การปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเดลาฟอไซต์ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Ag

THE IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $CuAlO_2$ DELAFOSSITE COMPOUND BY Ag DOPING

นางสาวจิราวรรณ จินตนามณีรัตน์

นางสาวปิติญา ภักดีรักษ์พงศ์

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2557

การปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเดลาฟอไซด์ $CuAlO_2$โดยการเจือ Ag

THE IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $CuAlO_2$ DELAFOSSITE COMPOUND BY Ag DOPING

นางสาวจิราวรรณ จินตนามณีรัตน์

นางสาวปิติญา ภักดีรักษ์พงศ์

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

THE IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $CuAlO_2$ DELAFOSSITE COMPOUND BY Ag DOPEING

Miss Jirawan Jintanamanerat
Miss Pitiya Pakdeerakpong

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT PHYSICS FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2014

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของผลงานนี้ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเดลาฟอไซด์ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Ag THE IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $CuAlO_2$ DELAFOSSITE COMPOUND BY Ag DOPING
ชื่อนักศึกษา	นางสาวจิราวรรณ จินตนามณีรัตน์ รหัสนักศึกษา 54050495 นางสาวปิติญา ภักดีรักษ์พงศ์ รหัสนักศึกษา 54050553
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต ฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2557
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้ เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ฟิสิกส์ประยุกต์ ประจำปีการศึกษา 2557

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.วิชิต ศิริโชติ	
ดร.กาจปัญญา สุวรรณสุโข	
ดร.ณัฐพร พรหมรส	
ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเดลาฟอไซต์ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Ag THE IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $CuAlO_2$ DELAFOSSITE COMPOUND BY Ag DOPING
ชื่อนักศึกษา	นางสาวจิราวรรณ จินตนามณีรัตน์ รหัสนักศึกษา 54050495 นางสาวปิติญา ภักดีรักษ์พงศ์ รหัสนักศึกษา 54050553
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต ฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2557
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Ag_2O ในปริมาณ 0%, 2%, 4% และ 6% ผง Cu_2O, Al_2O_3 และ Ag_2O ถูกบดรวมกันโดยใช้ครกบดสารนาน 2 ชั่วโมง และนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิกให้เป็นแท่งสี่เหลี่ยมมีขนาดความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 4 มิลลิเมตร นำแท่งสารไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 K นาน 24 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 รอบ จากการวิเคราะห์ SEM พบว่า สารตัวอย่างที่เจือ Ag_2O ประกอบด้วยโครงสร้าง $CuAlO_2$ และมีโครงสร้างของ Ag กระจายตัวอยู่ ซึ่ง Ag ไม่ได้เข้าไปแทนที่ใน Cu แต่จะเกิดการหลอมเหลวทำให้เกรนของชิ้นงานมีขนาดใหญ่ขึ้นและชิ้นงานมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น นำชิ้นงานไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, สภาพนำไฟฟ้า และคำนวณค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K พบว่าชิ้นงานที่เจือAg_2O 2% มีค่าเพาเวอร์มากที่สุด คือ 8.03×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ซึ่งมากกว่าสารตัวอย่างขณะยังไม่เจือ Ag_2O คือ 6.59×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

คำสำคัญ : วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์, $CuAlO_2$, Ag_2O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	THE IMPROVEMENT OF THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $CuAlO_2$ DELAFOSSITE COMPOUND BY Ag DOPING			
Students	Miss Jirawan	Jintanamaneerat	student ID	54050495
	Miss Pitiya	Pakdeerakpong	student ID	54050553
Degree	Bachelor of Science in Applied Physics			
Department	Physics			
Academic Year	2557			
Advisor	Dr.Aparporn Sakulkalavek			

ABSTRACT

The purpose of this research was improve electrical conductivity of $CuAlO_2$ by diluting Ag_2O a quantity of 0%, 2%, 4% and 6%.The substrate is Cu_2O, Al_2O_3 and Ag_2O were crushed using a mortar for 2 hours and to hydraulic presses was rectangle by the width 10 mm , a length 20 mm and a thickness 4 mm then bake the mixture at 1373 K for 24 hours , twice. structure analysis of the sample was done by SEM technique. Then, it was found that main structure of the sample is $CuAlO_2$ and contaminated with Ag structure. Ag is not to replace in Cu but it was melting, The sample of grains has the larger and the sample with increased density. The sample to measure the Seebeck coefficient, Electrical conductivity, and Power factor from temperature 300 to 873 K .Then ,The sample Ag_2O doped 2% is the most power factor is 8.03×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ at a temperature of 873 K which more than the sample $CuAlO_2$ is 66.59×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ at 873 K.

Keyword : Thermoelectric, $CuAlO_2$, Ag_2O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จได้ด้วยความช่วยเหลือจาก ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาที่กรุณาให้ความรู้ คำปรึกษา คำแนะนำ และตรวจแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

ขอขอบคุณคณาจารย์สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ตลอดระยะเวลาการศึกษา จนผู้วิจัยสามารถนำความรู้มาใช้ในการดำเนินงานวิจัยจนสำเร็จ

ขอขอบคุณนางสาวกนกพร ศรีกุล และนางสาวรุ่งนภา ทองละมุล ที่ได้ให้คำปรึกษาและคำแนะนำ ตลอดระยะเวลาในการทำวิจัยจนสำเร็จไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณเพื่อนๆ นักศึกษาปริญญาตรี สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้ให้คำปรึกษา ช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจในการทำงานวิจัยนี้

สุดท้ายนี้ขอน้อมรำลึกถึงพระคุณบิดา มารดา และทุกๆคนในครอบครัว ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนในการศึกษาจนสามารถทำงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

นางสางจิราวรรณ จินตนามณีรัตน์
นางสาวปิติญา ภักดีรักษ์พงศ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญ (ต่อ)	จ
สารบัญรูป	ฉ
สารบัญรูป (ต่อ)	ช
สารบัญตาราง	ซ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนของงานวิจัยและวิธีดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
2.2 สารประกอบ $CuAlO_2$	5
2.3 ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)	5
2.4 ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอกซ์แบบ EDS (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer)	8
2.5 ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่อง XRD (X-ray Diffactometer)	9
2.6 ทฤษฎีและหลักการของระบบ DSC (Differential Scanning Calorimeter)	14
2.7 ทฤษฎีและหลักการของระบบ TGA (Thermogravimetric Analysis)	15
2.8 ทฤษฎีและหลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient/Electric Resistance Measuring System)	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 ขั้นตอนและวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์การทดลอง 19

3.2 ขั้นตอนการเตรียมชิ้นงานและการทดลอง 23

บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

4.1 ลักษณะชิ้นงานที่เตรียมไว้ 25

4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) 26

4.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (DSC) 27

4.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM 28

4.5 ผลการวัดเครื่อง ZEM – 3

4.5.1 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่วัดได้จากเครื่อง ZEM – 3 30

4.5.2 ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่วัดได้จากเครื่อง ZEM – 3 31

4.6 ค่า Power factor ของชิ้นงาน 33

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 35

เอกสารอ้างอิง 36

เอกสารอ้างอิง (ต่อ) 37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
รูปที่ 2.2 โครงสร้างดีลาฟอสไซต์ (Delafoosite)	4
รูปที่ 2.3 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล (Hexagonal)	4
รูปที่ 2.4 โครงสร้างดีลาฟอสไซต์ ของ $CuAlO_2$	5
รูปที่ 2.5 เครื่องวัด Scanning electron microscope (SEM)	6
รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	6
รูปที่ 2.7 แสดงภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image , SEI) ของ $CuAlO_2$	7
รูปที่ 2.8 แสดงภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons , BSE) ของ $CuAlO_2$	7
รูปที่ 2.9 แสดงภาพการเกิด Liquid Phase Sintering	8
รูปที่ 2.10 กราฟแสดงการวิเคราะห์เชิงคุณภาพที่ยิงแบบเป็นพื้นที่ Area Analysis	9
รูปที่ 2.11 เครื่อง XRD (X-ray Diffactometer)	9
รูปที่ 2.12 การเกิดรังสีเอกซ์	10
รูปที่ 2.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	11
รูปที่ 2.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร $Cu_{0.99}Ag_{0.01}O_2$ ที่อุณหภูมิ 1190 K	12
รูปที่ 2.15 หลักการทำงานของ Differential Scanning Calorimeters (DSC)	14
รูปที่ 2.16 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย DSC	15
รูปที่ 2.17 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA	16
รูปที่ 2.18 เครื่อง ZEM-3	16
รูปที่ 2.19 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3	17
รูปที่ 2.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับอุณหภูมิที่ทำการวัด	18
รูปที่ 3.1 ผง Cu_2O	19
รูปที่ 3.2 ผง Al_2O_3	19
รูปที่ 3.3 ผง Ag_2O	19
รูปที่ 3.4 อุปกรณ์ต่างๆที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน	19
รูปที่ 3.5 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series	20
รูปที่ 3.6 mortar (ครกที่ใช้บด)	20
รูปที่ 3.7 อุปกรณ์อัดเม็ด	21
รูปที่ 3.8 อุปกรณ์อัดแท่ง	21
รูปที่ 3.9 เตาเผายี่ห้อ Thermolyne มีขนาดกว้าง 13 ซม. ยาว 17 ซม. และสูง 10 ซม.	22
รูปที่ 3.10 เครื่องอัดไฮโดรลิก	22
รูปที่ 4.1 ลักษณะชิ้นงาน	25
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ	26
รูปที่ 4.3 กราฟ DSC ของสารประกอบ	27

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.4 ภาพ SEM ของสารประกอบ 28
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ในโหมด Back scattered electron ของสารประกอบ 29
รูปที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K 30
รูปที่ 4.7 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K 31
รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln\sigma$ ($ohm^{-1}m^{-1}$) กับ 1000/T (K^{-1}) ของสารตัวอย่าง 32
รูปที่ 4.9 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K 33

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 แนวทางการดำเนินการ 3

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบค่า สภาพนำไฟฟ้า และเพาเวอร์แฟคเตอร์ของ $CuAlO_2$ ที่อุณหภูมิ 873 K ของงานวิจัยนี้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 34

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ภาวะโลกร้อน (Global warming) เป็นปัญหาสำคัญในระดับนานาชาติที่ส่งผลกระทบรุนแรงจากการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศโลกสาเหตุหนึ่งเกิดจากการที่มนุษย์เผาผลาญเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil) เช่น ถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ เพื่อผลิตพลังงานโดยปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse effect) ออกสู่ชั้นบรรยากาศเป็นจำนวนมหาศาล นอกจากนี้ความต้องการใช้พลังงานที่เพิ่มขึ้นทั้งในภาคอุตสาหกรรมการผลิต และเพื่ออำนวยความสะดวกในชีวิตประจำวัน ล้วนนำมาซึ่งวิกฤติการณ์การขาดแคลนเชื้อเพลิงในอนาคต จึงจำเป็นต้องมีการเสาะแสวงหาแหล่งพลังงานใหม่เพื่อทดแทน ที่สำคัญต้องไม่ก่อให้เกิดผลกระทบกับสิ่งแวดล้อมและภาวะเรือนกระจกด้วย

ดังนั้นจึงมีการแก้ไขปัญหาด้วยการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาด ปลอดภัย และไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานชีวมวล เป็นต้น โดยในแผนงานวิจัยด้านพลังงานทดแทนได้สนับสนุนการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ทั้งในรูปของความร้อนและจากเซลล์แสงอาทิตย์ โดยการติดตั้งแผงรับความร้อนและแผงเซลล์แสงอาทิตย์บนหลังคาหรือที่โล่งแจ้ง หรืออาจจะใช้พลังงานลม โดยการติดตั้งกังหันลมในที่โล่งแจ้ง ที่กระแสลมผ่านได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม พบว่ายังมีพลังงานที่ถูกปล่อยออกมาในรูปของพลังงานความร้อนที่เราละเลยและถูกทิ้งไปวันๆ เช่น ลมร้อนจากเครื่องปรับอากาศและแผงระบายความร้อน หรือกิจกรรมภายในครัวเรือน เช่นการประกอบอาหารจากแก๊สหุงต้มหรือเตาถ่าน และการเผาขยะเป็นต้นจึงเป็นที่มาของแนวคิดของงานวิจัยที่นำพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปมาเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใช้เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เพื่อประยุกต์ใช้ในการผลิตพลังงาน ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เป็นสารกึ่งตัวนำที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ จากหลักการดังกล่าว จึงนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตอุปกรณ์สำหรับผันกลับความร้อนที่เหลือทิ้งจำนวนมากจากภาคอุตสาหกรรม หรือแม้แต่ภายในครัวเรือน ให้กลับมาเป็นกระแสไฟฟ้าใช้งานได้โดยไม่มีมลพิษ ในทางตรงกันข้ามยังพบว่า หากเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุดังกล่าวแล้ว ยังสามารถผันกลับให้เกิดความร้อนหรือความเย็นได้ด้วย จึงได้อุปกรณ์ทำความเย็นโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารทำความเย็น (Chlorofluorocarbon; CFC) ซึ่งเป็นตัวการสำคัญที่มีปัญหากับสิ่งแวดล้อมไม่แพ้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จึงนับได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นอีกแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

การประกอบ “ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ” ให้เป็นอุปกรณ์ที่สามารถนำไปใช้งานเป็นแหล่งพลังงานได้ เรียกว่า “เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล (Thermoelectric module)” เริ่มต้นจากการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ชนิดเอ็น (N type) และชนิดพี (P type) ชิ้นเล็กๆ มาต่อกันเป็นคู่ๆ โดยวางสลับกัน และมีโลหะขนาดเล็กเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน ซึ่งแต่ละคู่ที่ต่อกันจะมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้าตั้งแต่ตัวแรกถึงตัวสุดท้าย เมื่อนำมาต่อเข้ากับโหลด (Load) หากมีกระแสไฟฟ้าไหลก็จะครบวงจรพอดี ที่ด้านบนและด้านล่างถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิค ปริมาณความต่างศักย์ไฟฟ้าที่โมดูลผลิตได้เนื่องจากความต่างของอุณหภูมิระหว่างแผ่นด้านบนและด้านล่างขึ้นอยู่กับจำนวนคู่ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสาร... ไม่ว่ากรณี...

เอ็น-พี ในโมดูลนั้น ซึ่งประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์กำหนดโดยค่า เพาเวอร์แฟคเตอร์ สามารถคำนวณได้โดย

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

โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งจะมีค่าสูงในกรณีที่วัสดุเป็นฉนวน และมีค่าต่ำในกรณีที่เป็นโลหะ, σ คือสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) จากสมการ(1) จะเห็นว่าวัสดุที่มีประสิทธิภาพที่ดีควรมีประสิทธิภาพซีเบคที่สูงและมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนต่ำ มีงานวิจัยหลายงานวิจัยที่มีการศึกษาเรื่องสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ เช่น K.Park และคณะ [1] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$โดยทำการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 1443 K และ 1473 K พบว่า สารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีการนำไฟฟ้าและค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ดีกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1433 K.Park และคณะ [2] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Mg แทนที่ Al ได้สารประกอบ $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$ ($0 \le x \le 0.2$) พบว่าสารตัวอย่าง $CuAl_{0.88}Mg_{0.12}O_2$ จะมีการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุดคือ 1.3 $\Omega^{-1}cm^{-1}$ และทำให้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุดคือ 3.47×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1073 K T. Kurotori และคณะ [3] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$โดยการเจือ Zn และ Ca แทนที่ Al ได้สารประกอบ $CuAl_{1-x}M_xO_2$โดยที่ M คือ Zn และ Ca พบว่าสารตัวอย่างที่เจือสารตัวอย่างที่เจือ $CuAl_{0.999}Ca_{0.001}O_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดคือ 17.2 $\Omega^{-1}cm^{-1}$และมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดที่อุณหภูมิ 850 K คือ 7.4×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ใช้ในเชิงพานิชย์ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในปัจจุบัน คือสารประกอบระหว่าง Bi และ Te อาจมีการเจือปนสารอื่น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ข้อดีของสารประกอบ Bi-Te คือเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง มีงานวิจัยระบุว่า Bi_2Te_3 มีค่า ZT = 2.4 ที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพจะลดลง ซึ่งเป็นข้อจำกัดของ Bi_2Te_3 นอกจากนี้สารตั้งต้นคือ Bi และ Te มีราคาสูง และ Te จะเป็นพิษที่อุณหภูมิห้อง[4]

ดังนั้นในการเลือกศึกษาและเจือสารวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แต่ละประเภทขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ประสิทธิภาพ ต้นทุนของสารประกอบ และอุณหภูมิที่จะนำมาใช้งาน เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นการเจือสารประกอบ Ag เข้าไปใน $CuAlO_2$ ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเสถียรสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ สารตั้งต้นมีราคาถูก สามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่นได้ยาก [5,6] โดยมีสารตั้งต้นคือ CuO_2 , Al_2O_3 เนื่องจากมีราคาถูกสามารถเจือได้โดยไม่จำเป็นต้องควบคุมบรรยากาศและมีคุณสมบัติโปร่งแสงสูง นำไฟฟ้าต่ำและมีความสัมประสิทธิ์ซีเบคค่อนข้างสูง จึงนำมาประยุกต์เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $CuAlO_2$ โดยเจือ Ag เข้าไป

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรับปรุงคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $CuAlO_2$ โดยกำหนดการเจือสาร Ag เข้าไป 2% ,4% และ 6%

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินการ

โครงการมีระยะเวลาการจัดทำ รวมทั้งสิ้น 10 เดือน โดยเริ่มตั้งแต่เดือน มีนาคม 2557 ถึงเดือนพฤศจิกายน 2557 ซึ่งมีการดำเนินการตามตารางที่ 1.1 ดังนี้

ตารางที่ 1.1 แนวทางการดำเนินการ

แผนการดำเนินงาน	มี.ค	เม.ย	พ.ค	มิ.ย	ก.ค	ส.ค	ก.ย	ต.ค	พ.ย	ธ.ค
ศึกษาและรวบรวมข้อมูล										
เตรียมชิ้นงาน										
การวัดสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็ก ทริกส์เบื้องต้น										
การวิเคราะห์ชิ้นงาน										
สรุป										

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1.นำความรู้ที่ได้จากการวิจัยสารกึ่งตัวนำไปประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวันได้

1.5.2.นำความรู้ที่ได้จากการวิจัยไปเผยแพร่ให้แก่ผู้ที่สนใจ

1.5.3.ทำให้มีความรู้เพิ่มเติมในการศึกษาค้นคว้าทฤษฎีเกี่ยวกับคุณสมบัติต่างๆของวัสดุตัวอย่างที่นำมาทดสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

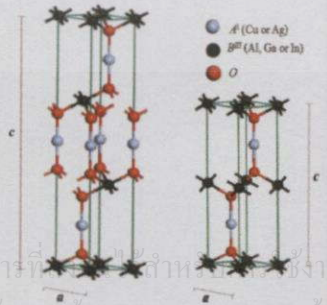
2.1 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

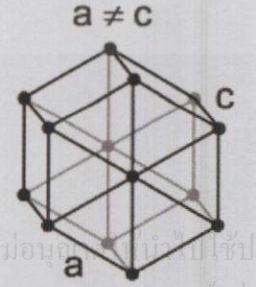
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ควรจะมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีการนำไฟฟ้าอยู่ระหว่างตัวนำและฉนวน มักมีส่วนประกอบของ germanium, selenium, silicon อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ในยุคปัจจุบันจะใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มาผ่านกระบวนการโด๊ป (Doping) เพื่อให้ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน (ประจุลบ) เป็นพาหะข้างมากและชนิดพี (P-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีโฮล (ประจุบวก) เป็นพาหะข้างมาก

รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

รูปที่ 2.1 แสดงภาพการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากันพาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำ ทั้งสองชนิดจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) เป็นไปตามรูปที่ 2.1 คือ พาหะมีการไหลตามทิศทางการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำ การแพร่ของพาหะข้างมากก็จะเกิดการไหลของกระแส แล้วทำการต่อความต่างศักย์ นำค่าความต่างศักย์มาคำนวณค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เมื่อได้ค่าสัมประสทธิ์ซีเบคแล้วไปคำนวณหาประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ดังสมการ (1)

สารประกอบที่เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นสารประกอบในตระกูลออกไซด์ที่มีความเสถียรเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูง โดยโครงสร้างดีลาฟอสไซต์มีสูตรทั่วไปเป็น ABO_2 และ มี ยูนิตเซลล์เป็นแบบ Hexagonal ซึ่งโครงสร้างดีลาฟอสไซด์นี้มีค่า $a = b \neq c$





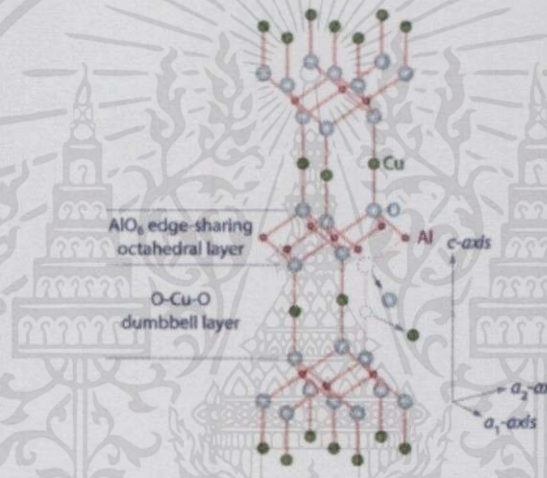
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.2 โครงสร้างดีลาฟอสไซต์ (Delafoosite) รูปที่ 2.3 โครงสร้างแบบเฮกซะโกนัล(Hexagonal)

โครงสร้างดีลาฟอสไซต์สามารถแสดงสมบัติทางไฟฟ้าแบ่งอออกเป็น 2 ประเภท นั่นคือกรณีที่หนึ่งตำแหน่ง A ถูกแทนที่ด้วย แพทินัมหรือพาราเดียม มันจะแสดงสมบัติออกเป็นโลหะ และกรณีที่สองตำแหน่ง A ถูกแทนที่ด้วย คอปเปอร์ หรือเงิน มันจะแสดงสมบัติออกเป็นสารกึ่งตัวนำ โครงสร้างที่เป็นสารกึ่งตัวนำ ซึ่งมีค่า Z สูง จึงเป็นโครงสร้างที่มีความเหมาะสมที่สุดที่จะนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.2 สารประกอบ $CuAlO_2$

สารประกอบดีลาฟอสไซต์ มีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_2 เมื่อ A เป็นสารที่มีประจุบวก 1 (Cu , Ag , Pd , Pt) , B เป็นโลหะทรานซิชันประจุบวก 3 (Al , Co , Cr , Ga , In , etc) โดยในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $CuAlO_2$ โดยที่ค่า lattice constant a =b = 2.8567 Å และ ค่า lattice constant c = 16.943 Å



รูปที่ 2.4 โครงสร้างดีลาฟอสไซต์ ของ $CuAlO_2$

ในงานวิจัยของ K. Park [a,*] ,K.Y. Ko [a] ,W.-S. Seo [b] [1]ได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติของ $CuAlO_2$ โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิในการเผาสารตัวอย่าง จากงานวิจัยได้นำสารตัวอย่างไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K ซึ่งที่ 1140 K สารที่นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่า power factor สูงที่สุด นั่นคือ 6.62×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$

ในงานวิจัยของ K. Park [a,*] ,K.Y. Ko [a], H.-C. Kwon [b], S.Nahm [c] ได้ทำการปรับปรุงคุณสมบัติของ $CuAlO_2$ โดยการเจือ Fe เข้าไปแทนที่ Al จากงานวิจัย เมื่อเจือ Fe 10% นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473 K พบว่ามีค่า power factor สูงที่สุด มีค่าเป็น 1.1×10^{-4} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่ 1140 K

2.3 ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของผลงานทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

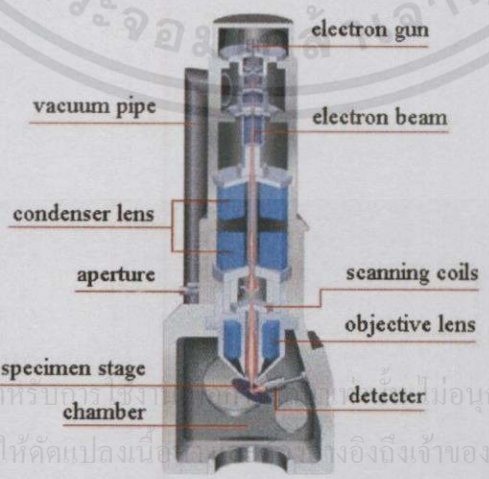
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดที่มีกำลังขยายสูง โดยใช้ลำอิเล็กตรอนที่โฟกัสแล้วแทนแหล่งกำเนิดแสงส่องกราดไปบนผิวหนาของตัวอย่างในการสร้างภาพในแนวระนาบและแนวลึกเครื่องSEM สามารถให้ภาพของวัสดุที่มีกำลังขยายและความละเอียด

สูงโดยมีกำลังขยายอยู่ในช่วง 10 เท่าไปจนถึง 500,000 เท่าโดยมีความละเอียดต่ำกว่า 1 นาโนเมตร เครื่อง SEM ได้ถูกใช้บ่อยครั้งในการสร้างภาพที่แสดงรูปร่างของวัตถุที่มีความละเอียดสูง นอกจากนี้ เครื่อง SEM สามารถถูกใช้ในการบ่งชี้เฟสที่มีพื้นฐานมาจากการวิเคราะห์ทางเคมีเชิงคุณภาพ และ/หรือโครงสร้างผลึก การวัดขนาดโครงสร้างภายในของวัสดุและวัตถุที่มีขนาดเล็กมากซึ่งมีขนาดต่ำกว่า 50 นาโนเมตร ได้อย่างแม่นยำ หรือแสดงการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางเคมีแบบ 3 มิติ เช่น สามารถถูกใช้ในการแยกแยะเฟสในตัวอย่างที่มีหลายเฟสได้อย่างรวดเร็ว หรือ สามารถถูกใช้ในการตรวจสอบหาการจัดเรียงตัวของเส้นใยขนาดไมโครและการเรียงตัวของโครงสร้างผลึกในวัสดุหลายชนิด

รูปที่ 2.5 เครื่องวัด Scanning electron microscope (SEM)

หลักการทำงานของ SEM

ส่วนประกอบและหลักการทำงานของ SEM แสดงดังรูปที่ 2.6 ส่วนบนสุด เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพสุญญากาศ ด้วยความต่างศักย์เร่ง (Accelerating Voltage) ในช่วง 0-30 kV (บางเครื่องสามารถทำได้สูงสุดถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะถูกควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetlc lens) 2 ชุด หรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอพเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่วงเปิด ซึ่งมีขนาดต่างๆกัน ตามลักษณะการใช้งาน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

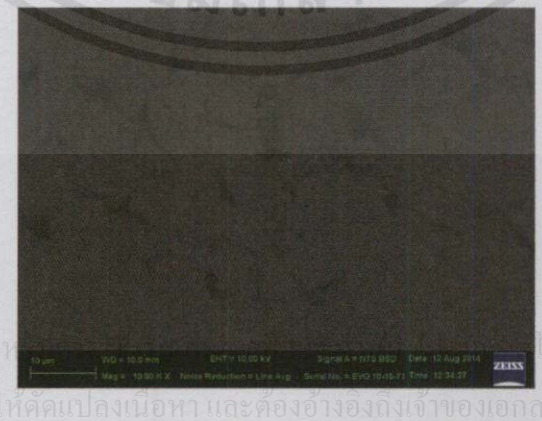
รูปที่ 2.6 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรก ที่เรียกว่า เลนส์คอนเดนเซอร์ (Condenser lens) นับว่าเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากแหล่งกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ชุดสุดท้าย จะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้ไปตกบนผิวของตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยส์ (scan coil) ทำหน้าที่กราดลำอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวของตัวอย่างภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยอิเล็กตรอนนี้ จะเกิดสัญญาณ (Signal) ต่างๆเหล่านั้น แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป ตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้นนั้นได้แก่

- อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electrons , SE) สัญญาณชนิดนี้ จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุด ภาพที่ได้จากสัญญาณชนิดนี้ เรียกว่า ภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image , SEI)

รูปที่ 2.7 แสดงภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image , SEI) ของ $CuAlO_2$

- อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons , BSE) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบทางเคมีบนผิวของตัวอย่าง และแสดงให้เห็นลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

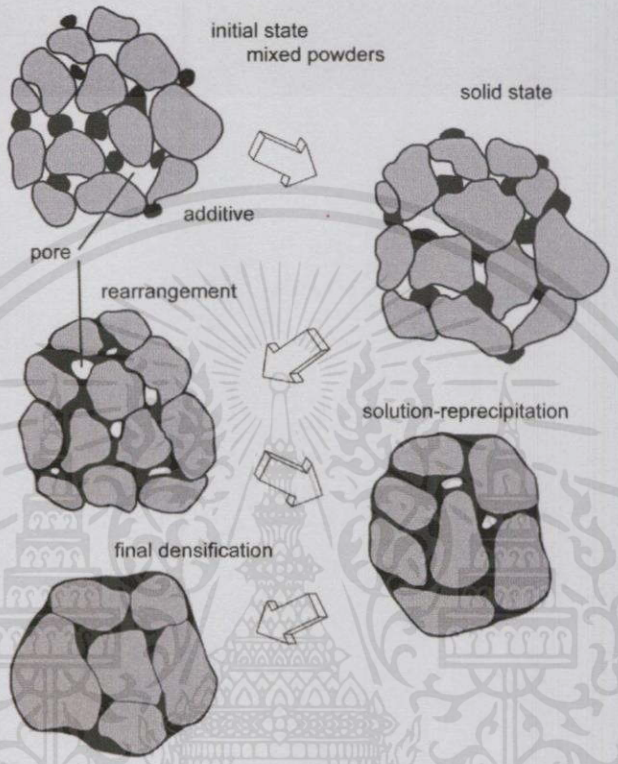


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำ ให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.8 แสดงภาพอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back Scattered Electrons , BSE) ของ $CuAlO_2$

Liquid Phase Sintering (การเผาผนึกแบบมีเฟสของเหลว)[7,8]

ซึ่งเป็นวิธีที่มีการเติมสารเจือเข้าไปในสารอีกชนิดหนึ่งและเมื่อให้ความร้อนถึงจุดที่สารชนิดนั้นเกิดการหลอมเหลว สารที่หลอมเหลวจะดึงให้เกรนของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์เข้ามาใกล้กันทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นมากขึ้น และรูพรุนน้อยลง



รูปที่ 2.9 แสดงการเกิด Liquid Phase Sintering

2.4 ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่องวิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอกซ์แบบ EDS (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometer,EDXRF)

ปกติเครื่องวิเคราะห์ EDS หรือ EDX ชื่อย่อมาจาก Energy Dispersive X-ray Spectrometer มักจะนิยมใช้และติดตั้งบนเครื่อง จุลทรรศน์อิเล็กตรอนไมโครสโคป แบบส่องกราด SEM มากที่สุด เป็นเครื่องมือประเภท Micro Analysis สามารถกำหนดจุดในการวิเคราะห์ได้ 2 แบบ

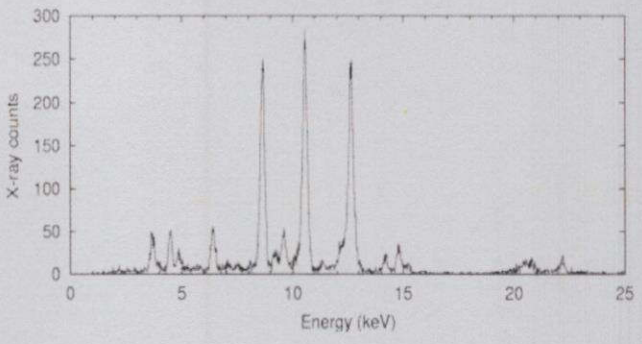
1.Area Analysis วิเคราะห์เป็นพื้นที่ ตารางไมครอนum^2

2.Point Analysis วิเคราะห์เป็นจุด จุดวิเคราะห์เล็กเป็นระดับ ไมครอน เล็กถึงระดับนาโน

หลักการทำงาน

EDXRF เป็นเทคนิควิเคราะห์ธาตุ สามารถวิเคราะห์ได้ตั้งแต่ธาตุโซเดียมจนถึงธาตุยูเรเนียม ทั้งในเชิงภาพและเชิงปริมาณหลักการของเทคนิคนี้ คือ ให้รังสีเอกซ์จากแหล่งกำเนิดเข้าไปชนสารตัวอย่าง รังสีเอกซ์จะทำให้อิเล็กตรอนในวงในสุดของอะตอมของธาตุหลุดออกไป อิเล็กตรอนในวงถัดมาจะเข้ามาแทนที่ และคายพลังงานส่วนเกินออกมาในลักษณะของเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์ ซึ่งจะมีค่าพลังงานเป็นค่าเฉพาะของตัวของธาตุนั้นเป็นพื้นฐานการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ และความเข้มข้นของเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ที่เกิดขึ้นจะเป็นพื้นฐานการวิเคราะห์เชิงปริมาณ

เอกสารนี้ ... ไม่ว่ากรณี ... การค้า



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงการวิเคราะห์เชิงคุณภาพที่ยิงแบบเป็นพื้นที่ Area Analysis

ข้อดีของเครื่อง EDS/EDX

- สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ
- สามารถวิเคราะห์ธาตุได้ตั้งแต่ B โบรอน -U ยูเรเนียม
- สามารถวิเคราะห์ธาตุเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพได้อย่างรวดเร็ว 3-5 นาที
- สามารถวิเคราะห์แบบ Mapping และ Linescan ได้อย่างรวดเร็ว 3-5 นาที
- เครื่องราคาไม่แพงมาก (2.5-5 ล้าน)
- ค่าบำรุงรักษาเครื่องไม่แพง
- End User สามารถ Calibrate ได้เอง และสามารถทำได้ง่าย

ข้อเสียของเครื่อง EDS/EDX

- สเปกตรัมเกิดพีคซ้อน Peak overlap ง่าย
- สเปกตรัมพีคค่อนข้างกว้าง (Resolution 115-133 ev.)
- จะต้องติดตั้งกับเครื่อง SEM, FE-SEM, TEM, EPMA
- สามารถวิเคราะห์ธาตุ ที่มีปริมาณธาตุตั้งแต่ 0.1 % ขึ้นไป

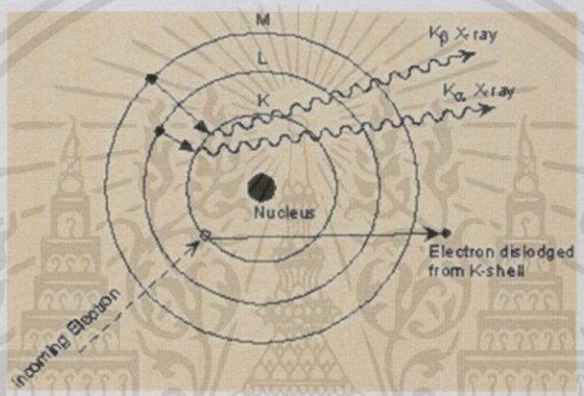
2.5 ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่องXRD (X-ray Diffactometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.11 เครื่อง XRD (X-ray Diffactometer)

แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนท์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง อิเล็กตรอนที่พุ่งเข้าชนจะทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้น เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L- และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้น โดยการคายรังสีเอกซ์ออกมาดังแสดงในรูปที่ 2.12 รังสีเอกซ์ที่คายออกมาจะผ่านออกจากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วย อุปกรณ์ตรวจจับ รังสีเอกซ์ (detector)

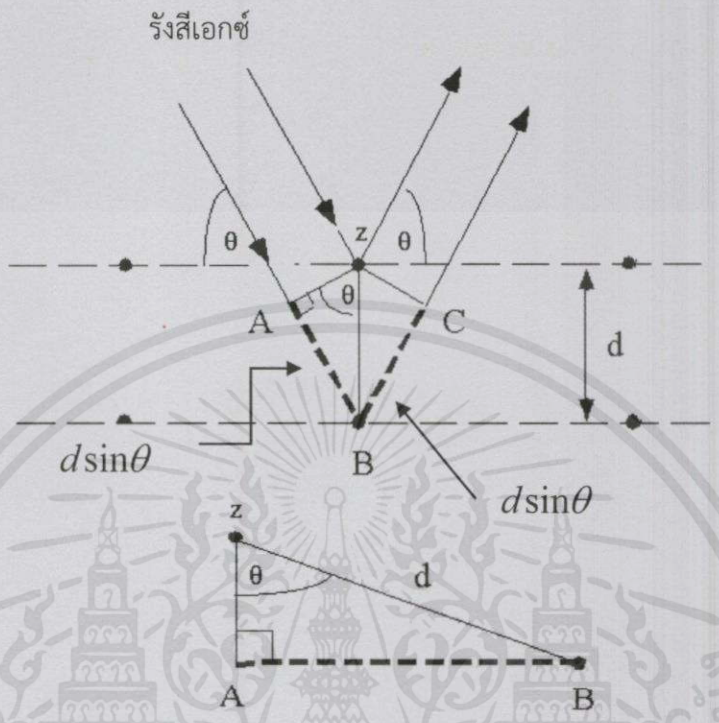


รูปที่ 2.12 การเกิดรังสีเอกซ์

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง , คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์ องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วย ภายในเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ รังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสูญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนท์ (Filament) ที่อยู่ภายในหลอกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวดอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่เส้นลวดฟิลาเมนท์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ θ รังสีเอกซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ(เลี้ยวเบน)ที่มุมสะท้อน θ เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ



รูปที่ 2.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

กฎของแบรกส์ สามารถพิสูจน์ได้อย่างง่ายๆ จากรูปที่ 8 ให้รังสีตกกระทบทั้ง 2 ลำ มีเฟสตรงกัน ทำมุม กับระนาบ รังสีที่หนึ่ง กระทบเข้ากับระนาบบน และสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบ ส่วนรังสีที่สอง กระทบเข้ากับระนาบถัดไป และสะท้อนออกมาทำมุม θ กับระนาบที่สอง โดยรังสีที่สองจะเคลื่อนที่เป็นระยะทางเพิ่มขึ้น AB + BC แทรกสอดกับคลื่นลำที่หนึ่ง ซึ่งคลื่นทั้งสองลำอาจจะแทรกสอดแบบเสริม หักล้าง หรือ แทรกสอดกันแบบไม่ตรงเฟสกันก็ได้ แต่ถ้าจะให้มีการแทรกสอดแบบเสริมกัน ระยะทางที่คลื่นเคลื่อนที่ขึ้นมานั้น จะต้องเท่ากับ จำนวนเต็ม (n) คูณกับความยาวคลื่น ดังสมการต่อไปนี้

$$n\lambda = AB + BC \qquad (2)$$

และรังสีเอกซ์ที่ 1 เฟสเดียวกันกับรังสีเอกซ์ที่ 2 แต่รังสีเอกซ์เส้นที่ 2 จะยาวกว่ารังสีเอกซ์เส้นที่ 1 เป็นระยะทาง AB + BC ดังนั้นผลต่างของรังสีต้องมีค่าเท่ากับ nλ โดยที่ n หมายถึง จำนวนเท่า และ λ หมายถึง ความยาวคลื่น นอกจากนี้จะเห็นว่า ระยะ AB + BC ต่างมีค่าเท่ากับ $d\sin\theta$ ดังนั้น

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (3)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ[illegible]เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (nm)

n แทน ลำดับการสะท้อน

d แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ (pm)

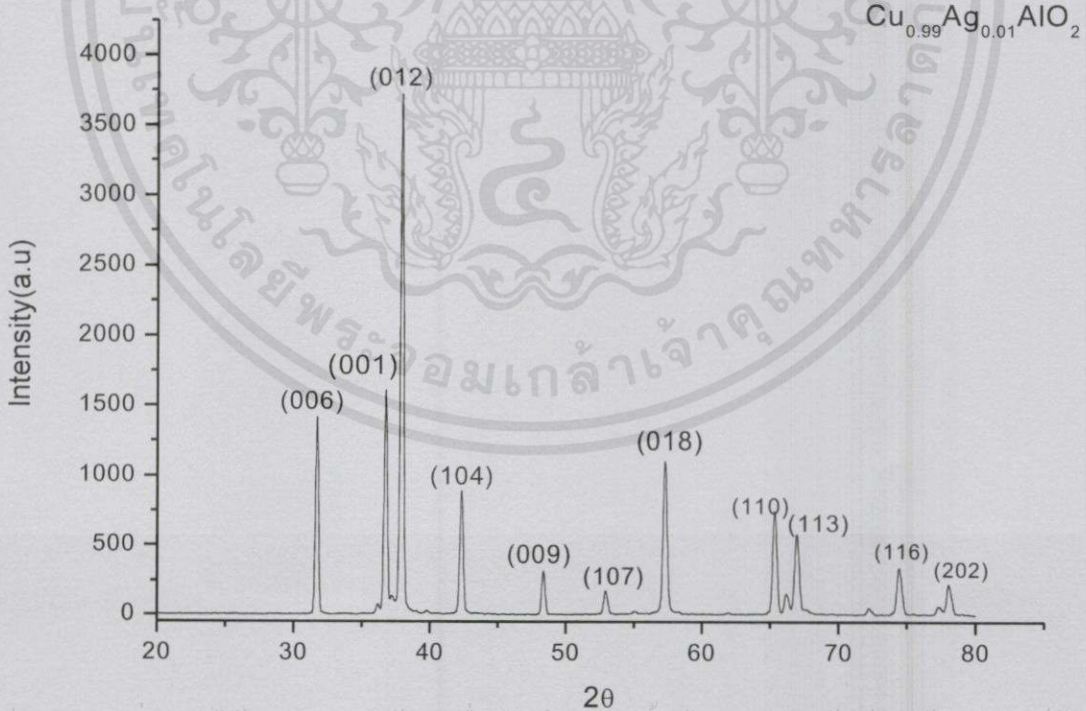
θ แทน มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์และชิ้นงาน (องศา)

ดังนั้น เมื่อประกอบกับทิศทางการส่องรังสีเอกซ์ แล้วตรวจดูการสะท้อนจากแถวต่างๆในระนาบต่างๆทั่วผลึก จะสามารถวิเคราะห์หาลักษณะการเรียงตัวของอะตอมในผลึกได้ นับว่ารังสีเอกซ์มีประโยชน์มากในการหาโครงสร้างของผลึกของสาร

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณ หรือ หาองค์ประกอบตัวอย่าง ที่เป็น Amorphous ได้ เนื่องสารตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เราอาจสามารถให้ XRD คำนวณหา ปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่าง ว่ามีสัดส่วนกี่ % ได้ โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการส่งเพื่อทดสอบ

เครื่อง XRD สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งในรูปแบบของแข็ง หรือตัวอย่างที่เป็น powder ได้ ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบ ส่วนในกรณีตัวอย่างที่เป็นผง จะต้องมีขนาดอนุภาคเล็ก (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง จะอยู่ประมาณ 1-2 กรัม ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อน ต้องมีขนาดกว้างยาว ไม่เกิน 10cm ทั้งนี้ พื้นที่ที่จะทำการทดสอบ จะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10mm เท่านั้น



รูปที่ 2.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร $Cu_{0.99}Ag_{0.01}O_2$ ที่อุณหภูมิ 1190 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เราสามารถนำมาหาความเครียดได้[9]

ความเครียดเกิดจากการขยายของผลึกไม่สมบูรณ์และการมีการบิดเบือนมีความสัมพันธ์คือ $\varepsilon \approx \beta_s / \tan\theta$. ซึ่งเป็นคุณสมบัติของสมการที่ขึ้นอยู่กับมุม θ ที่เลี้ยวเบน . วิธี W-H ของสมการ Scherrer ไม่ขึ้นอยู่กับ $1/\cos\theta$ แต่จะขึ้นอยู่กับ tan θ . ซึ่งจะช่วยให้ความแตกต่างของการสะท้อนมีการขยายขึ้นเมื่อทั้งสองจุลภาค - ผลึกมีขนาดเล็กและ microstrain - เกิดขึ้นร่วมกัน .เป็นวิธีการที่แตกต่างกันซึ่งสันนิษฐานว่าขนาดและความเครียดมีการขยายจะเป็นส่วนของการเพิ่มความกว้างของ Bragg peak. ความต่างของมุม θ นั้นจะขึ้นกับผลกระทบของขนาดและความเครียดในการวิเคราะห์ของ Williamson and Hall. นอกเหนือจากสมการ Scherrer และ $\varepsilon \approx \beta_s / \tan\theta$ ยังมีสมการดังต่อไปนี้: .

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \tag{4}$$

$$\beta_{hkl} = \left(\frac{k\lambda}{D\cos\theta}\right) + (4\varepsilon\tan\theta) \tag{5}$$

จัดเรียงสมการ (2) ;

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \left(\frac{k\lambda}{D}\right) + (4\varepsilon\tan\theta) \tag{6}$$

โดยที่ β_{hkl} = FWHM ของระนาบ hkl λ = ความยาวคลื่น
θ = มุมการเลี้ยวเบน D = Scherrer method
k = ค่าคงที่เท่ากับ 0.94 ε = strain

ค่าความต้านทานความร้อน (k^{-1}) [10] ของสารตัวอย่างมีการนำความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง โดยค่าที่ได้ถูกแก้ไขจะใช้สมการที่ (1) ซึ่งมีลักษณะเป็นเส้นตรงที่เพิ่มขึ้น.ค่า k^{-1} เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิทั้งหมดของสารตัวอย่าง และจะถูกตีความเป็นความในการเคลื่อนที่ของโฟนอล แสดงดังสมการ

$$k = (A + BT)^{-1} \tag{7}$$

เมื่อ A คือ จุดบกพร่องของผลึก

B คือ ความต้านทานเชิงความร้อน เนื่องจากความไม่สมบรูณ์ของผลึก

ซึ่งค่า A หาได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$A = \frac{\pi^2 V\theta}{3hv^2}\Gamma \tag{8}$$

เมื่อ V คือ ปริมาณอะตอมเฉลี่ย

θ คือ อุณหภูมิเดอบาย

v คือ ความเร็วเฉลี่ยของโฟนอล

h คือ ค่าคงที่ของ Planck's

Γ คือ ผลรวมของกระบวนการกระเจิงของโฟนอล ซึ่งประกอบด้วย $\Gamma = \Gamma_m + \Gamma_s + \Gamma_o$

ซึ่ง Γ_s และ Γ_m หาได้จาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\Gamma_m = x(1-x)(\frac{M_I - M_{II}}{xM_I + (1-x)M_{II}})^2 \quad (9)$$

$$\Gamma_s = x(1-x) \bullet \varepsilon(\frac{\delta_I - \delta_{II}}{x\delta_I + (1-x)\delta_{II}})^2 \quad (10)$$

เมื่อ $M_I(M_{II})$ คือ มวลของอะตอม

$\delta_I(\delta_{II})$ คือ รัศมีอะตอม

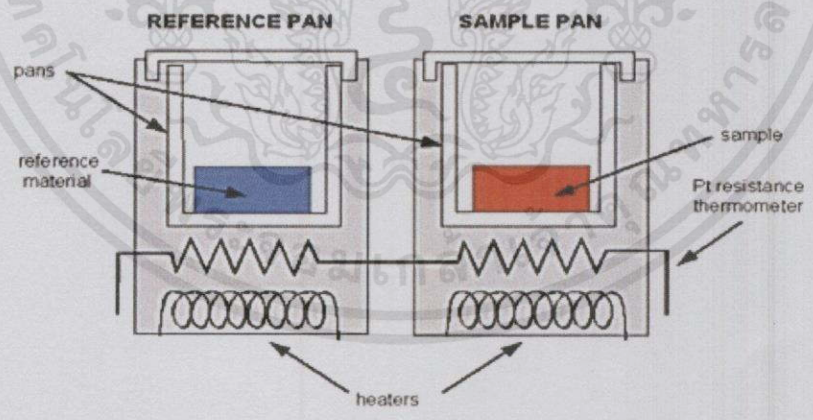
ε คือ ความเครียด

ซึ่งค่า Γ_s จะขึ้นกับความเครียด (ε) ถ้าค่าความเครียด(ε)มาก ค่า A ก็จะมากด้วย แต่ความต้านทานความร้อนจะน้อย

2.6 ทฤษฎีและหลักการของระบบDifferential Scanning Calorimetry (DSC)

Differential scanning colorimeter หรือที่เรียกย่อว่าเครื่อง DSC เป็นแคลอริมิเตอร์ (calorimeter) ซึ่งใช้วิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (thermal transition) ของสารตัวอย่าง ที่ใช้วัดการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิ ในบรรยากาศที่ถูกควบคุม

หลักพื้นฐานของ DSC คือ นำถาดมา 2 ถาด คือถาดที่บรรจุสารตัวอย่าง (sample pan) และถาดอ้างอิง (reference pan) ซึ่งเป็นถาดเปล่าวางอยู่ข้างกันไปวางอยู่บนอุปกรณ์ให้ความร้อน (heater) ชนิดเดียวกัน เมื่อเริ่มการทดลองอุปกรณ์ให้ความร้อน จะเริ่มให้ความร้อนแก่ถาดทั้งสอง โดยเครื่อง DSC จะควบคุมอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้คงที่ (เช่น 10 องศาเซลเซียส ต่อ 1 นาที) โดย จะควบคุมให้ความร้อนถาดทั้งสองที่วางแยกกัน ด้วยอัตราการเพิ่มความร้อนที่เท่ากันตลอดทั้งการทดลอง



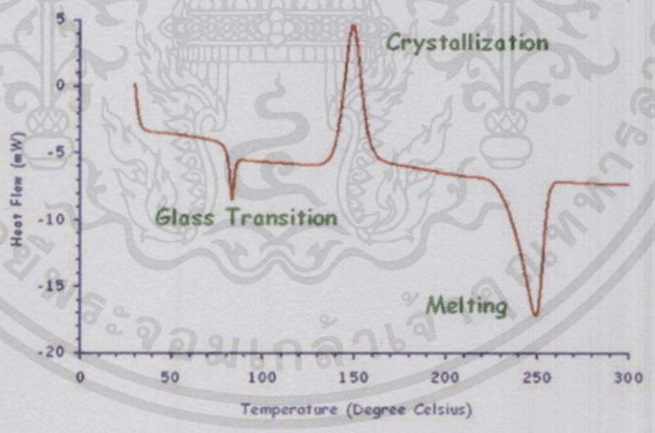
รูปที่ 2.15 หลักการทำงานของ Differential Scanning Calorimeters (DSC)

หลังการให้ความร้อน อุณหภูมิของถาดทั้งสองจะเพิ่มด้วยอัตราที่ไม่เท่ากัน เนื่องจาก sample pan มีตัวอย่างอยู่ข้างใน แต่ reference pan ไม่มี การมีสารตัวอย่างอยู่ข้างในทำให้ sample pan มีสสารในปริมาณที่มากกว่า reference pan นั่นหมายความว่า furnace ต้องให้ความร้อน sample pan มากกว่าที่ให้ reference pan เพื่อที่จะคงอัตราการเพิ่มอุณหภูมิให้เท่ากัน ดังนั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

furnace ที่อยู่ใต้ sample pan จะต้องทำงานหนักกว่า furnace ที่อยู่ใต้ reference pan คือมันต้องให้ความร้อนมากกว่า และการวัดความแตกต่างของปริมาณความร้อนจาก furnace ทั้งสองนี้ คือหน้าที่หลักของเครื่อง DSC และเพื่อให้เห็นภาพได้ง่าย เราจะสร้างกราฟ โดยมีแกน X เป็นค่าของอุณหภูมิ และแกน Y เป็นค่าของความแตกต่างของปริมาณความร้อนของ furnace ทั้งสอง ณ อุณหภูมิใดอุณหภูมิหนึ่ง

DSC เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลาย ตั้งแต่ในอุตสาหกรรมเคมี พลาสติก อิเล็กทรอนิกส์ ยานยนต์ อากาศยาน ไปจนถึงอาหารและยา โดยถูกนำไปประยุกต์ใช้ ทั้งสำหรับการวิเคราะห์คุณภาพผลิตภัณฑ์ และสำหรับงานวิจัย ตัวอย่างของข้อมูลที่สามารถวัดได้จากการใช้เครื่อง DSC เช่น Melting Point (จุดหลอมเหลว) Glass Transition Temperature (Tg, อุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว) Oxidation Stability (ความเสถียรต่อปฏิกิริยาออกซิเดชัน) Reaction Kinetics (จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา) หรือ Purity (ความบริสุทธิ์)ซึ่งพอลิเมอร์แต่ละชนิด จะมีข้อมูลต่าง ๆ เหล่านี้เป็นค่าเฉพาะตัว เช่น Low Density Polyethylene (LDPE) มี Melting Point อยู่ที่ประมาณ 110 องศาเซลเซียส และเกิดการตกผลึก (Crytallization) ที่ประมาณ 293 องศาเซลเซียส ในขณะที่ Polyethylene terephthalate (PET) มี Tg ที่ประมาณ 69 องศาเซลเซียส และมี Melting Point อยู่ที่ประมาณ 256 องศาเซลเซียล และเกิด Crytallization ที่ประมาณ 140 องศาเซลเซียล ภาพด้านล่างแสดงตัวอย่างกราฟ DSC (DSC Thermogram) ของ PET ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่ใช้ในการผลิตขวดน้ำอัดลม (เรียกกันว่าขวดเพต) ซึ่งเห็นได้ชัดเจนว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนถึง 3 ลักษณะ โดยที่ Glass Transition และ Melting เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดพลังงาน (Endothermic) ในขณะที่ Crystallization เป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายพลังงาน (Exothermic)

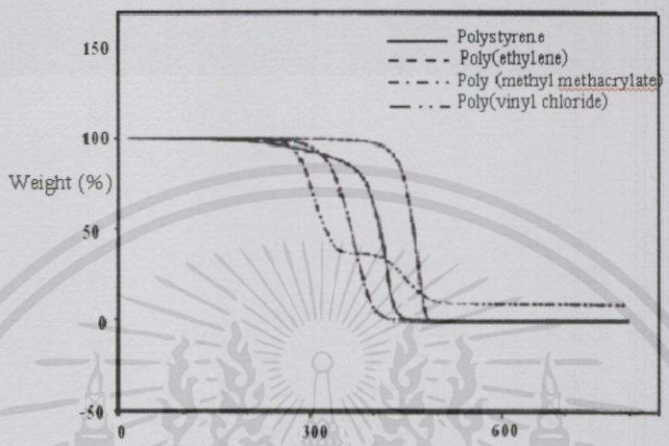


รูปที่ 2.16 เทอร์โมแกรมที่ได้จากวิเคราะห์ด้วย DSC

2.7 ทฤษฎีและหลักการของระบบ Thermogravimetric Analysis (TGA)

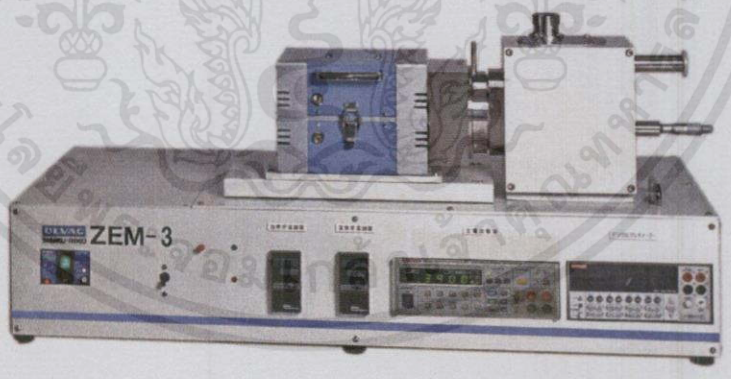
TGA เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง

ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.17 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหยหรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปในพอลิเมอร์อีกด้วย



รูปที่ 2.17 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA

2.8 ทฤษฎีและหลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient/Electric Resistamce Measuring System)



รูปที่ 2.18 เครื่อง ZEM-3

คุณสมบัติของเครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient/Electric Resistamce Measuring System) สามารถใช้สำหรับการวัดทั้งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกันทั้งสองค่า และเป็นเครื่องช่วยวัดระยะของปริซึมและทรงกระบอกของตัวอย่างได้ทั้ง 6 – 12 มิลลิเมตร สารตัวอย่างถูกยึดติดกับกลไกที่มีความสมดุลเป็นเอกลักษณ์ทำให้ทำการวัดซ้ำๆได้และยังสามารถพล็อตกราฟระหว่างกระแสกับแรงดัน เพื่อนำไปสู่การตรวจสอบว่าอยู่ใกล้กับชุดตัวอย่างหรือไม่ โดยที่ระบบการตรวจสอบโดยอัตโนมัติถูกยึดติดหัววัดตัวอย่างทั้งสองโดยใช้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ดีที่สุด เพื่อ

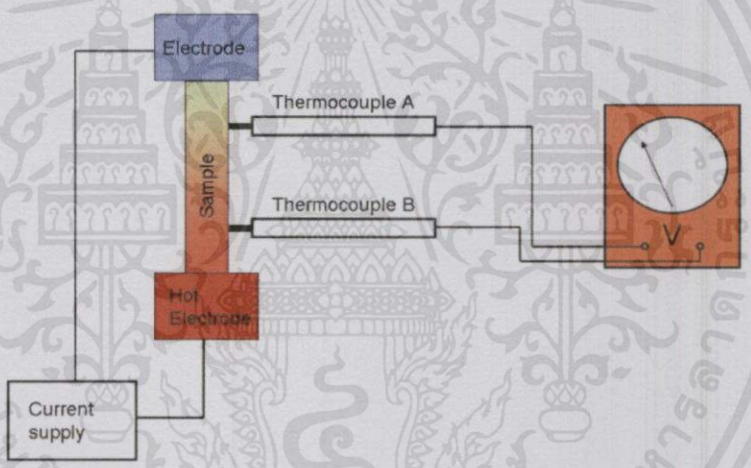
เอกสารนี้ ... ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น ... การค้า

ตรวจสอบความต้านทานของตัวอย่างโดยไม่มีผลต่อการถ่ายเทความร้อนและในการวัดจะถูกควบคุมโดยคอมพิวเตอร์ เพื่อวัดโดยอัตโนมัติของความแตกต่างของอุณหภูมิที่กำหนดขึ้นและการกำจัดของแรงเคลื่อนที่ไฟฟ้า ข้อมูลที่วัดได้จะถูกบันทึกในรูปแบบข้อความ

โดยหลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 คือ นำปริซึมหรือทรงกระบอกตัวอย่างมาวางอยู่ในตำแหน่งแนวตั้งระหว่างบล็อก ด้านบนและด้านล่างของเตาเผาความร้อนในขณะที่ทรงกระบอกตัวอย่างถูกทำให้ร้อนด้วยเครื่อง heating furnace แต่ด้านล่างจะมี Lower block จะให้อุณหภูมิต่ำกว่าด้านบนเพื่อให้เกิดผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายในทรงกระบอกตัวอย่าง

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค วัดโดยใช้ Thermocouples เพื่อวัดอุณหภูมิด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานเป็น T_1 และ T_2 แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่างตามด้วยการวัดแรงดัน – ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเรื่องเตาเผาความร้อน

การหาค่าความต้านทานไฟฟ้า หาโดยวิธีการวัดแบบ dc fourterminal ซึ่งจะแสดงที่ค่า I จะถูกนำมาใช้กับการวัดและตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าที่ลดลงในสายวัดเดียวกันโดยค่าความต้านทานไฟฟ้าจะเกิดจากผลต่างของแรงดันไฟฟ้าที่ลดลงของสายวัดทั้งสองจุด โดยแสดงหลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 ได้จากรูปที่ 2.19



รูปที่ 2.19 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3

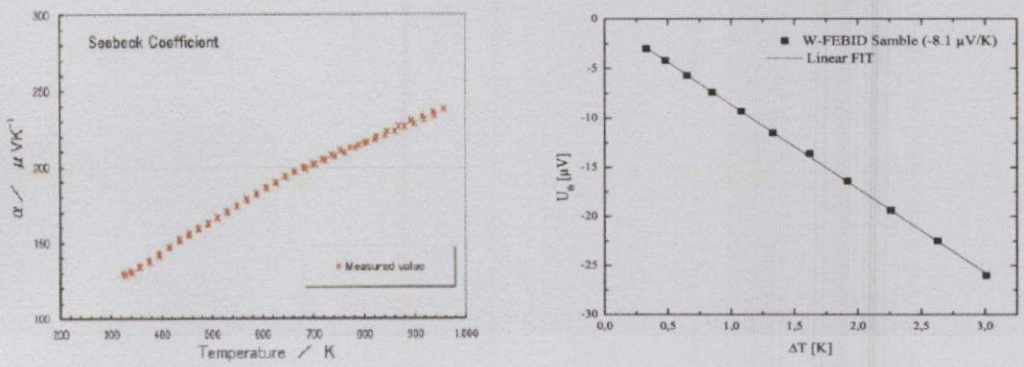
สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ ดังสมการ

$$\alpha = \frac{\Delta V}{Temp.B - temp.A} \tag{11}$$

ยังสามารถหาอุณหภูมิที่ทำการวัดได้จากสมการ

$$\text{อุณหภูมิที่ทำการวัด} = \frac{Temp.B + temp.A}{2} \tag{12}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ก) (ข)

รูปที่ 2.20 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์กับอุณหภูมิที่ทำการวัด
(ก) ชิ้นงานตัวอย่างชนิด p-type (ข) ชิ้นงานตัวอย่างชนิด n-type

และสามารถหาค่าความต้านทาน จากสมการ

$$V = IR \tag{13}$$

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \tag{14}$$

ดังนั้น ความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่าง

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \tag{15}$$

ดังนั้นสามารถหาค่าสภาพต้านทานได้จาก

$$r = \frac{R \times L_{probe}}{A_{sample}} \tag{16}$$

r คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

R คือ ความต่างศักย์

A_{sample} คือ พื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่าง

L_{probe} คือความยาวของชิ้นงาน

ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าหาได้จากสมการ $\sigma = \frac{1}{r}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

ในงานวิจัยนี้ต้องการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ $CuAlO_2$ โดยเจือ Ag_2O เข้าไป 0% , 2% , 4% และ 6% มีสารตั้งต้นคือ Cu_2O , Al_2O_3 , Ag_2O

3.1.1 สารตั้งต้น คือ

รูปที่ 3.1 ผง Cu_2O

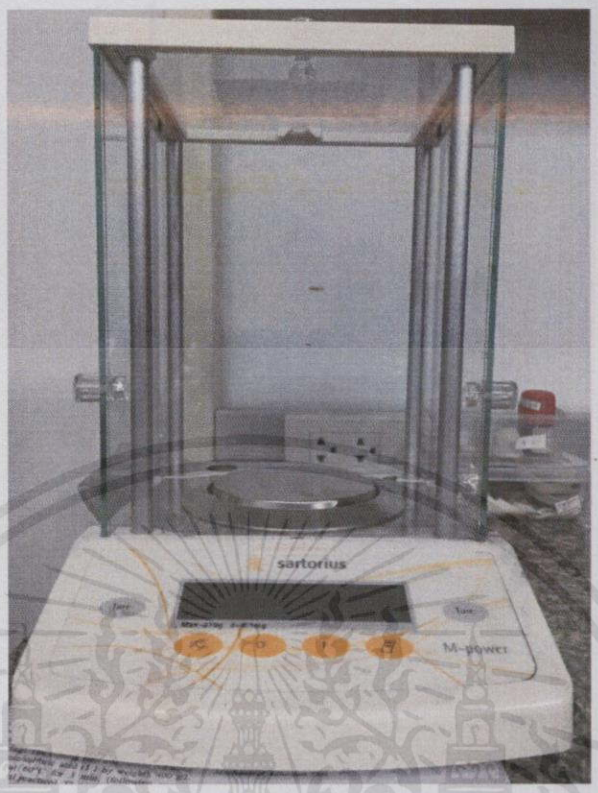
รูปที่ 3.2 ผง Al_2O_3

รูปที่ 3.3 ผง Ag_2O

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

รูปที่ 3.4 อุปกรณ์ต่างๆที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series

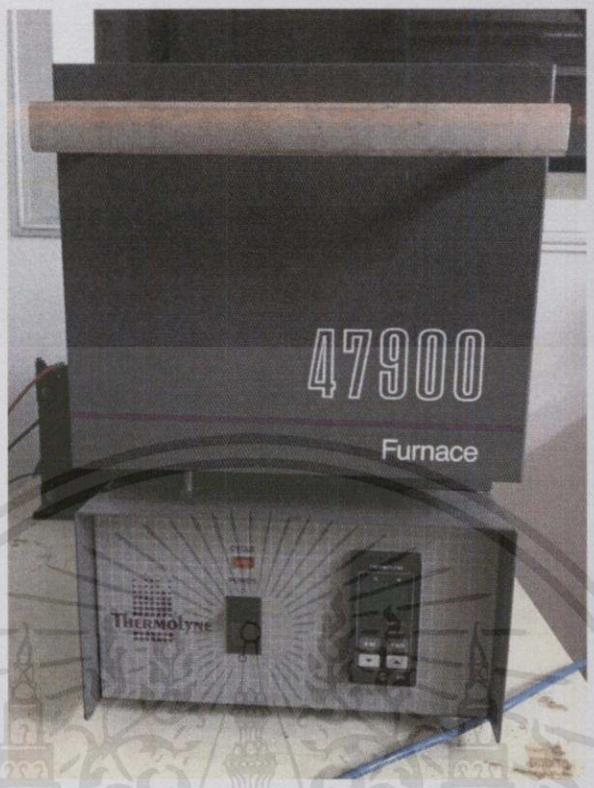
รูปที่ 3.6 mortar (ครกที่ใช้บด)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.7 อุปกรณ์อัดเม็ด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.8 อุปกรณ์อัดแท่ง



รูปที่ 3.9 เตาเผายี่ห้อ Thermolyne มีขนาดกว้าง 13 ซม. ยาว 17 ซม. และสูง 10 ซม.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.10 เครื่องอัดไฮโดรลิก

3.2 วิธีการทดลอง

1) ผสมผง Cu_2O , Al_2O_3 , Ag_2O ให้อยู่ในรูป $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag_2O โดยที่ x = 0, 2, 4, 6 โดยการคำนวณมวลโมเลกุล

2) นำผงของสารทั้งหมดมารวมกันโดยใช้ mortar นาน 2 ชั่วโมง แบ่งสารออกเป็น 2 ส่วน

3) ส่วนที่หนึ่งนำผงของสารตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) ส่วนที่สองนำผงสารตัวอย่างอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดความกว้าง 10 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 4 มิลลิเมตร

4) นำสารตัวอย่างที่อัดแล้วเผาที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอากาศ

5) นำชิ้นงานไปบดอีกรอบโดยใช้ mortar นาน 2 ชั่วโมง

6) แบ่งเป็นสองส่วน ส่วนหนึ่งนำไปอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมและส่วนหนึ่งนำไปอัดเป็นรูปวงกลม

7) นำชิ้นงานที่เป็นวงกลมไปวัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยใช้เทคนิค XRD , SEM และ EDS

8) นำชิ้นงานที่เป็นแท่งสี่เหลี่ยมไปวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำไฟฟ้า

9) เริ่มการทดลองใหม่ตั้งแต่ข้อ 1 โดยเปลี่ยนอัตราส่วนเป็น $CuAlO_2$+ (2% mass)Ag_2O ,$CuAlO_2$+ (4% mass)Ag_2O และ $CuAlO_2$+ (6% mass)Ag_2O

<u>หมายเหตุ</u> ชิ้นงาน 0% คือ $CuAlO_2$ ทำตามวิธีการทดลองโดยไม่ต้องเจือสาร Ag_2O

การคำนวณมวลโมเลกุล

สารตั้งต้น Cu_2O , Al_2O_3 , Ag_2O ให้ได้อัตราส่วนในแต่ละเปอร์เซ็นที่ต้องการ ได้ดังสมการนี้

- **0% = $CuAlO_2$**

$$Cu_2O + Al_2O_3 \longrightarrow CuAlO_2$$
$$Cu_2O + Al_2O_3 \longrightarrow 2CuAlO_2$$

กำหนดมวลอะตอมของ Cu = 63.549 , O = 15.999 , Al = 26.981

มวลโมเลกุลของ Cu_2O = (2 x 63.549) + 15.999 = 143.097 = 1.000 g

มวลโมเลกุลของ Al_2O_3 = (2 x 26.981) + (3 x 15.999) = 53.962+47.982 = 101.944 = 0.7125 g

- **2% =** $CuAlO_2$+ (2% mass)Ag_2O

$$Cu_2O + Ag_2O + Al_2O_3 \longrightarrow Cu_{0.98}Ag_{0.02}AlO_2$$
$$0.98CuO + 0.02Ag_2O + Al_2O_3 \longrightarrow 2Cu_{0.98}Ag_{0.02}AlO_2$$

กำหนดมวลอะตอมของ Cu = 63.549 , O = 15.999 , Al = 26.981 , Ag = 107.868

มวลโมเลกุลของ $0.98Cu_2O$ = 0.98[(2 x 63.549)+15.999] = 140.235 = 1.000 g

มวลโมเลกุลของ $0.02Ag_2O$ = 0.02[(2 x 107.868)+15.999] = 4.6347 = 0.0330 g

มวลโมเลกุลของ Al_2O_3 = (2 x 26.981) + (3 x 15.999) = 53.962+47.982 = 101.944 = 0.7270 g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- **4%** = $CuAlO_2$+ (4% mass)Ag_2O

$$Cu_2O + Ag_2O + Al_2O_3 \longrightarrow Cu_{0.96}Ag_{0.04}AlO_2$$

$$0.96Cu_2O + 0.04Ag_2O + Al_2O_3 \longrightarrow 2Cu_{0.96}Ag_{0.04}AlO_2$$

กำหนดมวลอะตอมของ Cu = 63.549 , O = 15.999 , Al = 26.981 , Ag = 107.868

มวลโมเลกุลของ $0.96Cu_2O$ = 0.96[(2 x 63.549)+15.999] = 137.3731 = 1.000 g

มวลโมเลกุลของ $0.04Ag_2O$ = 0.04[(2 x 107.868)+15.999] = 9.2694 = 0.0674 g

มวลโมเลกุลของ Al_2O_3 = (2 x 26.981) + (3 x 15.999) = 53.962+47.982 = 101.944 = 0.7422 g

- **6%** = $CuAlO_2$+ (6% mass)Ag_2O

$$Cu_2O + Ag_2O + Al_2O_3 \longrightarrow Cu_{0.94}Ag_{0.06}AlO_2$$

$$0.94Cu_2O + 0.06Ag_2O + Al_2O_3 \longrightarrow 2Cu_{0.94}Ag_{0.06}AlO_2$$

กำหนดมวลอะตอมของ Cu = 63.549 , O = 15.999 , Al = 26.981 , Ag = 107.868

มวลโมเลกุลของ $0.94Cu_2O$ = 0.96[(2 x 63.549)+15.999] = 134.5111 = 1.000 g

มวลโมเลกุลของ $0.06Ag_2O$ = 0.04[(2 x 107.868)+15.999] = 13.9041 = 0.1033 g

มวลโมเลกุลของ Al_2O_3 = (2 x 26.981) + (3 x 15.999) = 53.962+47.982 = 101.944 = 0.7579 g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลในการปรับปรุงคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $CuAlO_2$ โดยเจือ Ag_2O เข้าไป 2% , 4% และ 6% โดยมวล ซึ่งการวิเคราะห์แบ่งเป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน(DSC) , การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์(XRD) , การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM , สภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้อง ถึง 873 K โดยใช้เครื่อง ZEM – 3

4.1 ลักษณะชิ้นงานที่เตรียมไว้

ในโครงงานนี้ชิ้นงานที่เตรียมได้จะมีลักษณะเป็นรูปแบบแท่งและรูปแบบเม็ด

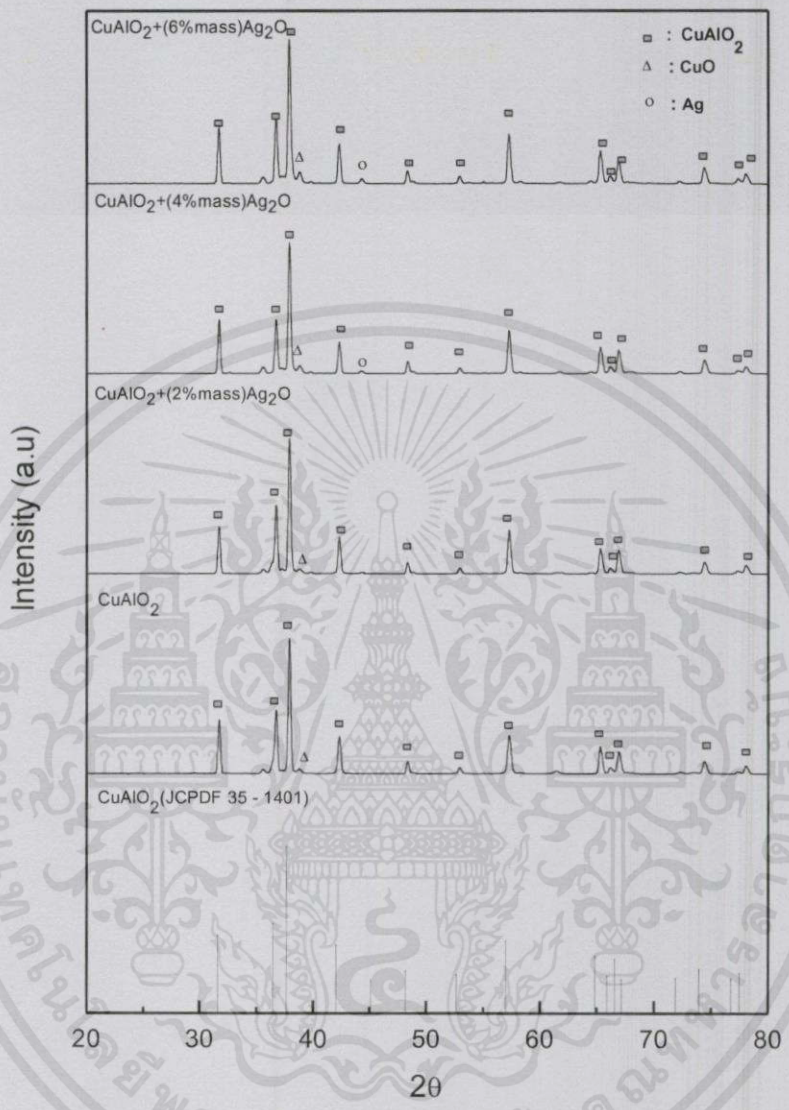
(a) (b)

รูปที่ 4.1 (a) รูปแบบแท่งและ (b) รูปแบบเม็ด

ขั้นตอนการวิเคราะห์ผลนั้นรูป (a) รูปแบบแท่งใช้ในการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน(DSC) ,สภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยใช้เครื่อง ZEM – 3 และรูป (b) รูปแบบเม็ด ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์(XRD) และ การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

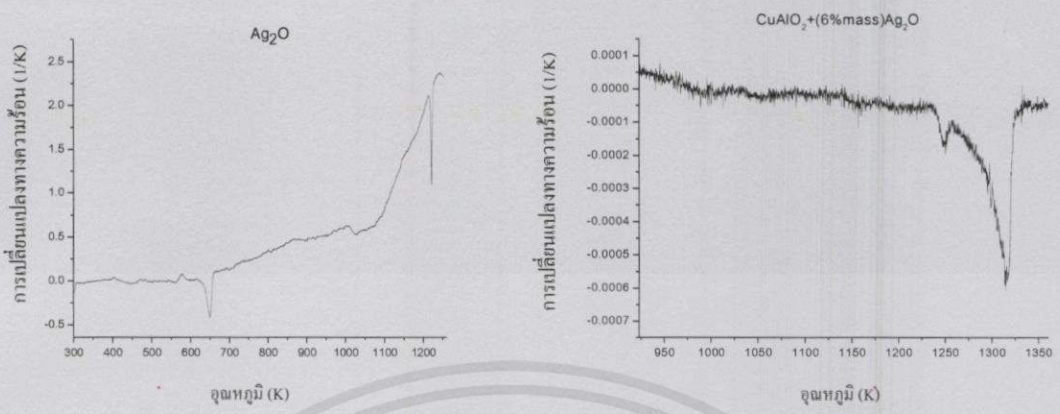


รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ (a) $CuAlO_2$, (b) $CuAlO_2$+ (2%mass)Ag_2O, (c) $CuAlO_2$+ (4%mass)Ag_2O, และ$CuAlO_2$+ (6%mass)Ag_2O

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบ $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งวัดที่มุม 2θ ตั้งแต่ 20-80 องศา เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDF 35–1401) พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างหลักเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซต์ ($CuAlO_2$) ที่ทุก ๆอัตราส่วนการเจือด้วย Ag_2O จะเกิดโครงสร้างของ CuO และที่อัตราส่วนการเจือ x = 4 และ6 จะเกิดโครงสร้างของ Ag

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (DSC)



(a) (b)

รูปที่ 4.3 กราฟ DSC ของสารประกอบ (a) Ag_2O, (b) $CuAlO_2$+ (6%mass)Ag_2O

รูปที่ 4.3 แสดงกราฟผลการวิเคราะห์ DSC ในบรรยากาศของสารประกอบ Ag_2O และ $CuAlO_2$ + (6%mass)Ag_2O โดยกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ 5°C/นาที รูป(a) แสดงกราฟของสารประกอบ Ag_2O พบว่า เกิดปฏิกิริยาคายความร้อน ในช่วงอุณหภูมิ 623 - 663 K จากงานวิจัยของ R. Roy และคณะ [11] ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยา ดังสมการ

$$2Ag_2O \longrightarrow 4Ag + O_2$$

และในช่วง อุณหภูมิ 1203 – 1233 K จะเกิดปฏิกิริยา exothermic อีกหนึ่งครั้ง ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว [12]

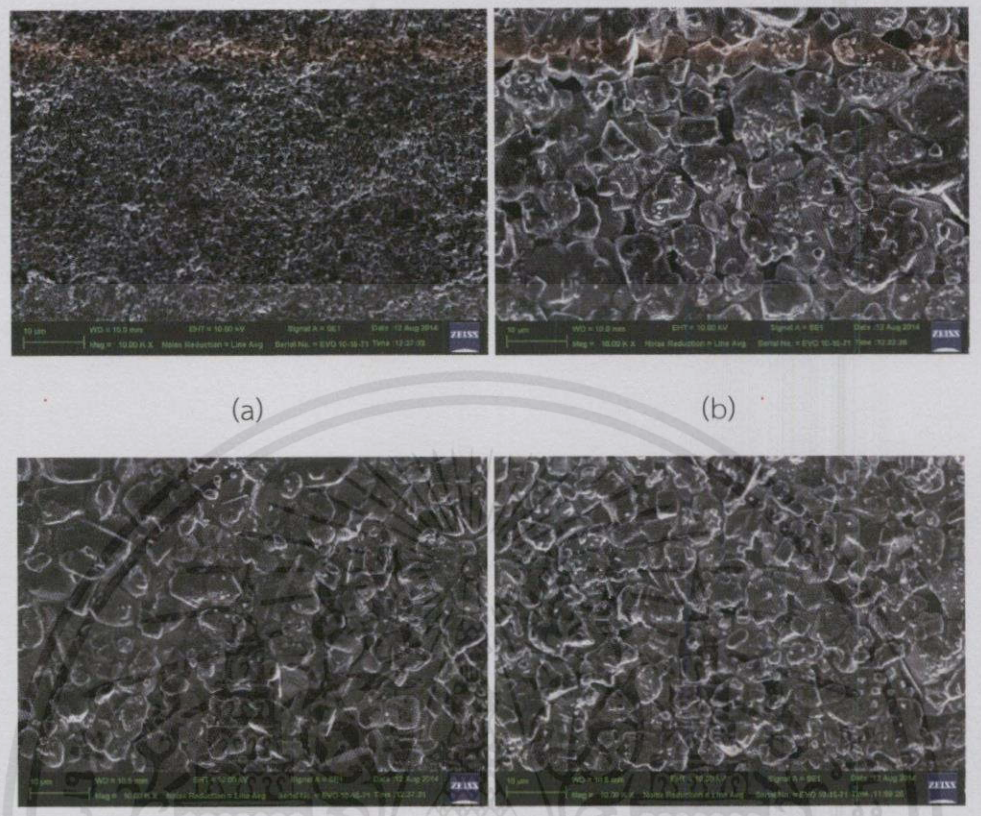
รูป(b) แสดงกราฟของสารประกอบ $CuAlO_2$+ (6%mass)Ag_2O พบว่า เกิดปฏิกิริยา exothermic ในช่วงอุณหภูมิ 1223-1263 K ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว [12] และจะเกิดปฏิกิริยา exothermic อีกครั้งหนึ่งที่ช่วงอุณหภูมิ 1273-1353 K เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ K.Park และคณะ [13] จะเกิดปฏิกิริยาของแข็งดังสมการ

$$Cu_2O + Al_2O_3 \longrightarrow 2CuAlO_2 + 1/2O_2$$

จากการวิเคราะห์กราฟ DSC ของสารประกอบ Ag_2O และ$CuAlO_2$+ (6%mass)Ag_2O พบว่า การเติม Ag_2O เข้าไปใน $CuAlO_2$ จะเกิดการหลอมเหลวของ Ag ที่ช่วงอุณหภูมิ 1203 – 1233 K [12] และในช่วงอุณหภูมิ 1273-1353 K จะเกิดปฏิกิริยาของแข็งของสารประกอบ $CuAlO_2$ [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM



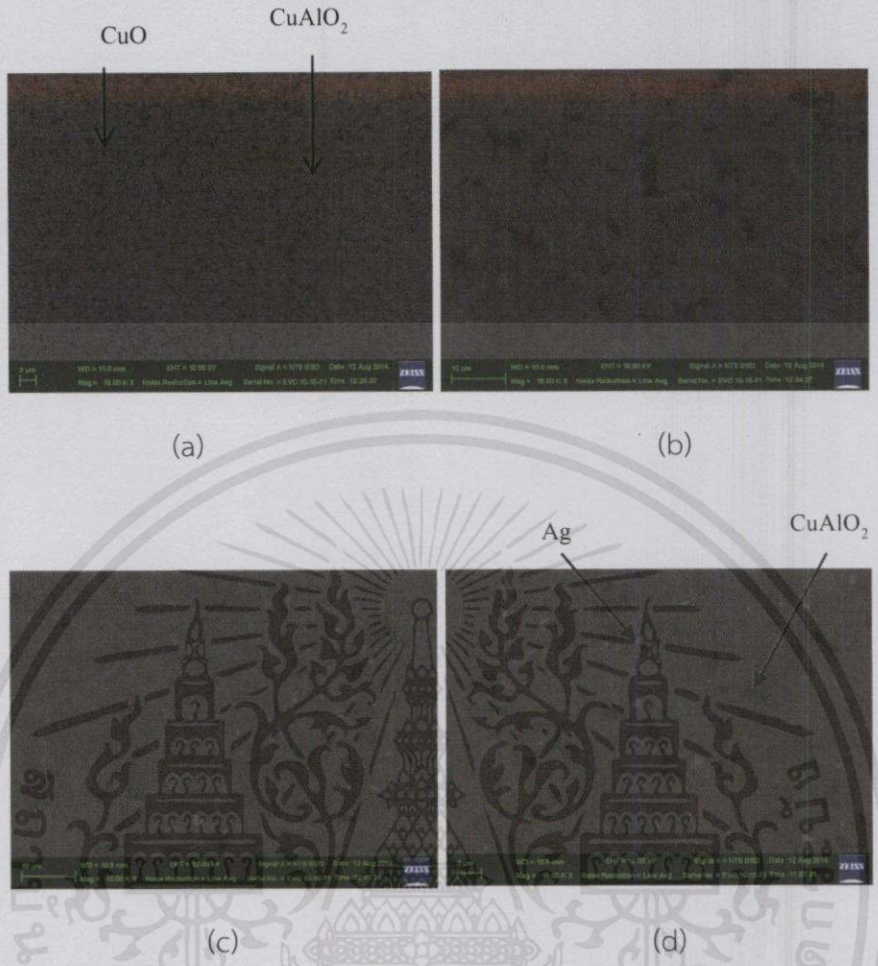
(a) (b)

(c) (d)

รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของสารประกอบ (a) $CuAlO_2$, (b) $CuAlO_2$+ (2%mass)Ag_2O, (c) $CuAlO_2$+ (4%mass)Ag_2O, และ (d) $CuAlO_2$+ (6%mass)Ag_2O

รูปที่ 4.4 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่าง $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6 เผาที่อุณหภูมิ 1373 K จากรูปที่ 31a พบว่าสารประกอบ $CuAlO_2$มีขนาดเกรนประมาณ 1-2 μm และเมื่อเติมสารเจือ Ag_2O ในอัตราส่วน x = 2, 4, 6 ทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องมาจากการเติม Ag_2O จะทำให้เกิดปฏิกิริยา $2Ag_2O \longrightarrow 4Ag + O_2$ [11] ที่อุณหภูมิ 623-663 K เมื่อให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 1234 K Ag จะเกิดการหลอมเหลว ซึ่งของเหลวนี้จะดึงให้เกรนของชิ้นงานใกล้กันทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง และเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นมากขึ้น ผลการวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่างโดยหลักการของอาร์คิมีดีส โดยที่สารตัวอย่าง $CuAlO_2$ มีความหนาแน่นน้อยที่สุด คือ 0.98 และสารตัวอย่างที่เจือ Ag_2O ในอัตราส่วน x = 2, 4, 6 มีความหนาแน่น 4.44, 4.41 และ0.58 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



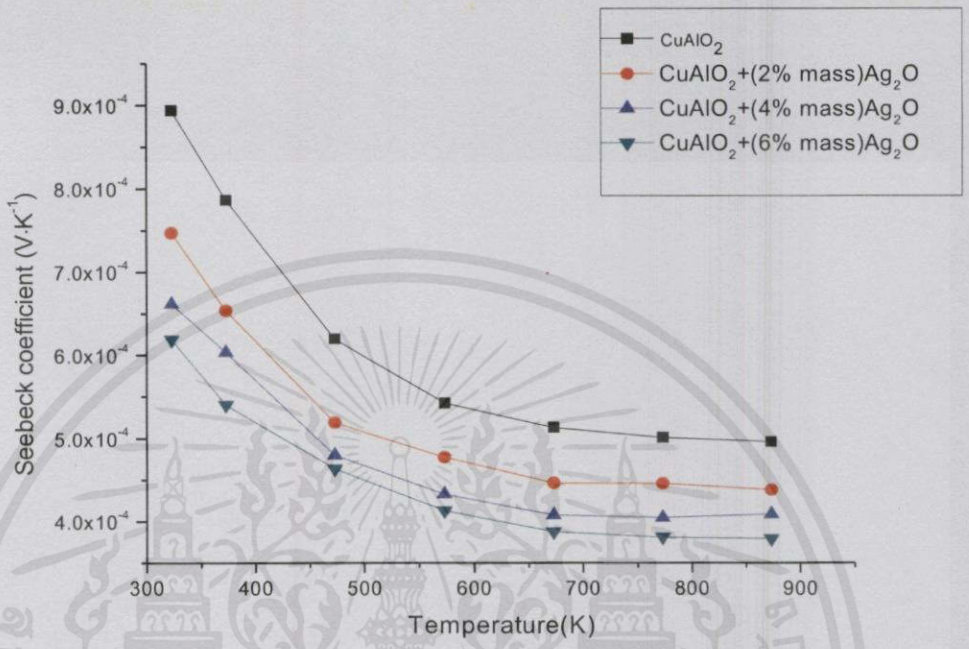
รูปที่ 4.5 ภาพ SEM ในโหมด Back scattered electron ของสารประกอบ (a) $CuAlO_2$, (b) $CuAlO_2$+ (2%mass)Ag_2O, (c) $CuAlO_2$+ (4%mass)Ag_2O และ (d) $CuAlO_2$+ (6%mass)Ag_2O

รูปที่ 4.5 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่างในโหมด Back scattered electron จากการวิเคราะห์ด้วย EDS ในรูป (a) บริเวณที่เป็นสีขาวจะตรงกับโครงสร้างที่เป็น CuO ส่วนบริเวณที่เป็นสีดำจะตรงกับโครงสร้าง $CuAlO_2$ ในรูปที่ (b) , (c) และ (d) บริเวณที่เป็นสีขาวจะตรงกับโครงสร้าง Ag และบริเวณที่เป็นสีดำจะตรงกับโครงสร้าง $CuAlO_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 ผลการวัดเครื่อง ZEM – 3

- ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่วัดได้จากเครื่อง ZEM – 3



รูปที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $CuAlO_2$+ (x% mass) Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6

จากรูปที่ 4.6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6 ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300-873 K พบว่าทุกปริมาณการเจือ และทุกช่วงอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคแสดงค่าเป็นบวก ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิด p โดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นโฮลและที่ปริมาณการเจือ x = 2, 4, 6 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าน้อยกว่าสารประกอบ $CuAlO_2$ ขณะที่ยังไม่เจือ Ag_2O และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการ

$$s(T) = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e}\left[\frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E}\right]_{E=Ef} \qquad (17)$$

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

n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

c_e คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ

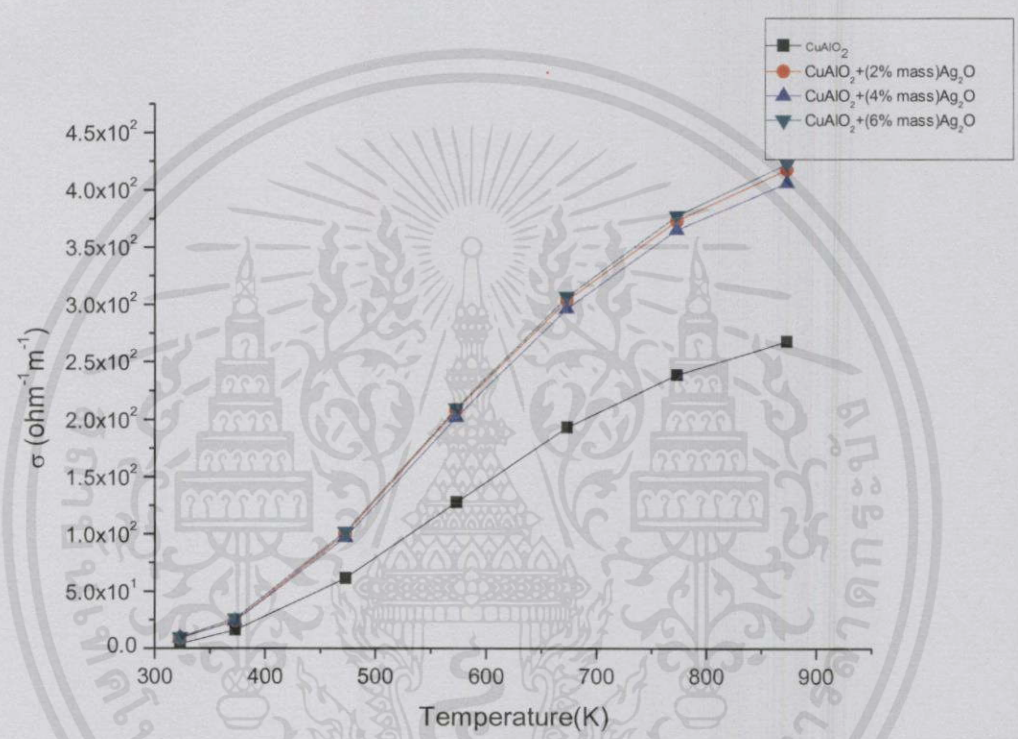
k_B คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์

N(E) คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการ(17) เทอมที่ 1 แสดงให้เห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ คือ เมื่อความหนาแน่นของพาหะมากขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และเทอมที่ 2 แสดงให้เห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมากขึ้น ซึ่งตรงข้ามกับกราฟในรูปที่ 4.6 ในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าค่าความหนาแน่นของพาหะมีผลโดดเด่นกว่าค่าของอุณหภูมิ ทำให้เมื่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลง ค่าความหนาแน่นของพาหะจึงมากขึ้น

- ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่วัดได้จากเครื่อง ZEM – 3



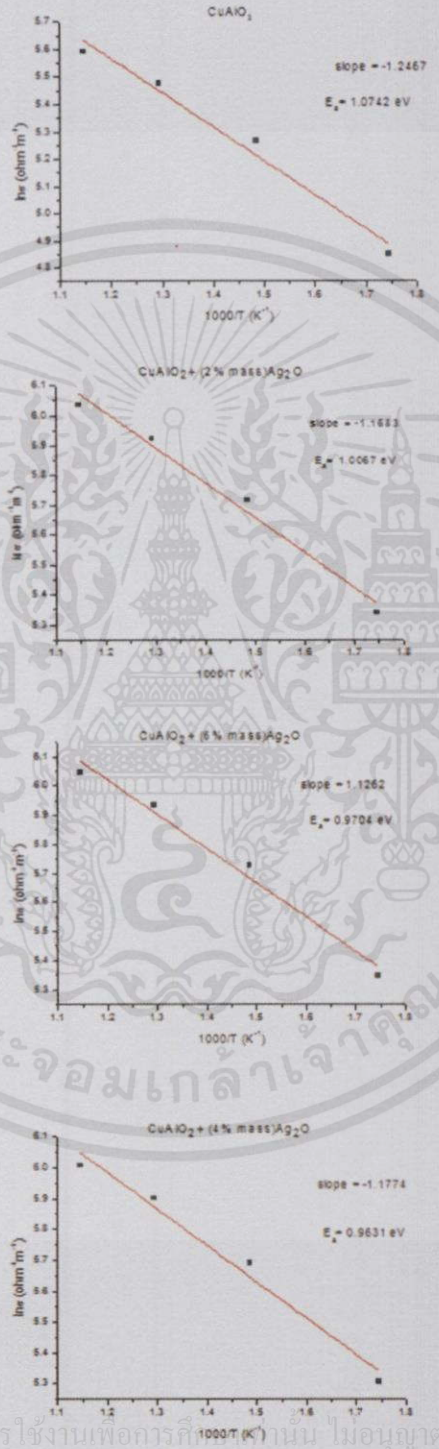
รูปที่ 4.7 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6

จากรูปที่ 4.7 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 300-873 K ของชิ้นงานทั้งหมด พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงลักษณะของสารกึ่งตัวนำ สภาพการนำไฟฟ้าของชิ้นงานเมื่อเติมสารเจือชนิด Ag_2O เข้าไปในสารประกอบ $CuAlO_2$ ที่ปริมาณ x = 2, 4, 6 มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงกว่าขณะยังไม่เจือในทุกช่วงของอุณหภูมิ และมากกว่าขณะยังไม่เจืออาจจะเป็นผลมาจากการเกิดโครงสร้างของ Ag ดังที่แสดงในรูปที่ 30a จากค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ได้จากรูปที่ 4.7 สามารถนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้า (E_σ) ได้จากสมการความสัมพันธ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (18)$$

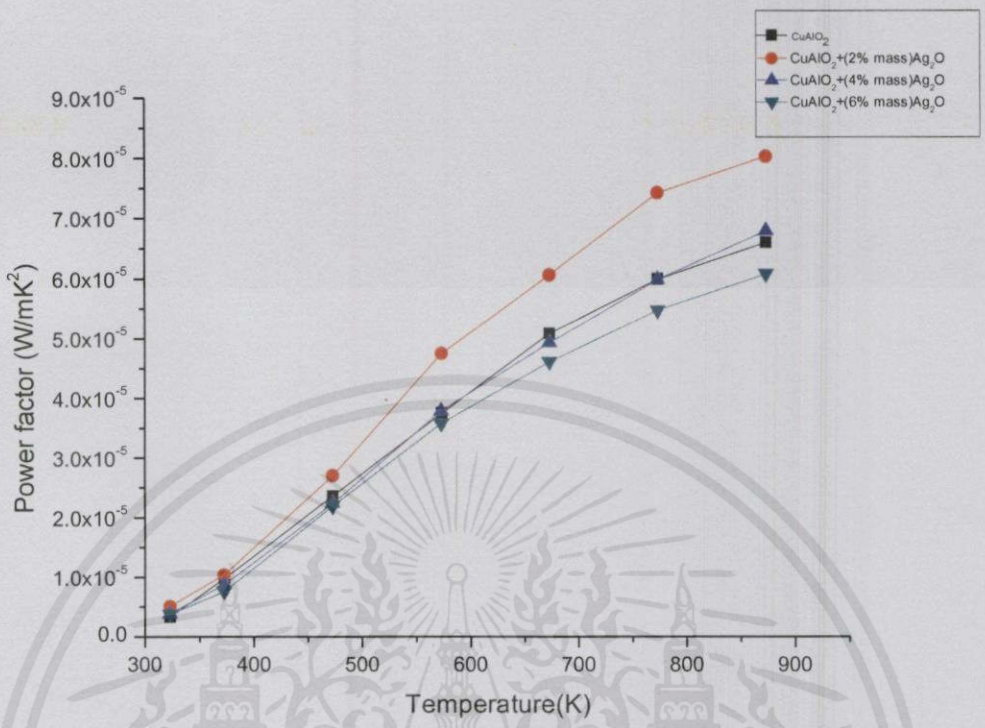
จากกราฟ lnσ กับ 1000/T ดังแสดงในรูปที่ 4.8 พบว่า พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6 คือ 1.0742, 1.0067, 0.9631 และ 0.9704 eV ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือ Ag_2O ที่ปริมาณ 2, 4 และ6 จะเกิดพาหะได้ต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อยกว่าสารที่ยังไม่เจือ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง lnσ (ohm^{-1}m^{-1}) กับ 1000/T (K^{-1}) ของสารตัวอย่าง $CuAlO_2$ + (x% mass)Ag_2O ; x = 0, 2, 4, 6

4.6 ค่า Power factor ของชิ้นงาน



รูปที่ 4.9 ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ $CuAlO_2$+ (x% mass)Ag2O ; x = 0, 2, 4, 6

ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) คำนวณได้จาก ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และค่าสภาพนำไฟฟ้า (σ) จากรูปที่ 4.9 จะพบว่า ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของทุกปริมาณการเจือจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปริมาณการเจือ Ag_2O ที่ x = 2 พบว่ามีค่าเพาเวอร์มากที่สุด คือ 8.03×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ซึ่งมากกว่าสารตัวอย่างขณะยังไม่เจือ Ag_2O คือ 6.59×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบค่า สภาพนำไฟฟ้า และเพาเวอร์แฟคเตอร์ของ $CuAlO_2$ ที่อุณหภูมิ 873 K ของงานวิจัยนี้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัย	เผาที่อุณหภูมิ (K)	สภาพนำไฟฟ้า(σ) ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)	เพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) ($Wm^{-1}K^{-2}$)
K.Park และคณะ (September2006)[1]	1473	4.30	7.80×10^{-5}
K.Park และคณะ (March2007)[2]	1473	0.85	2.25×10^{-5}
T. Kurotori และคณะ (July2005)[3]	1473	1.72	7.40×10^{-5}
งานวิจัยนี้	1373	4.18	8.03×10^{-5}

จากตารางที่ 4.1 พบว่า งานวิจัยที่ 1-3 ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ $CuAlO_2$ คือ 1473 K ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุด 7.80×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ในขณะที่งานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1373 K ได้ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงสุด 8.03×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นปรับปรุงคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $CuAlO_2$โดยการเจือสาร Ag_2Oเข้าไป 2% , 4% และ 6% ซึ่งสารตั้งต้นคือ Cu_2O , Al_2O_3 และ Ag_2O นำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ XRD , วิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM , วิเคราะห์ธาตุด้วยการเรืองแสงรังสีเอ็กซ์แบบ EDS. และสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า.

เมื่อนำชิ้นงานไปวิเคราะห์ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ XRD พบว่าสารตัวอย่างทั้งหมดเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซต์โดยที่ทุกปริมาณการเจือจะเกิดโครงสร้างของ $CuAlO_2$, CuO และชิ้นงานที่เจือสาร Ag_2O จะเกิดโครงสร้าง Ag ด้วย จากนั้นนำชิ้นงานไปวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM พบว่า Ag จะหลอมเหลวทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเทียบกับสารตัวอย่างที่ยังไม่เจือ โดยที่ปริมาณการเจือที่ 2% มีขนาดเกรนใหญ่ที่สุดประมาณ 8-9 μm และขนาดเกรนลดลงอย่างชัดเจนที่ 4% , 6%.และเมื่อนำชิ้นงานไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกัน มีค่าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ด้วยเครื่อง ZEM – 3 พบว่าชิ้นงานที่เจือสาร Ag_2O เข้าไปนั้นจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยกว่าสารประกอบ $CuAlO_2$ ซึ่งเมื่อปริมาณของ Ag_2O เพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะน้อยลงเรื่อยๆเนื่องจาก Ag มีสมบัติเป็นโลหะจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำเมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำหรือฉนวน แต่สภาพการนำไฟฟ้าจะแปรผกผันกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค เมื่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำค่าสภาพนำไฟฟ้าจะสูง แสดงว่าชิ้นงานมีความสามารถในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ชิ้นงานที่เจือสารAg_2O เข้าไปนั้นมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าสารประกอบ $CuAlO_2$ แล้วนำค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าไปคำนวณหาค่า Power factor (PF) พบว่าค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ของทุกปริมาณการเจือจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปริมาณการเจือ Ag_2O เข้าไป 2% มีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์มากที่สุด คือ 8.03×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K ซึ่งมากกว่าชิ้นงาน $CuAlO_2$ คือ $6.59\times10^{-5}Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

งานวิจัยนี้พบว่าสารตัวอย่างที่เหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นเทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือปริมาณการเจือที่น้อยๆ และชิ้นงานที่เจือ Ag_2O เข้าไป 2% มีความเหมาะสมสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นเทอร์โมอิเล็กทริกส์มากที่สุด ซึ่งสังเกตได้จากขนาดของเกรนจะมีขนาดใหญ่ที่สุด และค่า PF ที่มีค่ามากที่สุด คือ 8.03×10^{-5} $Wm^{-1}K^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 873 K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm. (2006). Improvement in thermoelectric properties of $CuAlO_2$ by adding Fe_2O_3, Journal of Alloys and Compounds, vol. 437, September 2006, pp. 1-6.

[2] K. Park, K.Y. Ko, J.K. Seong, S. Nahm. (2007). Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$ ceramics, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, March 2007, pp. 3735–3738.

[3] Takuya Kurotori and Sunao Sugihara. (2005). Thermoelectric Properties of $CuAl_{1-x}M_xO_2$ (M=Zn,Ca). *Materials Transactions*, vol. 46, July 2005, pp. 1462-1465.

[4] Kenfaui, 2010.

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

[6] Kenjiro Fujita, Tadashi Mochida, Kazuo Nakamura. (2001). High-temperature thermoelectric properties of NaxCoO2-y single crystals, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 4644–4647.

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

[8] R.M.German, Liquid Phase Sintering, Plenum Publishing Co. (New York, 1985), 65.

[9] A.Khorsand Zak, W.H.Abd.Majid, M.E. Abrishami,Ramin Yousefi (2011) Solid State Sciences. *Journal* homepage: www. elsevier.com/locate/ssscie

[10] T.Nozaki, K.Hayashi,and T.Kajitani (2010) Review: Mn-Substitution Effect on Thermal Conductivity of Delafossite-Type Oxide $CuFeO_2$,*Journal of Electronic Materials*, vol. 39, No.9,2010

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

[12] MLA's Website, URL: http://www.chemicalelements.com/elements/ag.html, access on 06/03/2015.

[13] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo. (2005). Thermoelectric properties of $CuAlO_2$, Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, March 2005, pp. 2219-222.

Bentor and Yinon. (2015). Periodic Table: Silver, Chemicial Elements.com,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้