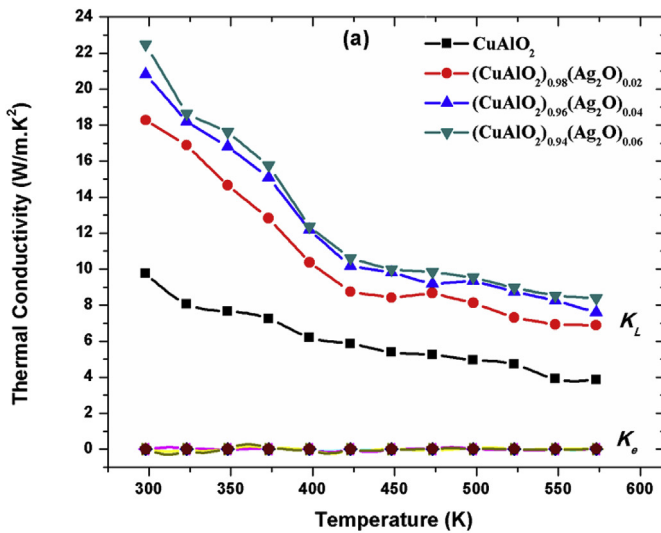


Fig. 6. Temperature dependence of the thermal conductivity values ( $k$ ) of  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  samples with  $0 \leq x \leq 0.06$  at% from 300–575 K.

for undoped  $\text{CuAlO}_2$  determined in this work was approximately three times lower than that reported by Liu et al. because of the different preparation processes applied (hot-pressing versus solid state reaction) [28]. Samples obtained by hot-pressing will have higher densities, leading to increases in  $k$ . The  $k$  values are also observed to increase with increasing  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition, to approximately double the original value of the undoped material.

The Umlklapp phonon relationship can be used to explain the contribution of phonons to thermal conductivity. We can define thermal conductivity ( $k_U$ ) as  $k_U = \alpha[(T_m)^{3/2}M^{-7/6}\rho^{2/3}]T_0^{-1}$ , where  $\alpha$  is a proportionality constant,  $T_m$  is the melting point of the material, and  $M$  and  $\rho$  are the average atomic mass and density, respectively [30]. Fig. 6(b) plots the thermal conductivity values of  $\text{CuAlO}_2$  with and without  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition as functions of  $1000/T$ . In the case of the  $\text{CuAlO}_2$  sample, the plot is linear, implying that the dominant mechanism was phonon-phonon scattering. In contrast, the plots for the  $\text{CuAlO}_2$  specimens with  $\text{Ag}_2\text{O}$  can be divided in two linear zones, with a transition at approximately 400 K. We suggest that, below 400 K, the Ag in the  $\text{CuAlO}_2$  affected the thermal conductivity while, above 400 K, increased phonon concentrations had the primary effect.

The figure of merit ( $ZT$ ) values for  $\text{CuAlO}_2$  samples with and without  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition are plotted against temperature in Fig. 7.  $ZT$  is seen to gradually increase with increasing temperature. The sample with 2%at  $\text{Ag}_2\text{O}$  exhibited the highest  $ZT$  of 0.0044 at 573 K. Interestingly, overly high  $\text{Ag}_2\text{O}$  concentrations showed reduced performances due to their high thermal conductivities.

A summary of literature values for thermoelectric parameters such as  $S$ ,  $\sigma$ ,  $K$  and  $ZT$  for  $\text{CuAlO}_2$  with and without additives/dopants is provided in Table 3.  $\text{CuAlO}_2$  prepared by the solid state reaction method tends to have good thermoelectric properties compared with that prepared by spark plasma sintering (SPS) and hot-pressing. As well, the  $ZT$  of  $\text{CuAlO}_2$  with 2%at  $\text{Ag}_2\text{O}$  was nearly equal to that of Fe-doped  $\text{CuAlO}_2$ .  $\text{Ag}_2\text{O}$  is therefore a good candidate for improving the thermoelectric properties of this material.  $\text{Ag}_2\text{O}$  addition also significantly increased the  $\sigma$  value and thus this technique could be appropriate for the preparation of TCOs.

#### 4. Conclusion

$(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  specimens in the composition range

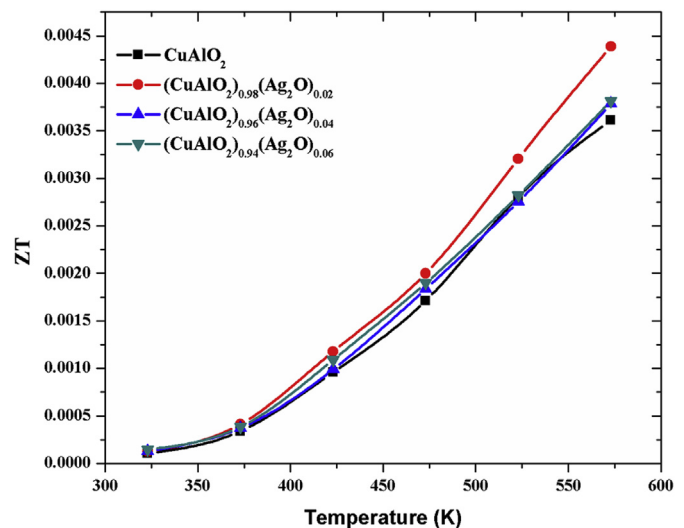


Fig. 7. Values for the figure of merit ( $ZT$ ) from of 323–623 K for  $(\text{CuAlO}_2)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{O})_x$  with  $0 \leq x \leq 0.06$ .

**Table 3**The electrical, thermal and thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub> samples synthesized at 573 K using various methods with and without various additives/dopants.

Method	Additive/Dopant	Sintering Temp. (K)	S (μV/K)	σ (Ω cm) <sup>-1</sup>	K (W/m K)	ZT	Ref.
Microwave + SPS	–		450	1.1	5.7	0.0022	[9]
Hot-press	–		650	0.7	24	0.0007	[28]
	Mg (2% at.)		505	1.7	16	0.0016	[28]
Solid state Reaction	–	1473	495	1.3	–	–	[4]
	–	1423	564	1.1	5.5	0.0036	this work
	Fe (10% at.)	1473	432	3.1	9.5	0.0035	[30]
	Fe (10% at.)	1333	405	2.6	5.0	0.0049	[30]
	Fe (10% at.)	1473	400	2.7	–	–	[7]
	Fe (10% at.)	1473	310	2.0	–	–	[8]
	Ca (10%at.)	1473	558	1.2	–	–	[5]
	Ag (2%at.)	1423	472	2.4	6.9	0.0044	this work
	Ag (6%at)	1423	412	3.3	8.4	0.0038	this work

$0 \leq x \leq 0.06$  were prepared by a solid state reaction method. The addition of Ag<sub>2</sub>O was found to reduce the defect binding energy in the electronic structure of CuAlO<sub>2</sub>. This modification also limited the formation of both a spinel phase and CuO, such that the carrier density increased with increasing Ag<sub>2</sub>O addition. The oxygen off-stoichiometry ( $\delta$ ) values for CuAlO<sub>2</sub>, (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.98</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.02</sub>, (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.96</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.04</sub>, and (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>0.94</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>0.06</sub> were found to be 0.0214, 0.0483, 0.0544 and 0.0674, respectively. Within the temperature range of 323–623 K, the electrical conduction mechanism of the (CuAlO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Ag<sub>2</sub>O)<sub>x</sub> samples was evidently thermally activated and involved a transition from the acceptor state to the valence band. In contrast, the conduction proceeded in accordance with VRH theory over the temperature range of 623–873 K. A ZT value of 0.0044 was obtained at 573 K for the sample with 2%at Ag<sub>2</sub>O.

### Acknowledgments

This research was supported by the Institute for the Promotion of Teaching Science and Technology (Grant number 012/2555). The authors would like to thank Assoc. Prof. Aree Wichainchai for his help with this study. The authors gratefully acknowledge use of the Hall measurements of the Department of Physics at Khon Kaen University.

### References

- [1] X. Nie, S.-H. Wei, S.B. Zhang, Bipolar doping and band-gap anomalies in delafossite transparent conductive oxides, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 066405.
- [2] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO<sub>2</sub>, *Nature* 389 (1997) 939–942.
- [3] K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, Thermoelectric properties of single crystal CuAlO<sub>2</sub> with a layered structure, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 251–252.
- [4] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219–2222.
- [5] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub>, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 1–7.
- [6] Y.C. Liou, U.R. Lee, Non-calcining process for CuAlO<sub>2</sub> and CuAl<sub>0.9</sub>Ca<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> ceramics, *J. Alloy. Compd.* 467 (2009) 496–500.
- [7] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahmc, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO<sub>2</sub> by adding Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Alloy. Compd.* 437 (2007) 1–6.
- [8] Y.-C. Liou, L.-S. Chang, Y.-M. Lu, H.-C. Tsai, U.-R. Lee, Effects of mechanical milling on preparation and properties of CuAl<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> thermoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3619–3624.
- [9] S. Tawat, T. Titipun, T. Somchai, Thermoelectric and optical properties of CuAlO<sub>2</sub> synthesized by direct microwave heating, *Curr. Appl. Phys.* 14 (2014)

- 1257–1262.
- [10] M.S. Lee, T.Y. Kim, D. Kim, Anisotropic electrical conductivity of delafossite-type CuAlO<sub>2</sub> laminar crystal, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2028–2030.
- [11] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada, Electronic structure and optoelectronic properties of transparent p-type conducting CuAlO<sub>2</sub>, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4159–4163.
- [12] J. Tate, H.L. Ju, J.C. Moon, A. Zakutayev, A.P. Richard, J. Russell, D.H. McIntyre, Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 80 (2009), 165206-1-165206-8.
- [13] B.J. Ingram, G.B. González, T.O. Mason, Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 1. Comparison of hydrothermal and standard solid-state synthesis in CuAlO<sub>2</sub>, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5616–5622.
- [14] E. Mugnier, A. Barnabé, P. Tailhades, Synthesis and characterization of CuFe<sub>2-x</sub> delafossite powders, *Solid State Ionics* 177 (2006) 607–612.
- [15] I. Hamada, H. Katayama-Yoshida, Energetics of native defects in CuAlO<sub>2</sub>, *Phys. B* (2006) 808–811.
- [16] M.A. Marquardt, N.A. Ashmore, D.P. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [17] C. Ruttanapun, Effects of Pd substitution on the thermoelectric and electronic properties of delafossite Cu<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> (x=0.01, 0.03 and 0.05), *J. Solid. State. Chem.* 215 (2014) 43–49.
- [18] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, Thermoelectric properties of Cu<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>FeO<sub>2</sub> (0.0 ≤ x ≤ 0.05) delafossite-type transition oxide, *J. Alloys. Compd.* 509 (2011) 4588–4594.
- [19] S. Shibusaki, W. Kobayashi, I. Terasaki, Transport properties of the delafossite Rh oxide Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>Rh<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>2</sub>: effect of Mg substitution on the resistivity and Hall coefficient, *Phys. Rev. B* 74 (2006) 235110.
- [20] S. Yanagiya, N. Nong, J. Xu, N. Pryds, The effect of (Ag, Ni, Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate, *Materials* 3 (1) (2010) 318–328.
- [21] A. Sakulkalavek, R. Sakdanuphab, Power factor improvement of delafossite CuAlO<sub>2</sub> by liquid-phase sintering with Ag<sub>2</sub>O addition, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* 56 (2016) 313–323.
- [22] M. Lalanne, P. Demont, A. Barnabé, AC conductivity and dielectric properties of CuFe<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>O<sub>2</sub>:Mg delafossite, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 185401.
- [23] G.W. Lee, J.Y. Kim, T. Athar, S.J. Kim, W.S. Seo, K. Park, Electrical conductivity and thermoelectric power studies of solution-combustion-processed Ca<sub>2.76</sub>Cu<sub>0.24</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1397–1402.
- [24] A.G. Milmes, D.L. Feucht, Heterojunction and Metal-semiconductor Junction, Academic Press, Inc, 1972.
- [25] F.A. Benko, F.P. Koff-Yberg, Opto-electronic properties of CuAlO<sub>2</sub>, *I. Phys. Chem. Solids* 45 (1984) 57–59.
- [26] Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X. Wang, W. Su, Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, *J. Alloys. Compd.* 477 (2009) 817–821.
- [27] T. Kurotori, S. Sugihara, Thermoelectric properties of CuAl<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M= Zn, Ca), *Mater. Trans.* 46 (7) (2005) 1462–1465.
- [28] C. Liu, D.T. Morelli, Thermoelectric properties of hot-pressed and PECS-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 678–681.
- [29] N.F. Mott, *Conduction in Non-crystalline Materials*, Oxford University Press, New York, 1993.
- [30] V. Siritwongrunson, A. Sakulkalavek, R. Sakdanuphab, Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost CuAl<sub>0.90</sub>Fe<sub>0.10</sub>O<sub>2</sub> material, *J. Mater. Sci.- Mater. El.* 27 (10) (2016) 11102–11109.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายสรายุทธ์ พานเทียน
วัน เดือน ปีเกิด	13 เมษายน 2526
ที่อยู่ปัจจุบัน	463/8 ต.ตาคลี อ. ตาคลี จ.นครสวรรค์ 60140
ประวัติการศึกษา	ปี 2547 สาขาฟิสิกส์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกียรตินิยม 2.15 มหาวิทยาลัยนเรศวร ปี 2551 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต เกียรตินิยม 3.05 มหาวิทยาลัยนเรศวร
ผลงานทางวิชาการ	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Journal of Biosensors &amp; Bioelectronics. Title “THz Rabi Frequency Oscillation for Human Consciousness/Subconsciousness Detection Probe Use”. 2013.</li> <li>- Science Letter Journal. Title “Wave-particle duality probe model using micro-optical device for neuro-quantum investigations”. 2014.</li> <li>- วารสารวิชาการคณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรม: เทพสตรี I-TECH. เรื่อง “Rabi Frequency and Oscillation in a Nonlinear Micro-ring Circuit”. 2016.</li> <li>- วารสารวิชาการคณะเทคโนโลยีอุตสาหกรรม: เทพสตรี I-TECH. เรื่อง “แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ผลการวัดการสังเคราะห์แสงของพืชด้วยอุปกรณ์ทางแสงขนาดเล็ก”. 2017.</li> <li>- Current Applied Physic. Title “Enhancing the electrical conductivity and thermoelectric figure of merit of the p-type delafossite <math>\text{CuAlO}_2</math> by <math>\text{Ag}_2\text{O}</math> addition”. 2017.</li> <li>- Material Science &amp; Engineering B. Title “Effect of starch addition on structural, electrical and thermal properties of delafossite <math>\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2</math>”. 2017.</li> </ul>