

การสังเคราะห์และปรับปรุงการนำไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของ
สารประกอบ DELAFOSSITE $\text{CaAl}_{10}\text{Fe}_{01}\text{O}_{20}$ โดยการปฏิกิริยาของของแข็ง
SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IMPROVEMENT
OF DELAFOSSITE $\text{CaAl}_{10}\text{Fe}_{01}\text{O}_{20}$ THERMOELECTRIC MATERIAL
BY SOLID STATE REACTION

นางสาวกานดา นนทะพร บุญญา

โดยส่งงานฉบับสมบูรณ์แก่คณะที่ปรึกษาของมหาวิทยาลัยสุรนารี วิทยาเขตนครราชสีมา

เพื่อขอรับอนุมัติการพิมพ์

เอกสารวิทยานิพนธ์

มหาวิทยาลัยสุรนารี โดยที่มหาวิทยาลัยสุรนารี นครราชสีมา นครราชสีมา

ปีการศึกษา 2556

การสังเคราะห์และการปรับปรุงการนำไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ
สารประกอบ DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IMPROVEMENT
OF DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ THERMOELETRIC MATERIAL
BY SOLID STATE REACTION

นางสาวกนกอร บุญมา

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

**SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IMPROVEMENT
OF DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ THERMOELECTRIC MATERIAL
BY SOLID STATE REACTION**

MISS. KANOKON BOONMA

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN APPLIED PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์และการปรับปรุงการนำไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY
IMPROVEMENT OF DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$
THERMOELETRIC MATERIAL BY SOLID STATE REACTION

ชื่อนักศึกษา นางสาว กนกอร บุญมา






ปริญญา วิทยาศาสตร์บัณฑิต

สาขาวิชา ฟิสิกส์

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร. อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก

ดร. ราชศักดิ์ สักดีदानุภาพ

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
อ. กางปัญญา สุวรรณสุขโข	
รศ. สาหรัย เล็กชะอุ่ม	
ดร. ณัฐพร พรหมรส	
ดร. อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก	
ดร. ราชศักดิ์ สักดีदानุภาพ	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์และการปรับปรุงการนำไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
ชื่อนักศึกษา	นางสาว กนกอร บุญมา
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
สาขาวิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2556
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. อาภาภรณ์ สกุกการะเวก ดร. ราชศักดิ์ ศักดิ์दानุภาพ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สังเคราะห์และปรับปรุงการนำไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยใช้ปฏิกิริยาของแข็ง โดยผสมผง CuO , Al_2O_3 และ Fe_2O_3 ความบริสุทธิ์สูงให้ได้สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 8 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 ครั้ง นำชิ้นงานที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM พบว่าชิ้นงานมีโครงสร้างหลัก $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ และมีโครงสร้าง CuO ปนอยู่ นำชิ้นงานไปกำจัดโครงสร้างของ CuO โดยการใช้กรดไนตริกเข้มข้น 15 โมล จากผลของ SEM พบว่าโครงสร้างของ CuO หายไป ยืนยันผลด้วยผลของ XRD และนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง $700\text{ }^\circ\text{C}$ แล้วคำนวณค่า Power factor ได้สูงสุดเท่ากับ $2.45 \times 10^{-4}\text{ Wm}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^\circ\text{C}$

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

Title	SYNTHESIS AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IMPROVEMENT OF DELAFOSSITE $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ THERMOELECTRIC MATERIAL BY SOLID STATE REACTION
Student	MISS. KANOKON BOONMA
Degree	Bachelor of Science
Program	Applied
Academic year	2013
Advisor	Dr. Aparporn Sakulkalavek Dr. Rachsak Sakdanuphab

Abstract

The purposes of this research were to synthesize and improve electrical conductivity of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ thermoelectric material by solid-state reaction. First of all, we prepare $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ by mixing high purity CuO, high purity Al_2O_3 , and high purity Fe_2O_3 together, then bake the mixture at 1200°C for 8 hours, twice. Next, structure analysis of the work piece was done by SEM technique. Then, it was found that main structure of the work piece is $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ and contaminated with CuO structure. After that, this structure was eradicated by dissolution in 15 mol of nitric acid solution. Then, it was found that CuO structure had disappear – assured by the XRD result. Finally, Seebeck coefficient and electrical conductance were measured at room temperature to 700°C and calculated power factor, of which maximum was $2.45 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 700°C .

Keyword : thermoelectric, $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, Power factor

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเรื่องนี้จะสำเร็จลงได้ด้วยดีเนื่องจากผู้ศึกษาค้นคว้าได้รับความกรุณาและความช่วยเหลือเป็นอย่างดียิ่งจาก ดร. อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษฉบับนี้ ซึ่งให้คำแนะนำปรึกษาทางด้านวิชาการ ตลอดจนข้อเสนอแนะข้อสงสัยต่างๆ และได้กรุณาให้ความช่วยเหลือแนะนำตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

ขอกราบขอบพระคุณ คณาจารย์สาขาวิชาหลักสูตรฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่าน ที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ และให้คำแนะนำช่วยเหลือผู้ศึกษาค้นคว้าด้วยดีตลอดมา

ขอขอบพระคุณ ดร. ราชศักดิ์ ศักดิ์दानุภาพ ที่ได้กรุณาให้ความรู้และความช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือที่ใช้ในการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนนิสิตนักศึกษาสาขาวิชาหลักสูตรฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ให้อาสาใจและช่วยเหลือผู้ศึกษาค้นคว้าเป็นอย่างดี

ประโยชน์และคุณค่าของการศึกษาค้นคว้าโครงการพิเศษฉบับนี้ ผู้ศึกษาค้นคว้าขอมอบเป็นเครื่องแสดงความกตัญญูตเวทิตา แด่บิดา มารดาและบูรพาจารย์ ตลอดจนผู้มีพระคุณทุกท่าน

นางสาว กนกอร บุญมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญรูป	VI
สารบัญตาราง	VII
คำย่อและสัญลักษณ์	IX
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 สารประกอบ CuAlO_2	4
2.2 ปฏิกิริยาเทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
2.3 ทฤษฎีและหลักการของเครื่องมือวัดและเครื่องวิเคราะห์	5
2.3.1 เครื่องมือวัดสมบัติเชิงโครงสร้าง	5
2.3.2 เครื่องมือวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์	9
บทที่ 3 วิธีดำเนินงาน	
3.1 อุปกรณ์การทดลอง	14

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.1.1 สารตั้งต้น	15
3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	15
3.2 วิธีการทดลอง	18
บทที่ 4 ผลการทดสอบและอภิปราย	
4.1 ลักษณะชิ้นงานที่เตรียมได้	19
4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM	19
4.3 ผลจากการวิเคราะห์ XRD	22
4.4 ผลการวัดเครื่อง ZEM – 3	23
4.5 ค่า Power factor ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	25
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปและข้อเสนอแนะ	26
เอกสารอ้างอิง	27
ภาคผนวก	

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1. โครงสร้าง delafossite มีรูปแบบเป็น ABO_2	4
2. การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก	5
3. เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)	6
4. ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM	8
5. เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)	9
6. หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3	11
7. อุปกรณ์ต่างๆที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน	14
8. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series	15
9. ครอบบดสาร	15
10. อุปกรณ์อัดเม็ด	16
11. เครื่องอัดไฮโดรลิก	16
12. เตาเผาหยีหือ Thermolyne มีขนาดกว้าง .ซม 10 และสูง .ซม 17 ยาว .ซม 13	17
13. เตาเผาหยีหือ Nabertherm มีอุณหภูมิสูงสุดที่ 2000 °C	17
14. ชิ้นงานที่อัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิก มีขนาด $2.0 \times 1.0 \times 0.4$ เซนติเมตร	19
15. โครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM โดยโหมด Back Scattered Electrons	20
16. ชิ้นงานที่บดละเอียดในสารละลายกรดไนตริก	20
17. โครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM โดยวิเคราะห์ด้วยโหมด Back Scattered Electrons หลังจากทำละลายด้วย Nitric acid	20
18. โครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM โดยวิเคราะห์ด้วยโหมด Secondary Electrons หลังจากทำละลายด้วย Nitric acid ที่กำลังขยาย 5000 เท่า	22
19. รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของชิ้นงานที่เตรียมจากเงื่อนไข $CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O_2 + Nitric\ acid$ และอบที่อุณหภูมิ 1200 °C นาน 8 ชั่วโมง	22

สารบัญ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
20. รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD ของชิ้นงานจากงานวิจัยของ K.Park และคณะ โดย (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ [7]	23
21. ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	24
22. ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า	24
23. ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์	25

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แนวทางการดำเนินการ	3

คำย่อและสัญลักษณ์

คำย่อ	ความหมาย
ZT	Dimensionless figure of merit
S	สัมประสิทธิ์ซีเบค
ρ	สภาพต้านทานไฟฟ้า
K	สภาพนำความร้อน
Z	Figure of merit
σ	สภาพนำไฟฟ้า
λ	ความยาวคลื่น
n	ลำดับการสะท้อน
d	ระยะห่างระหว่างระนาบ
$^{\circ}\text{C}$	องศาเซลเซียส
T_{H}	อุณหภูมิด้านร้อน
T_{C}	อุณหภูมิด้านเย็น
ΔV	ความต่างศักย์
ΔT	ความต่างอุณหภูมิ
A	พื้นที่หน้าตัด
V	โวลต์
I	กระแสไฟฟ้า

คำย่อและสัญลักษณ์(ต่อ)

คำย่อ	ความหมาย
w	ความหนาของชั้นงาน
s	ระยะห่างระหว่างขั้วโพรบ
d	เส้นผ่านศูนย์กลางกึ่งกลางของชั้นงาน
f_1	finite thickness
f_2	finite width
XRD	X – ray diffractometer
SEM	Scanning Electron Microscope
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometer

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานที่สำคัญอย่างมากในการดำเนินกิจกรรมต่างๆในชีวิตประจำวัน และการพัฒนาอุตสาหกรรมของประเทศ พลังงานไฟฟ้าในประเทศไทยได้มาจากการเผาไหม้ก๊าซธรรมชาติเป็นหลักและเสริมด้วยการเผาไหม้ถ่านหินและน้ำมัน โดยที่แหล่งพลังงานเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองและเป็นต้นเหตุให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงมีการแก้ปัญหาด้วยการพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนที่สะอาด ปลอดภัย และไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานชีวมวล เป็นต้น โดยในแผนงานวิจัยด้านพลังงานทดแทน ได้สนับสนุนให้มีการผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานแสงอาทิตย์ทั้งในรูปของความร้อนและจากเซลล์แสงอาทิตย์ โดยการติดตั้งแผงรับความร้อนและแผงเซลล์แสงอาทิตย์บนหลังคาหรือที่โล่งแจ้ง หรืออาจจะใช้พลังงานลม โดยการติดตั้งกังหันลมในที่โล่ง ที่กระแสลมสามารถผ่านได้ดี แต่อย่างไรก็ตาม พบว่ายังมีพลังงานที่ถูกปล่อยออกมาในรูปของพลังงานความร้อนที่เราละเลยและถูกทิ้งไปในทุกๆวัน เช่น ลมร้อนจากเครื่องปรับอากาศและแผงระบายความร้อน หรือกิจกรรมภายในครัวเรือน เช่น การประกอบอาหารจากเตาแก๊ซหุงต้ม, เตาถ่าน และ การเผาขยะ เป็นต้น จึงเป็นที่มาของแนวคิดของงานวิจัยที่นำพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปมาแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยใช้เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล เริ่มต้นจากการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N และชนิด P ขึ้นเล็กๆมาเชื่อมต่อเป็นคู่ๆ โดยวางสลับกันและมีโลหะขนาดเล็กเชื่อมต่อทั้งคู่เข้าด้วยกัน ซึ่งแต่ละคู่ที่ต่อกันจะมีการเชื่อมต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้า ตั้งแต่ตัวแรกจนถึงตัวสุดท้าย และถูกประกบด้วยแผ่นเซรามิก เมื่อทำให้อุณหภูมิของแผ่นเซรามิกด้านบนและด้านล่างต่างกัน และนำโมดูลต่อเข้ากับความต้านทานภายนอก จะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า โดยที่ความต่างศักย์ที่โมดูลแต่ละชนิดผลิตได้ขึ้นกับความต่างอุณหภูมิที่แผ่น เซรามิกด้านบนและด้านล่าง และจำนวนคู่ P-N

เมื่อศึกษาลงลึกในรายละเอียด พบว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนแปลงความแตกต่างทางอุณหภูมิ (Temperature gradient) ไปสู่ความต่างศักย์ (Voltage) เมื่อปลายด้านหนึ่งของวัสดุตั้งกล่าวร้อนและอีกด้านหนึ่งเย็น ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นสามารถนำไปสู่กำลังไฟฟ้าได้

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ กำหนดโดยค่า ZT (Dimensionless figure of merit) สามารถคำนวณโดย

$$ZT = \frac{s^2}{\rho K} T \quad (1)$$

โดยที่ S เป็นสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งจะมีค่าสูงในกรณีที่วัสดุเป็นฉนวนและมีค่าต่ำในกรณีที่เป็นโลหะ

ρ สภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity)

K สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

จากปริมาณเหล่านี้จะเห็นว่าวัสดุที่มีประสิทธิภาพที่ดีควรมีสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงและมีสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนที่ต่ำ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในปัจจุบัน คือ สารประกอบ ระหว่าง Bi และ Te อาจมีการเจือปนสารอื่น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ข้อดีของสารประกอบระหว่าง Bi-Te คือ เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง มีงานวิจัยระบุว่า Bi_2Te_3 มีค่า $ZT = 2.4$ ที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพจะลดลง ซึ่งเป็นข้อจำกัดของ Bi_2Te_3 นอกจากนี้ สารตั้งต้น คือ Bi และ Te มีราคาสูง และ Te จะเป็นพิษที่อุณหภูมิสูง [1]

ดังนั้นในการเลือกศึกษาและสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แต่ละประเภทขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ประสิทธิภาพ ต้นทุนในการสังเคราะห์ และอุณหภูมิที่จะนำมาประยุกต์ใช้งาน เป็นต้น ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ ประเภท $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยมีสารตั้งต้นคือ CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 เนื่องจากมีราคาที่ถูกลง สามารถสังเคราะห์ได้ โดยที่ไม่จำเป็นต้องควบคุมบรรยากาศและยังมีคุณสมบัติโปร่งแสงสูง นำไฟฟ้าต่ำและมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคค่อนข้างสูง จึงนำมาประยุกต์เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ แต่อย่างไรก็ตามก็จะมีข้อเสียคือ มีโครงสร้างของ CuO จึงได้มีการปรับปรุงโดยการกำจัดโครงสร้าง CuO ด้วยการเติมกรด Nitric

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$
2. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่มีโครงสร้างเดียว

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

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

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

โครงการมีระยะเวลาในการจัดทำ รวมทั้งสิ้น 10 เดือน โดยเริ่มตั้งแต่เดือนพฤษภาคม 2556 ถึงเดือน กุมภาพันธ์ 2557 ซึ่งมีการดำเนินการดังนี้

จากแนวทางการดำเนินการข้างต้น สามารถแสดงระยะเวลาดำเนินงานได้ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แนวทางการดำเนินการ

แผนการ ดำเนินการ	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.	มิ.ย.	ก.ค.	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.
1. ศึกษา และ รวบรวม ข้อมูล												
2. เตรียม ชิ้นงาน												
3. การวัด สมบัติทาง โครงสร้าง และ สมบัติทาง เทอร์โมอิ เล็กทริกส์ เบื้องต้น												
4. การ วิเคราะห์ ชิ้นงาน												
5. สรุป												

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

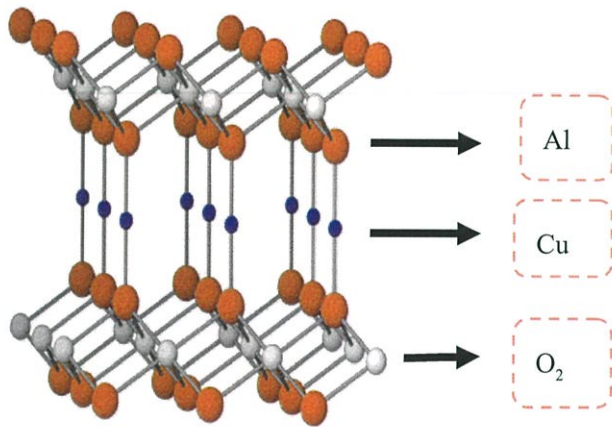
1. นำความรู้ที่ได้รับจากการวิจัยสารกึ่งตัวนำ ไปประยุกต์ใช้ในชีวิตประจำวันได้
2. นำความรู้ที่ได้จากการทำวิจัยสามารถนำไปเผยแพร่ให้แก่ผู้ที่มีความสนใจ
3. ทำให้มีความรู้เพิ่มเติมในการศึกษาค้นคว้าทฤษฎีเกี่ยวกับคุณสมบัติต่างๆของวัสดุ
ตัวอย่างที่นำมาทดสอบ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สารประกอบ CuAlO_2

สารประกอบ delafossite เป็นสารประกอบในตระกูลออกไซด์จะมีโครงสร้างแบบ hexagonal มีสูตรโครงสร้างเป็น $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}\text{O}_2$ เมื่อ A เป็นสารที่มีประจุบวก 1 (Cu, Ag, Pd, Pt) , B เป็นโลหะทรานซิชันประจุบวก 3 (Al, Co, Cr, Ga, In, etc.) โดยในงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuAlO_2



รูปที่ 1 โครงสร้าง delafossite มีรูปแบบเป็น ABO_2

2.2 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นปรากฏการณ์ที่ผันความต่างอุณหภูมิเป็นศักย์ไฟฟ้าได้โดยตรง (ปรากฏการณ์ซีเบค) ในทางกลับกันก็ผันศักย์ไฟฟ้าเป็นความต่างอุณหภูมิ (ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์, ปรากฏการณ์ทอมสัน) ได้เช่นกัน อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์จะมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท (Figure of merit Z) สูงซึ่งแทนประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่สูง ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทนิยามโดย

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (1)$$

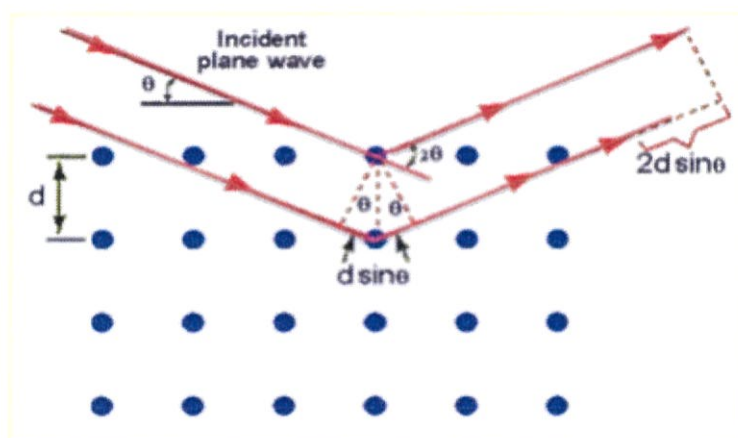
เมื่อ S เป็นสัมประสิทธิ์ซีเบค (μ / K), σ เป็นสภาพนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) และ K เป็นสภาพนำความร้อน (W/cmK)

ในงานวิจัยนี้ใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค SEM และวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพการนำไฟฟ้าพร้อมกันตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 700 °C ด้วยเครื่อง ZEM - 3

2.3.1 เครื่องมือวัดสมบัติเชิงโครงสร้าง

1.) ทฤษฎีและหลักการของเครื่อง XRD (X – ray diffractometer)

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆ ในชิ้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก

จากรูปที่ 2 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของ Bragg 's Law คือ

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

โดยที่ λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

n แทน ลำดับการสะท้อน

d แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัด

2.) ทฤษฎีและหลักการของระบบเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)



รูปที่ 3 เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การเตรียมตัวอย่างเพื่อที่จะดูด้วยเครื่อง SEM นี้ การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ ดังนั้นเครื่อง SEM จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้นผิวด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์ หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น

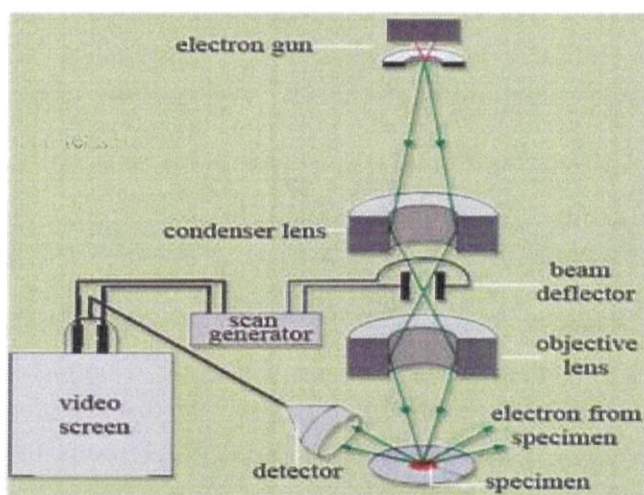
ส่วนประกอบของเครื่อง SEM

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) อยู่ด้านปลายบนสุดของ Column ซึ่งต่อกับสายไฟฟ้าแรงสูงที่ต่อจากถังแปลงไฟฟ้าแรงสูงซึ่งแปลงจาก 110 volts หรือ 220 volts เป็นไฟฟ้าที่มีความดันไฟฟ้าสูงคือระหว่าง 1-30 Kilovolts ซึ่งเพียงพอสำหรับ SEM แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนประกอบด้วยลวดโลหะ Tungsten ที่บิดเป็นรูปตัววีเรียกว่า filament และล้อมด้วยโลหะรูปกรวย (Wehnelt cylinder) มีรูอยู่ปลายกรวยเมื่อกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 1000 volts จะไปเข้ามาสู่ filament ลวดตัววีดังกล่าวก็จะมีความร้อนสูงประจุอิเล็กตรอนก็จะกระจายออกมาในสภาวะสุญญากาศภายใน column ประจุอิเล็กตรอนซึ่งเป็นประจุลบจะถูกดึงดูดด้วยแผ่นขั้วบวก (anode plate) ที่อยู่ด้านล่างของ electron gun ประจุอิเล็กตรอนส่วนใหญ่จะถูกดึงผ่านรูของกรวยไปยังทิศทางที่กำหนดคือลงสู่สนามแม่เหล็กที่สามารถรวบรวมประจุอิเล็กตรอนที่มีอยู่ให้เป็นลำแสงอิเล็กตรอนที่มีความหนาแน่นเพียงพอสำหรับฉายลงบนตัวอย่าง Electron gun ซึ่งมี filament และ Wehnelt cylinder อยู่ภายในสามารถทำให้ขยับเขยื้อนได้ด้วยสกรูที่อยู่รอบๆ ด้านนอก electron gun ทั้งนี้เพื่อปรับให้ electron gun อยู่ในแนว

ตรงได้ ศูนย์กลางหรือตั้งฉากกับสนามแม่เหล็กของเลนส์สนามแม่เหล็กภายในcolumnใน SEMสมัยใหม่นอกจากจะมีป้อนหรือสกรูที่ช่วยปรับ electron gun ให้ได้ศูนย์แล้วยังมีขดลวดที่มีสนามแม่เหล็กไฟฟ้าบริเวณแผ่นanodeเพื่อจะช่วยปรับลำแสงอิเล็กตรอนให้อยู่ศูนย์กลางของสนามแม่เหล็กในเลนส์ชุดแรกขดลวดดังกล่าวเรียกว่าalignment coil ซึ่งสามารถควบคุมและปรับได้ตามต้องการ โดยหมุนและปรับป้อน (alignment knobs) บนแผงของconsoleunitเหตุที่ต้องปรับ electron gun ก็เพื่อจะให้ลำแสงอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์เป็นรูปทรงกระบอกที่ไม่บิดเบี้ยวหรือเขวออกไปจากศูนย์กลางหากมีการบิดของลำแสงอิเล็กตรอนออกนอกทิศทางอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) บางส่วนจะถูกกั้นออกไปซึ่งมีผลกระทบต่อปริมาณของอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron)

2. เลนส์ควบคุมลำแสงอิเล็กตรอนพร้อมขดลวดขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอน (electron magnetic lens & scan coils) เป็นชุดอุปกรณ์ที่ทำงานร่วมกันทำหน้าที่รวบรวมอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้เป็นลำแสงรูปกรวยที่เล็กที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ลำแสงดังกล่าวไปตกกระทบ บนผิวตัวอย่าง และจะใช้สนามแม่เหล็กขับหรือผลักให้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิเคลื่อนไปบนผิวตัวอย่างในแนวที่ต้องการเป็นบริเวณ รูปลี่เหลี่ยมจตุรัสเลนส์แต่ละชุดมี aperture ซึ่งเป็นโลหะประเภททองขาวทองเหลืองมีรูปร่างขนาดต่างๆกัน (50 μm - 400 μm) และสามารถ เปลี่ยนได้ตามขนาดที่ต้องการ aperture ดังกล่าวมักจะจัดไว้ในเลนส์แต่ละชุดภายในบริเวณที่ไร้สนามแม่เหล็กของเลนส์ aperture เหล่านั้น ทำหน้าที่กำหนดให้ลำแสงอิเล็กตรอนที่ผ่านสนามแม่เหล็กของเลนส์แต่ละชุดให้มีรูปกรวยที่สมมาตร aperture ของเลนส์ชุดสุดท้ายก่อนที่ลำแสงอิเล็กตรอนจะมาสัมผัสกับตัวอย่างเป็น aperture พิเศษเรียกว่า objective aperture มีไว้เพื่อกั้นกรองลำแสงอิเล็กตรอนให้เป็นรูปกรวย ขนาดเล็กที่มีความสมมาตรที่สุดและกำหนดขนาดและปริมาณของอิเล็กตรอนให้กระทบจุดต่างๆบนผิวตัวอย่างเพื่อให้ภาพที่มีความลึก มากกว่าปกติขดลวดสนามแม่เหล็กไฟฟ้าที่ทำหน้าที่ขับเคลื่อนลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้กราดไปบนผิวของตัวอย่างชิ้นส่วนหรืออุปกรณ์ นี้เรียกว่า scan coils ซึ่งควบคุมโดยระบบไฟฟ้าและยังควบคุมการกราดของลำแสงที่เป็นเส้นในจอรับภาพ (crt) ให้เคลื่อนที่ไปในทิศทาง และเวลาเดียวกันกับลำแสงอิเล็กตรอน
3. ช่องตัวอย่าง (specimen chamber) ของ SEM เป็นช่องว่างใต้เลนส์สุดท้ายส่วนที่สำคัญของช่องใส่ตัวอย่างคือฐานวางตัวอย่างและป้อนควบคุม โดยใช้เฟืองขนาดต่างๆเพื่อเลื่อนฐานนี้ให้เลื่อนไปมาภายในช่องตัวอย่างได้อย่างน้อย 6 ทิศทางฐานวางตัวอย่างที่มีส่วนประกอบและคุณสมบัติเหล่านี้เรียกว่า goniometer stage

4. อุปกรณ์รวบรวมสัญญาณ (collector & scintillator) เป็นแท่งแก้วใสมีปลายมลทำด้วยพลาสติกฉาบผิวด้วยอูมิเนียมและส่วนปลายของแท่งนี้ล้อมด้วยตาข่ายโลหะที่ต่อกับวงจรไฟฟ้าประจุขนาด + 30-250 โวลต์ เพื่อดึงดูดประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิอันเกิดจากปฏิกิริยา ระหว่างประจุอิเล็กตรอนปฐมภูมิกระทบกับผิวของตัวอย่าง
5. อุปกรณ์สร้างภาพและถ่ายภาพ (imaging & photographic devices) ทำหน้าที่เปลี่ยนแปลงสัญญาณที่ได้รับเป็นภาพและภาพที่ปรากฏบนจอ CRT ก็พร้อมที่จะทำการบันทึกอุปกรณ์สร้างภาพประกอบด้วยท่อนำแสงและเครื่องขยายและเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอน ให้เป็นแสงไฟฟ้าการสร้างภาพเริ่มจากประจุอิเล็กตรอนทุติยภูมิซึ่งประจุอิเล็กตรอนชุดนี้จะถูกจับและรวบรวมไว้แล้วนำสู่แท่งแก้วใสประเภท ท่อนำแสงในลักษณะของแสงแสงที่ผ่านท่อแท่งแก้วนี้จะเคลื่อนไปสู่เครื่องขยายแสง (photomultiplier) ซึ่งจะเปลี่ยนแสงชนิด photons นี้ไป อิเล็กตรอนอีกครั้งหนึ่งอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจะผ่านเครื่องขยายให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าให้ปรากฏในจอภาพ (crt) ที่ติดตั้งไว้บน console unit



รูปที่ 4 ส่วนประกอบและการทำงานของเครื่อง SEM

หลักการทำงาน

จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงาน

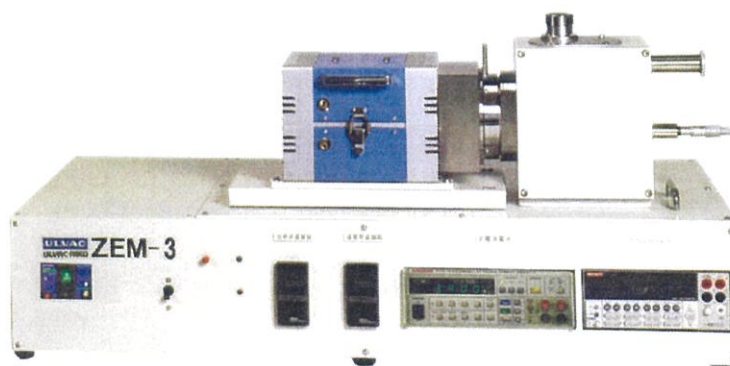
จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้น ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะ ถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และ ถูกนำไปสร้างเป็นภาพบน จอโทรทัศน์ต่อไป และสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้โดยตัวอย่างสัญญาณที่เกิดขึ้น นั้น ได้แก่

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ(Secondary Electrons , SE) สัญญาณชนิดนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะ พื้นผิวของตัวอย่างเป็นสัญญาณที่ถูกนำมาใช้ในการสร้างภาพมากที่สุดภาพที่ได้จาก สัญญาณชนิดนี้เรียกว่าภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ(Secondary Electron Image , SEI)
2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ(Back Scattered Electrons , BSE) ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนประกอบ ทางเคมีบนผิวของตัวอย่างและแสดงให้เห็นลักษณะความสูงต่ำของพื้นผิว

นอกจากสัญญาณเหล่านี้แล้วยังมีสัญญาณอีกหลายชนิดที่เกิดขึ้นเช่นเอ็กซ์เรย์ (X-Ray) คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า(electromagnetic wave) , โอเจอิเล็กตรอน(Auger electron) เป็นต้นซึ่งสัญญาณ แต่ละชนิดจะให้ข้อมูลของตัวอย่างแตกต่างกันไป

2.3.2 เครื่องมือวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)



รูปที่ 5 เครื่อง ZEM-3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System)

คุณสมบัติ ZEM-3

1. สามารถใช้สำหรับการวัดทั้งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกันทั้งสองค่า

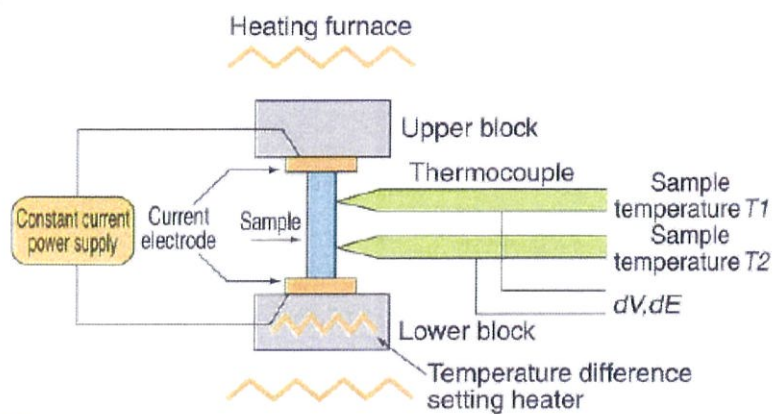
2. เป็นเครื่องช่วยวัดระยะของปริซึมและทรงกระบอกของตัวอย่างได้ทั้ง 6 – 12 มิลลิเมตร
3. ตัวอย่างถูกยึดติดกับกลไกที่มีความสมดุลเป็นเอกลักษณ์ทำให้ทำการวัดซ้ำๆ ได้
4. สามารถพล็อตกราฟระหว่างกระแสกับแรงดันเพื่อนำไปสู่การตรวจสอบว่าอยู่ใกล้กับชุดตัวอย่างหรือไม่
5. ระบบการตรวจสอบโดยอัตโนมัติถูกยึดติดหัววัดตัวอย่างทั้งสอง และใช้ค่ากระแสไฟฟ้าที่ดีที่สุดเพื่อตรวจสอบความต้านทานของตัวอย่างโดยไม่มีผลต่อการถ่ายเทความร้อน
6. การวัดจะถูกควบคุมโดยคอมพิวเตอร์เพื่อวัดโดยอัตโนมัติของแตกต่างของอุณหภูมิที่กำหนดขึ้นและการกำจัดของแรงเคลื่อนไฟฟ้าที่มาก
7. ข้อมูลที่วัดได้จะถูกบันทึกในรูปแบบข้อความ

หลักการทำงาน

นำปริซึมหรือทรงกระบอกตัวอย่างมาวางอยู่ในตำแหน่งแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบนและด้านล่างของเตาเผาความร้อนในขณะที่ทรงกระบอกตัวอย่างถูกทำให้ร้อนด้วยเครื่องheating furnace แต่ด้านล่างจะมี Lower block จะให้อุณหภูมิต่ำกว่าด้านบนเพื่อให้เกิดผลต่างระหว่างอุณหภูมิภายในทรงกระบอกตัวอย่าง

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ Seebeck วัดโดยใช้ thermocouples เพื่อวัดอุณหภูมิด้านบนและด้านล่างของชิ้นงานเป็น T_1 และ T_2 แนบด้านข้างของพื้นผิวตัวอย่างตามด้วยการวัดแรงดัน – ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างสายเดียวกันในเครื่องเตาเผาความร้อน

การหาค่าความต้านทานทางไฟฟ้า หาโดยวิธีการวัดแบบ dc fourterminal ซึ่งจะแสดงที่ I จะถูกนำมาใช้กับการวัดและตรวจสอบแรงดันไฟฟ้าที่ลดลง dV ในสายวัดเดียวกัน โดยค่าความต้านทานไฟฟ้าจะเกิดจากผลต่างของแรงดันไฟฟ้าที่ลดลงของสายวัดทั้งสองจุด



รูปที่ 6 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์การทดลอง

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ ประเภท $\text{CuAl}_0.9\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยมีสารตั้งต้นคือ CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3

3.1.1 สารตั้งต้น คือ



ผง CuO



ผง Al_2O_3



ผง Fe_2O_3

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



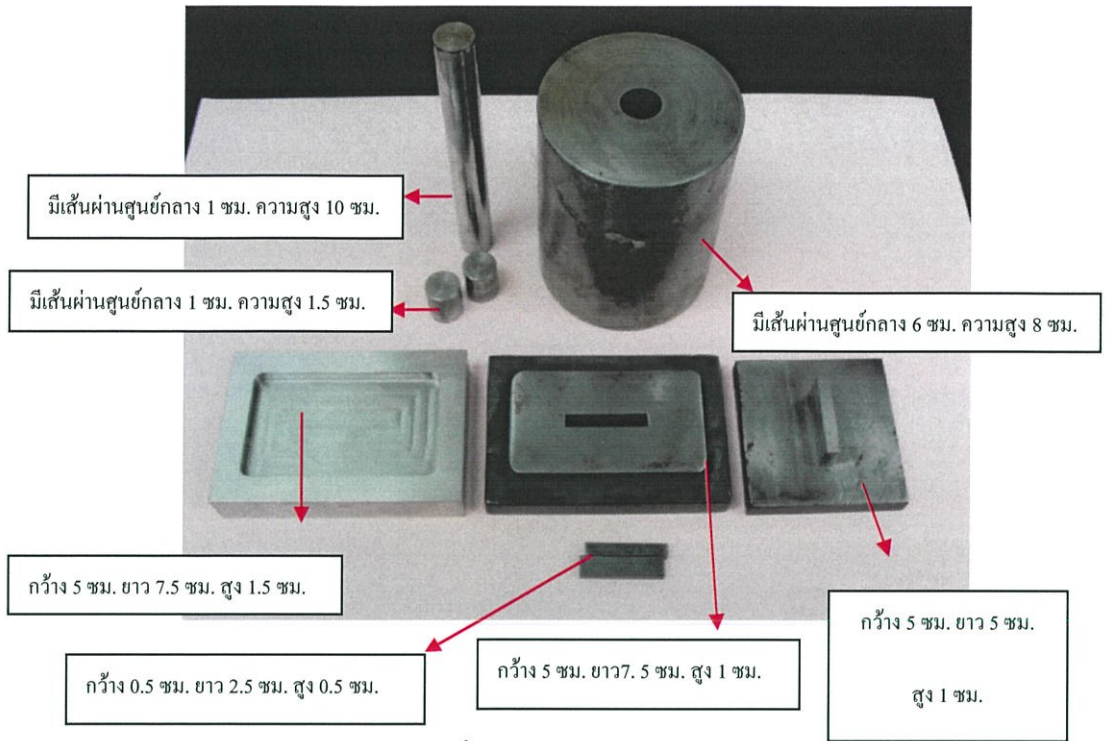
รูปที่ 7 อุปกรณ์ต่างๆที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน



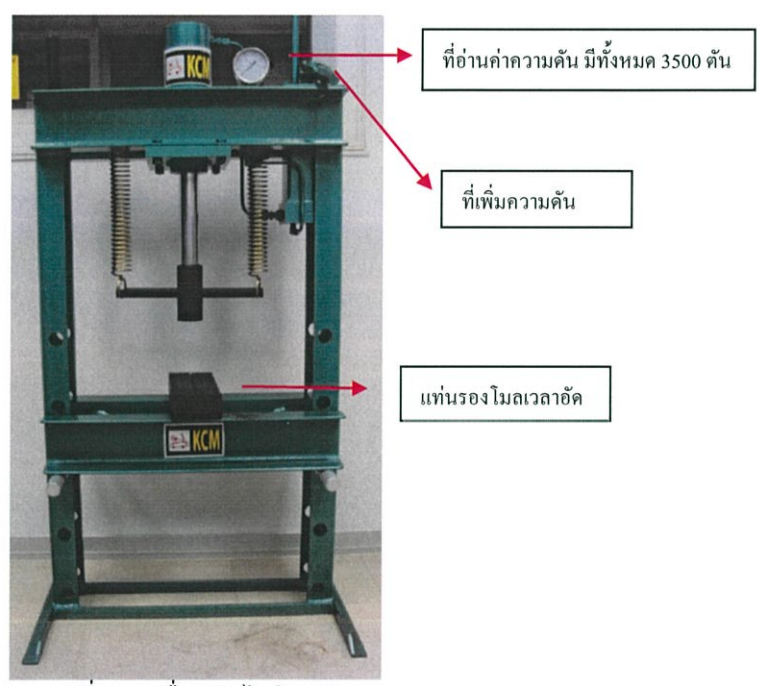
รูปที่ 8 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series



รูปที่ 9 mortar



รูปที่ 10 อุปกรณ์อัดเม็ด



รูปที่ 11 เครื่องอัดไฮดรอลิก



รูปที่ 12 เตาเผาใยห่อ Thermolyne มีขนาดกว้าง 13 ซม. ยาว 17 ซม. และสูง 10 ซม.



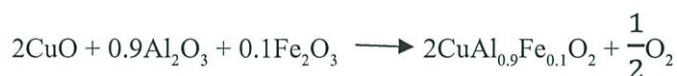
รูปที่ 13 เตาเผาใยห่อ Nabertherm มีอุณหภูมิสูงสุดที่ 2000 °C

3.2 วิธีการทดลอง

1. ผสมผง CuO , Al₂O₃ , Fe₂O₃ ให้ได้อัตราส่วน CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ โดยการคำนวณมวลโมเลกุล
2. นำผงของสารทั้งหมดมาบดรวมกัน โดยใช้ mortar นาน 4 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดขึ้นรูปให้เป็นแท่งสี่เหลี่ยม
3. นำเม็ดสารตัวอย่างไปเผาในช่วงอุณหภูมิ 1200 °C นาน 8 ชั่วโมงในอากาศ ทำซ้ำ 2 ครั้ง
4. ทำละลาย CuO โดยกรดไนตริกเข้มข้น เป็นเวลา 3 ชั่วโมง
5. นำชิ้นงานที่ทำละลายด้วยกรดไนตริก ไปเทลงกระดาษกรอง แล้วนำไปใส่กรดไนตริก
6. นำสารตัวอย่างมาเผาในช่วงอุณหภูมิ 500 °C นาน 10 ชั่วโมง แล้วทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็ว
7. นำสารตัวอย่างที่ได้ไปวัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยใช้เทคนิค XRD, SEM และ EDS วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 700°C
8. คำนวณค่า Power factor

การคำนวณมวลโมเลกุล

สารตั้งต้น CuO , Al₂O₃ , Fe₂O₃ ให้ได้อัตราส่วน CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ ได้ดังสมการนี้



กำหนดมวลอะตอมของ Cu = 63.549, O = 15.994, Al = 26.981, Fe = 55.847

มวลโมเลกุลของ 2CuO = 2(63.549 + 15.994) = 159.0860 = 1.000 g

มวลโมเลกุลของ 0.9Al₂O₃ = 0.9[(2 × 26.981) + (3 × 15.994)] = 91.7496 = 0.58 g

มวลโมเลกุลของ 0.1[(2 × 55.847) + (3 × 15.994)] = 15.9676 = 0.10 g

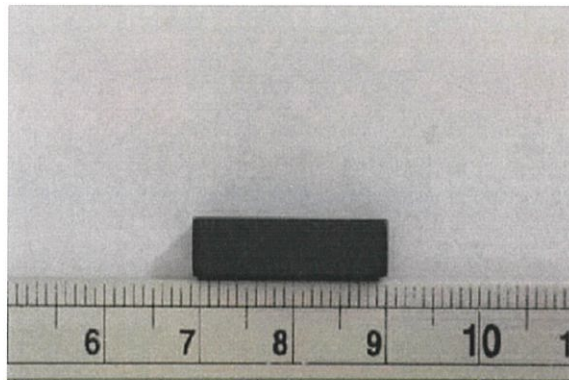
บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลในการสังเคราะห์ $\text{CuAl}_0.9\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งการวิเคราะห์จะแบ่งเป็นการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ SEM , สภาพนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง $700\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้เครื่อง ZEM - 3

4.1 ลักษณะชิ้นงานที่เตรียมได้

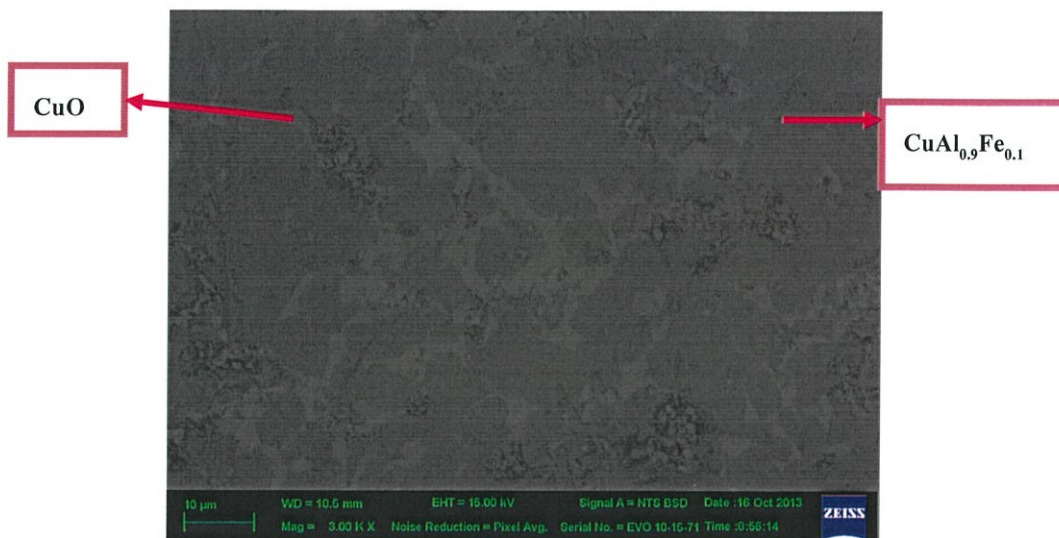
ในโครงการนี้ชิ้นงานที่เตรียมได้จะมีลักษณะเป็นแท่งสี่เหลี่ยม มีความยาว 2.0 เซนติเมตร ความกว้าง 1.0 เซนติเมตร และมีความหนา 0.4 เซนติเมตร แสดงดังรูปที่ 16 ชิ้นงานนี้ผ่านการอัดด้วยเครื่องไฮโดรลิกและผ่านการอบ



รูปที่ 14 ชิ้นงานที่อัดด้วยเครื่องอัดไฮโดรลิก มีขนาด $2.0 \times 1.0 \times 0.4$ เซนติเมตร

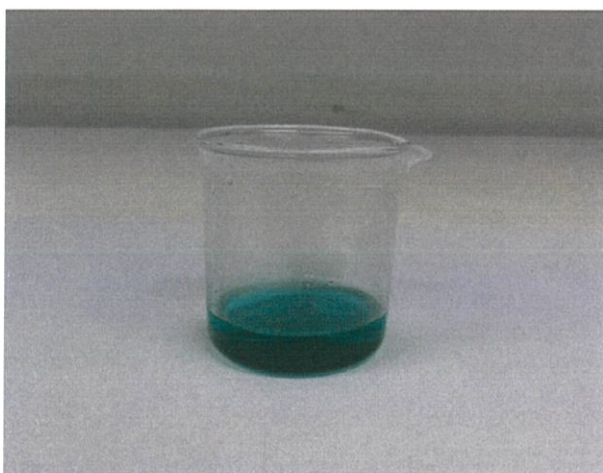
4.2 การวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM

4.2.1 นำชิ้นงานที่เตรียมโดยเงื่อนไข $\text{CuAl}_0.9\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ นาน 8 ชั่วโมง ทำซ้ำ 2 ครั้ง ไปทดสอบสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเครื่อง SEM ในโหมด Backscattered Electrons เพื่อตรวจสอบประกอบของชิ้นงานว่าเป็นโครงสร้างเดี่ยวหรือไม่ ผลแสดงดังรูปที่ 17



รูปที่ 15 โครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM โดยโหมด Back Scattered Electrons

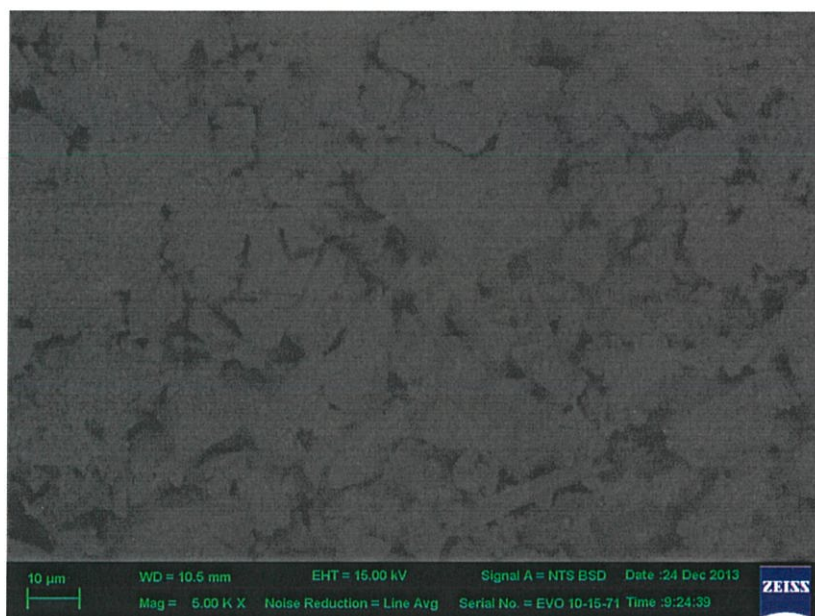
จากรูปที่ 15 พบว่าชิ้นงานประกอบด้วยโครงสร้างที่แตกต่างกัน 2 โครงสร้าง จากการวิเคราะห์ด้วย EDS พบว่าบริเวณสีชาจะมีอัตราส่วนของ Cu : O เท่ากับ 1 : 1 ซึ่งตรงกับสารประกอบ CuO ในขณะที่บริเวณสีเทาจะมีองค์ประกอบของ Cu, Fe, Al และ O ตรงกับสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ชิ้นงานตัวอย่างที่เตรียมได้จะมีโครงสร้าง CuO กระจายอยู่ใน $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ โดยทั่วไป CuO จะมีสภาพนำไฟฟ้าต่ำ(เป็นฉนวน)มีค่าสภาพนำไฟฟ้าเท่ากับ $1.54 \times 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [8] ซึ่งส่งผลให้ค่าฟลักเกอร์ออฟเมอริทต่ำ ดังนั้นในโครงงานนี้จึงต้องการกำจัด CuO สามารถทำได้โดยการนำชิ้นงานไปบดให้ละเอียด แล้วนำไปใส่ในกรดไนตริก โดยที่กรดไนตริกจะสามารถทำละลาย CuO ให้ออกมาในรูปของสารละลายสีเขียว ดังรูปที่ 16



รูปที่ 16 ชิ้นงานที่บดละเอียดในสารละลายกรดไนตริก

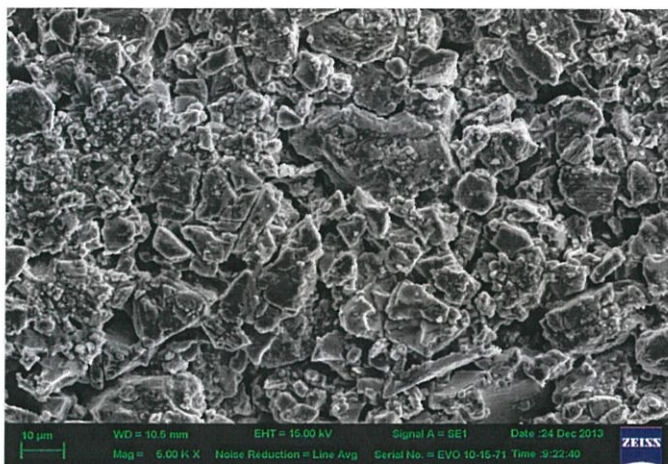
จากรูปที่ 16 แสดงสารละลาย CuO ซึ่งเป็นสารละลายสีเขียว ด้านล่างจะเป็นตะกอนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จากนั้นนำสารละลายที่ได้เทลงกระดาษกรอง จะเหลือผงของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ติดอยู่ แล้วนำผง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ไปใส่กรดไนตริกออก โดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาด $2.0 \times 1.0 \times 0.4$ เซนติเมตร

4.2.2 นำชิ้นงานที่ถูกทำลายด้วยกรดไนตริก ไปวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วย SEM โดยโหมด Backscattered Electrons อีกครั้งหนึ่ง ซึ่งได้ผลแสดงดังรูปที่ 17



รูปที่ 17 โครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM วิเคราะห์ด้วยโหมด Back Scattered Electrons หลังจากทำลายด้วย Nitric acid

จากรูปที่ 17 แสดงโครงสร้างของชิ้นงานที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM โหมด Back Scattered Electrons หลังทำลายด้วยกรดไนตริก พบว่ามีโครงสร้างของชิ้นงานเพียงองค์ประกอบเดียว นั่นก็คือองค์ประกอบ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ในการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วย SEM ได้มีการถ่ายภาพเพื่อดูขนาดของเกรนในโหมด Secondary Electrons ได้ผลแสดงดังรูปที่ 18

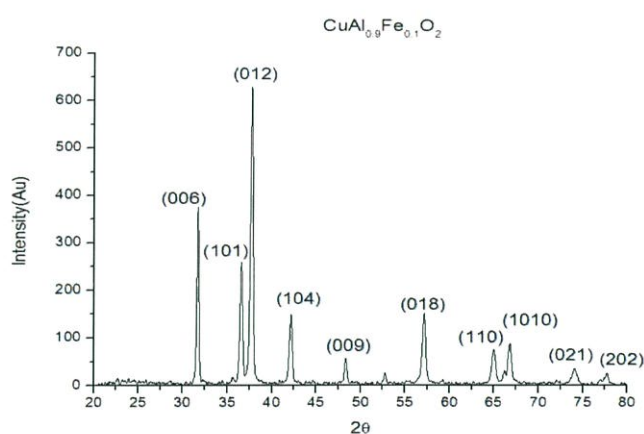


รูปที่ 18 โครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM โดยวิเคราะห์ด้วยโหมด Secondary Electrons หลังจากทำละลายด้วย Nitric acid ที่กำลังขยาย 5000 เท่า

จากรูปที่ 18 แสดงโครงสร้างของชิ้นงานที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM โหมด Secondary Electrons หลังทำละลายด้วยกรดไนตริก พบว่าชิ้นงานที่ได้มีขนาดเกรนค่อนข้างสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกัน ขนาดของเกรนอยู่ในช่วง 1 – 5 ไมโครเมตร

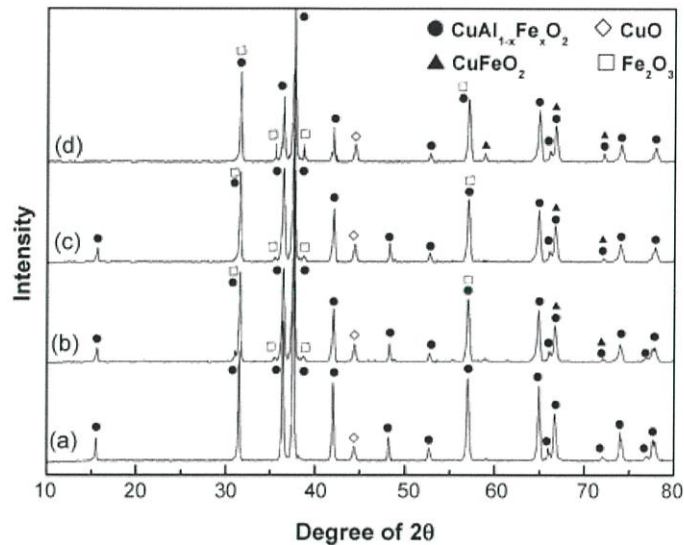
4.3 ผลจากการวิเคราะห์ XRD

ในงานวิจัยนี้เป็นการนำชิ้นงานที่เตรียมได้จากเงื่อนไข $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2 + \text{Nitric acid}$ ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD) และนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ K.Park และคณะ ได้ผลดังรูปที่ 19



รูปที่ 19 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของชิ้นงานที่เตรียมจากเงื่อนไข $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2 + \text{Nitric acid}$ และอบที่อุณหภูมิ 1200 °C นาน 8 ชั่วโมง

จากรูปที่ 19 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของชิ้นงานที่เตรียมจากเงื่อนไข $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2 + \text{Nitric acid}$ และอบที่อุณหภูมิ 1200°C นาน 8 ชั่วโมง พบว่าชิ้นงานที่ถูกทำละลายด้วยกรดไนตริกไม่มีโครงสร้าง CuO อยู่แล้ว มีแต่โครงสร้าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เพียงอย่างเดียว เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ K.Park และคณะ แสดงได้ดังรูปที่ 20

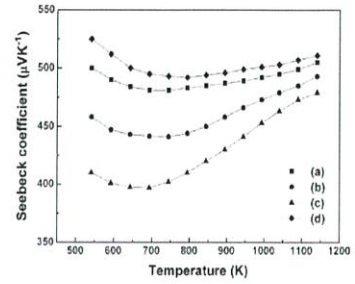
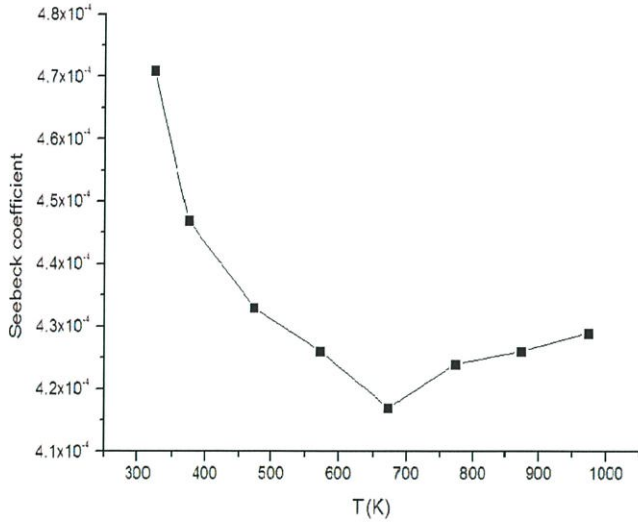


รูปที่ 20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD ของชิ้นงานจากงานวิจัยของ K.Park และคณะ โดย (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ [7]

จากรูปที่ 20 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD ของชิ้นงานจากงานวิจัยของ K.Park และคณะ โดย (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ พบว่างานวิจัยของ K.Park และคณะ จะมีโครงสร้างของ CuO ปนอยู่ จะสรุปได้ว่าชิ้นงานที่เตรียมได้เมื่อนำไปทำละลายด้วยกรดไนตริกแล้ว จะมีโครงสร้างของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เท่านั้น

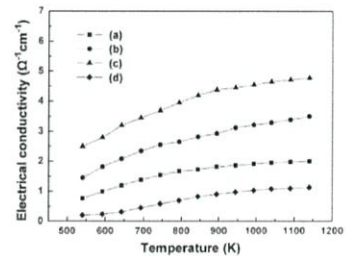
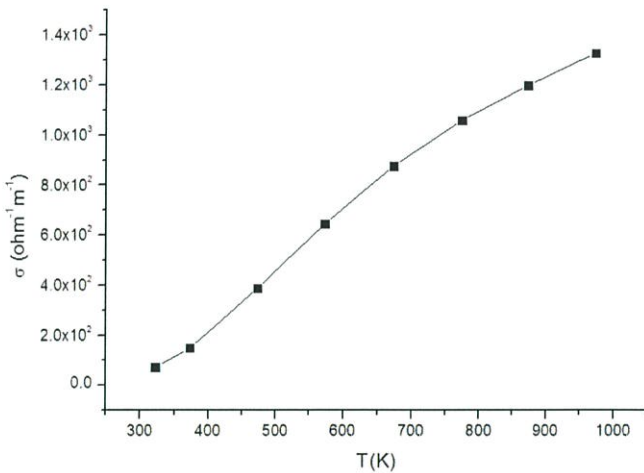
4.4 ผลการวัดเครื่อง ZEM – 3

การวัดด้วยเครื่อง ZEM – 3 (Seebeck Coefficient / Electric Resistance Measuring System) เป็นผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้าพร้อมกัน ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 700°C ของชิ้นงานที่เตรียมโดยเงื่อนไข $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ซึ่งผลจากการวัดค่าที่ได้จะสามารถนำมาเขียนกราฟได้ดังรูปที่ 21 และ 22



งานวิจัย K.Park และคณะ

รูปที่ 21 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค



งานวิจัย K.Park และคณะ

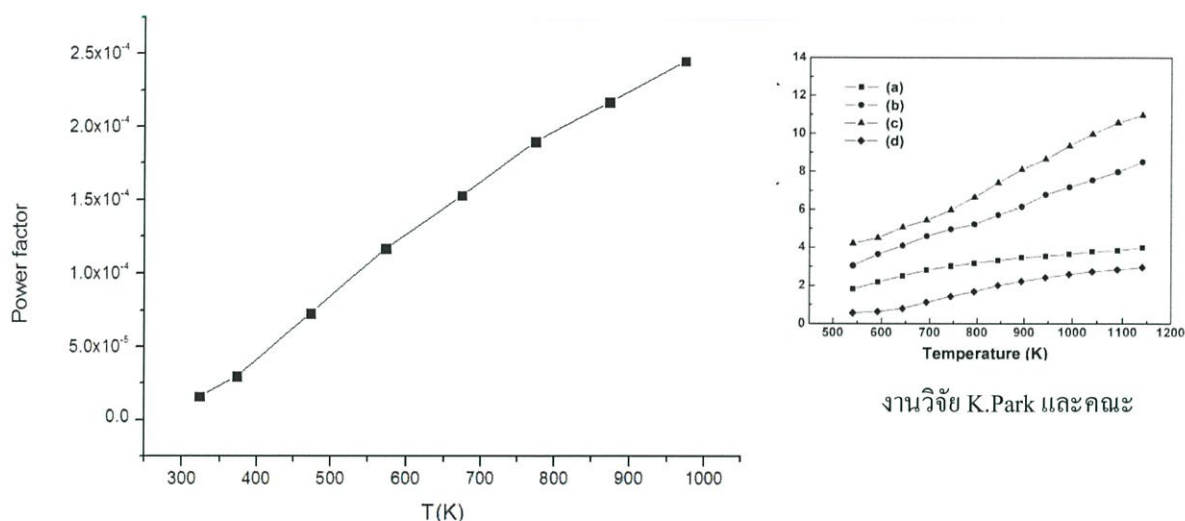
รูปที่ 22 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า

จากรูปที่ 21 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จะพบว่ากราฟมีความคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ K.Park ซึ่งจะได้ว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูงที่สุดเท่ากับ 4.7×10^{-4} ที่อุณหภูมิประมาณ 300 K แล้วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลง เนื่องจากความหนาแน่นพาหะมากขึ้น มีค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิ 650 K จากนั้นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้นด้วย เนื่องจากอุณหภูมิสูงมาก ๆ ความหนาแน่นของพาหะมากขึ้นจึงทำให้เกิดการชนกันของพาหะและอะตอมของสารเจือ พาหะจึงเกิดการกระเจิงทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นด้วย

จากรูปที่ 22 เป็นกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าสภาพนำไฟฟ้า จากกราฟจะเห็นว่าชิ้นงานที่เตรียมได้เป็นสารกึ่งตัวนำประเภท P-type เนื่องจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่วัดได้มีค่าเป็นบวก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพการนำไฟฟ้าก็จะเพิ่มตามไปด้วย เนื่องจากชิ้นงานเป็นลักษณะของสารกึ่งตัวนำ

4.5 ค่า Power factor ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

เป็นการคำนวณจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้า คำนวณได้จากสมการเพาเวอร์แฟกเตอร์ ($\alpha^2 \sigma$) และเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์กับอุณหภูมิ จะได้กราฟออกมามีลักษณะดังรูปที่ 23



รูปที่ 23 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์

จากรูปที่ 23 เป็นความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ คำนวณได้จากข้อมูลในรูปที่ 21 และรูปที่ 22 แล้วนำมาเขียนกราฟ โดยให้แกน X คือ อุณหภูมิ และแกน Y คือ ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ จากกราฟจะเห็นว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ก็สูงขึ้นด้วย ค่า Power factor ที่สูงที่สุดคือ $2.45 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 700 °C ซึ่งจะสูงกว่างานวิจัย K.Park และคณะ ที่ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เท่ากับ $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ดังนั้นจากกราฟนี้พบว่า ชิ้นงานที่เตรียมโดยเจือไน CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ และกำจัด CuO นั้นมีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีขึ้น

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นสังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของสารประกอบ ประเภท $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ใช้ปฏิกิริยาของแข็ง โดยการผสมผง CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 เป็นสารตั้งต้น เมื่อนำชิ้นงานที่ได้จากการทดลองไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM ผลที่ได้พบว่าโครงสร้างของชิ้นงานที่เตรียมได้คือ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จะเห็นว่ามีโครงสร้าง CuO ปนอยู่ ซึ่งจะมีคุณสมบัติเป็นฉนวน ทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานต่ำ จึงเกิดเป็นโครงสร้างที่ไม่ต้องการ

นำชิ้นงานที่เตรียมโดยเงื่อนไข $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ หลังจากทำละลายด้วยกรดไนตริกไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค SEM โดยโหมด Back Scattered Electrons ผลที่ได้พบว่าโครงสร้างของ CuO หายไป จากนั้นนำชิ้นงานดังกล่าว ไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วย SEM ในโหมด Secondary Electrons เพื่อศึกษาโครงสร้างของชิ้นงาน พบว่าโครงสร้างของชิ้นงานที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง ขนาดของเกรนประมาณ 1 – 5 ไมโครเมตรเพื่อให้ทราบถึงองค์ประกอบและโครงสร้างผลึกของชิ้นงานที่เตรียมได้ จึงนำชิ้นงานไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยวิธี XRD เมื่ออ้างอิงจากงานวิจัยของ K.Park และคณะ ได้ผลการวิเคราะห์พบว่าโครงสร้างของ CuO หายไป และเมื่อนำกราฟที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลมาตรฐานซึ่งช่วยยืนยันว่าชิ้นงานที่เตรียมได้เป็นโครงสร้างที่เราต้องการ แล้วได้นำชิ้นงานไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำไฟฟ้าพร้อมกัน มีค่าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง $700\text{ }^\circ\text{C}$ ด้วยเครื่อง ZEM – 3 พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงสามารถบอกได้ว่าชิ้นงานมีความเป็นฉนวนน้อยลงและมีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีกว่าเดิม และยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การนำไฟฟ้าก็เพิ่มขึ้นด้วย แล้วนำไปคำนวณค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์จากสมการ $(\alpha^2\sigma)$ ได้ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ที่สูงที่สุดคือ $2.45 \times 10^{-4}\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ $700\text{ }^\circ\text{C}$ ดังนั้นชิ้นงานที่เตรียมโดยเงื่อนไข $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ และกำจัด CuO นั้นมีคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] ดร.สมชาย เจียจิตต์สวัสดิ์. เทอร์โมอิเล็กทริก เทคโนโลยีแห่งวันวานที่กำลังถูกจับตา. ฉบับที่ 32 ธันวาคม 2010-มกราคม 2011 หน่วยวิจัยพลังงานสะอาด ภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
- [2] เจนศักดิ์ เอกบุรณะวัฒน์ และ สมิต อินทร์ศิริพงษ์. ผู้นำเอ็นเทอร์โมอิเล็กทริก. สาขาวิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเอเชียอาคเนย์. การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 1 วันที่ 11-13 พฤษภาคม 2548
- [3] X-ray Diffractometer (XRD). ศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm
- [4] Scanning Eletron Microscopy (SEM). วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
<http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>
- [5] ZEM-3. Seebeck Coefficient/Electric Resistance Measuring System. ULVAC-RIKO, Inc.
- [6] สารกึ่งตัวนำ. วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. <http://th.wikipedia.org/wiki/สารกึ่งตัวนำ>
- [7] K. Park , K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahmc. Improvement in thermoelectric properties of CuAlO₂ by adding Fe₂O₃ . Journal of Alloys and Compounds 437(2007)1-6
- [8] V Saravamakamman, T. Radhakishnam. Structural, Electrical and Optical Characterization of CuO thinfilms Prepared by Spray Pyrolysis Technique. International Journal of Chemtech Research.

ภาคผนวก

Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3

K. Park^{a,*}, K.Y. Ko^a, H.-C. Kwon^b, S. Nahm^c

^a Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Republic of Korea

^b Advanced Material Development Center, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon 406-800, Republic of Korea

^c Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Republic of Korea

Received 13 April 2006; received in revised form 14 July 2006; accepted 18 July 2006

Available online 6 September 2006

Abstract

Fe addition up to $x=0.1$ in $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) led to an increase in electrical conductivity with an increase in Fe content because of increases in the grain size, density, and carrier density. On the other hand, Fe substitution up to $x=0.1$ caused a decrease in the Seebeck coefficient due mainly to an increase in carrier density. The highest value of power factor ($1.1 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) was attained for $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ at 1140 K. We have demonstrated in the present study that Fe addition is highly effective for enhancing high-temperature thermoelectric properties of CuAlO_2 . © 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$; Electrical conductivity; Seebeck coefficient; Power factor; Thermoelectric properties

1. Introduction

Development of thermoelectric materials which convert heat into electrical energy is expected to promote the efficient use of energy. The performance of thermoelectric materials is usually evaluated in terms of their thermoelectric figure-of-merit Z , $Z = \sigma \alpha^2 / \kappa$, where σ , α , and κ are the electrical conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity, respectively [1]. Since good thermoelectric performance requires large values of Z , it is necessary to obtain high σ , high α , and low κ . However, these three properties are interrelated. For example, an increase in σ ordinarily results in a decrease in α , and high σ leads to high κ . Therefore, it is difficult to obtain a high Z for the current thermoelectric materials. Until now, thermoelectric materials such as PbTe, SiC, SiGe, and FeSi₂ have shown a high value of the high-temperature Z [1–5]. However, they are easily decomposed or oxidized at high temperatures in air. Therefore, practical utilization of these materials as power generators has been limited. Metal oxides have recently been studied as alternative thermoelectric materials because of their high thermal and chemical stability at high temperatures in air, easy manufacture, and low manufacturing cost [6–9].

In general, the thermoelectric performance of metal oxides is lower than that of semiconductor alloys. In 1997, Terasaki et al. [6] reported a new thermoelectric material, NaCo_2O_4 , which has a high Z ($8.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) and a large α ($100 \mu\text{V K}^{-1}$) at 300 K. Since then, NaCo_2O_4 -based systems have been extensively studied [6–9]. However, their application is quite limited because of the volatility of sodium above 1073 K and hygroscopicity of NaCo_2O_4 in air [10]. It is thus necessary to develop new oxide materials with both high performance and environmental stability. Development of new oxide materials is still the most important issue for practical applications of thermoelectric power generation [11,12]. For the present study, we selected as a candidate material CuAlO_2 with delafossite structure. Its crystal structure has been extensively studied by Ishiguro et al. [13]. Koumoto et al. [14] first reported CuAlO_2 to be a promising material for thermoelectric energy conversion, i.e., the power factors of $\sim 1.04 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ and $\sim 2.0 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ at 1073 K for single crystal and polycrystal CuAlO_2 , respectively. Recently, Chattopadhyay et al. [15] studied the thermoelectric and electrical properties of CuAlO_2 thin films deposited by the dc-sputtering method. It is well known that the adjustment of microstructure and carrier concentration by substitution is a feasible way to improve thermoelectric performance. In the present study, the thermoelectric properties of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ceramics fabricated by the solid-state reaction method are studied, especially with regard to the addition of Fe to CuAlO_2 .

* Corresponding author. Tel.: +82 2 3408 3777; fax: +82 2 3408 3664.
E-mail address: kspark@sejong.ac.kr (K. Park).

2. Experimental

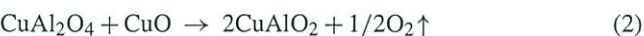
All samples of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$) were fabricated by a solid-state reaction starting from high-purity Al_2O_3 , CuO , and Fe_2O_3 powders. The mixture of the Al_2O_3 , CuO and Fe_2O_3 powders and ethyl alcohol was milled for 6 h using a planetary mill (FRITSCH pulverisette 6) and a ZrO_2 ball as grinding media. The obtained slurries were dried at 353 K in an oven for 12 h. The thermal analysis of dried powder mixtures was carried out using a differential thermal/thermogravimetric analysis (DT/TGA) (TA Instrument SDT-2960) in the temperature range of 293–1473 K at a heating rate of 10 K min^{-1} in air. The mixed powders were calcined in a mullite crucible at 1073 K for 2 h. In order to identify the distribution of constituent elements in the calcined powders, secondary electron image (SEI) and elemental maps were investigated using an electron probe microanalysis (EPMA). The calcined powders were milled in the planetary mill for 6 h and dried at 353 K in an oven for 12 h. The dried powders were pressed using a hand press at a pressure of 98 MPa to prepare pellets of 5 mm thick and 20 mm diameter. The green compacts were heated at 1473 K for 20 h in air and then furnace cooled. The obtained sintered compacts were then crushed in an alumina mortar and milled in the planetary mill for 6 h. The resulting powders were pressed into pellets of 5 mm thick and 20 mm diameter and sintered at 1473 K for 20 h in air.

The porosity of the as-sintered $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples was measured by the Archimedes' principle. The crystal structure of the as-sintered samples was analyzed with an X-ray diffractometer (XRD; Rigaku DMAX-2500) using $\text{Cu K}\alpha$ radiation at 40 kV and 100 mA. The microstructure of the as-sintered samples was investigated by using a scanning electron microscope (SEM; Hitachi S4700). In order to measure the thermoelectric properties as a function of temperature, the electrical conductivity σ and the Seebeck coefficient α were simultaneously measured over a temperature range of 540–1140 K.

The samples for the measurements of thermoelectric properties were cut out of the sintered bodies in the form of rectangular bars of $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ with a diamond saw and polished with SiC emery papers. After four grooves were put on the rectangular bars, Pt wires were wound along the grooves. Holes ($\sim 1.0 \text{ mm}$ diameter) in the middle of the two end grooves of the samples were machined. The heads of the two Pt/Pt-Rh (13%) thermocouples were embedded in the two holes, and the temperature at the holes was measured. Electrical conductivity σ was measured by the direct current (dc) four-probe method. For thermopower measurements, a temperature difference ΔT in the sample was generated by passing cool Ar gas over one end of the sample placed inside a quartz protection tube. The temperature difference ΔT between the two ends of each sample was controlled to be 4–6 K by varying the flowing rate of Ar gas. The thermoelectric voltage ΔE measured as a function of the temperature difference ΔT gave a straight line. The Seebeck coefficient α was calculated from the relation $\alpha = \Delta E / \Delta T$.

3. Results and discussion

In order to understand the temperature and weight changes during the synthesizing process, and to determine the calcining temperature of the mixed powders, DT/TGA curves in air were obtained. Simultaneous DT/TGA curves for mixed powders of Fe-free CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples are shown in Fig. 1(a and b), respectively. Due to the solid-state reaction of the mixed powders, a weight loss of 4.3%, accompanied with endothermic reaction, for the mixed powders of CuAlO_2 sample occurs at 1342–1368 K. This is due to the following solid-state reactions in the mixed powders to form CuAlO_2 [16].



The temperature of the solid-state reaction of the mixed $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powders decreases with an increase in Fe content. In fact, the solid-state reaction of the mixed powders of

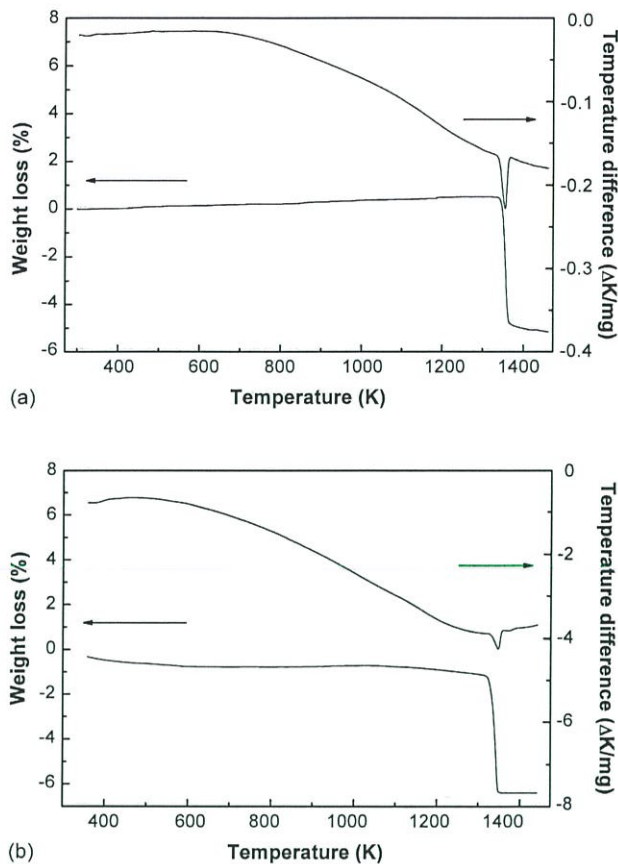
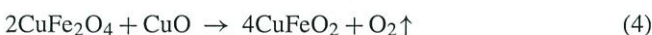
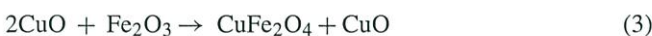


Fig. 1. DT/TGA curves for mixed powders of (a) CuAlO_2 and (b) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples.

$\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ sample occurs at 1324–1359 K. It was found that the distribution of constituent elements in the calcined powders was relatively homogeneous. For example, the SEI and elemental maps obtained from the calcined powders of $\text{CuAl}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ sample is shown in Fig. 2.

Fig. 3 shows the XRD patterns of the as-sintered $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples. The crystal structure of the sintered CuAlO_2 bodies is rhombohedral, $R\bar{3}m$, $a = 2.8567 \text{ \AA}$ and $c = 16.943 \text{ \AA}$ [17], along with a small amount of unreacted CuO with a monoclinic structure, $a = 4.653 \text{ \AA}$, $b = 3.410 \text{ \AA}$, and $c = 5.108 \text{ \AA}$ [18]. The measured lattice parameters closely agree with those previously reported for this material [19]. For the Fe-added $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, in addition to the CuAlO_2 and CuO , Fe_2O_3 and CuFeO_2 phases were observed. The second phase Fe_2O_3 belongs to the space group $P4_132(213)$ and has a cubic structure ($a = 8.352 \text{ \AA}$) [20]. Also, the crystal structure of CuFeO_2 belongs to the space group $R\bar{3}m$ with $a = 3.031 \text{ \AA}$ and $c = 17.092 \text{ \AA}$ in the hexagonal description [21]. The Cu^{1+} ions in CuFeO_2 are primarily coordinated to two O^{2-} ions, as in Cu_2O , in a linear O–Cu–O array parallel to the c -axis of the hexagonal structure [21,22]. The CuFeO_2 phase is believed to be formed by the following reactions [23]:



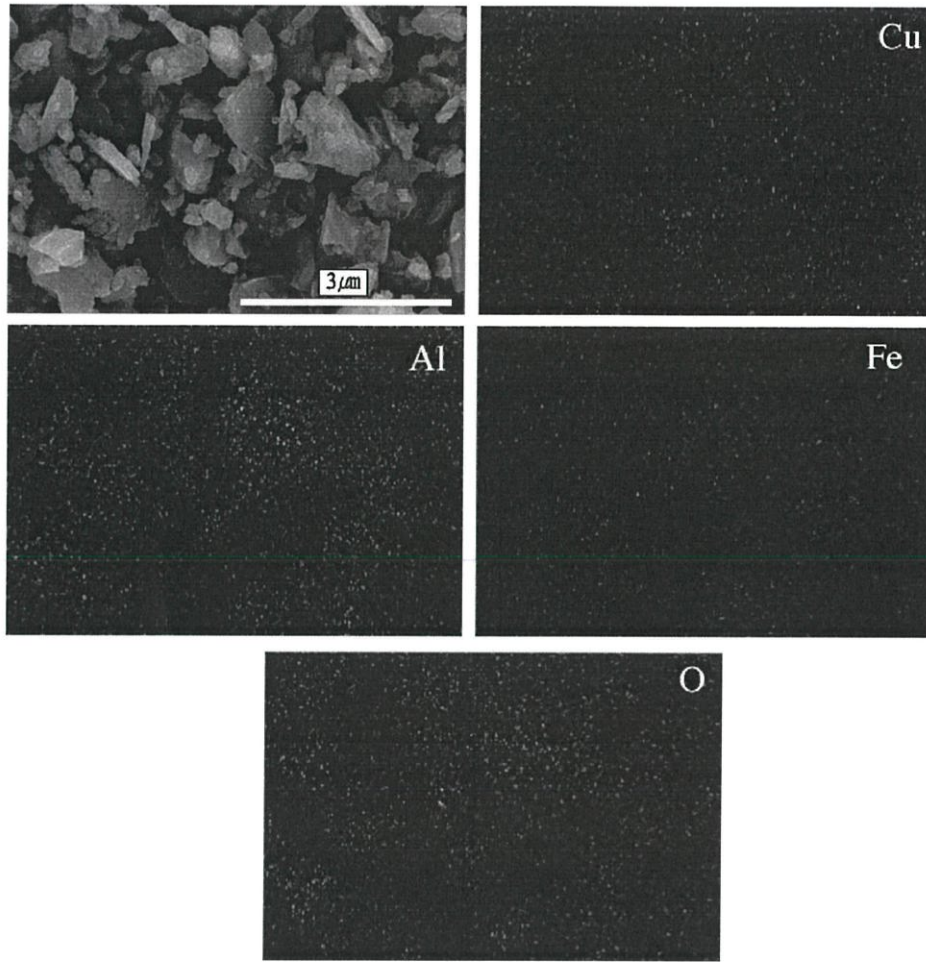


Fig. 2. SEI and elemental maps obtained from the calcined powders of $\text{CuAl}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ sample.

It was found that the intensity of the CuFeO_2 peak increased with an increase in Fe content.

The peaks of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ phase for the Fe-added $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ were found to shift toward lower angles with

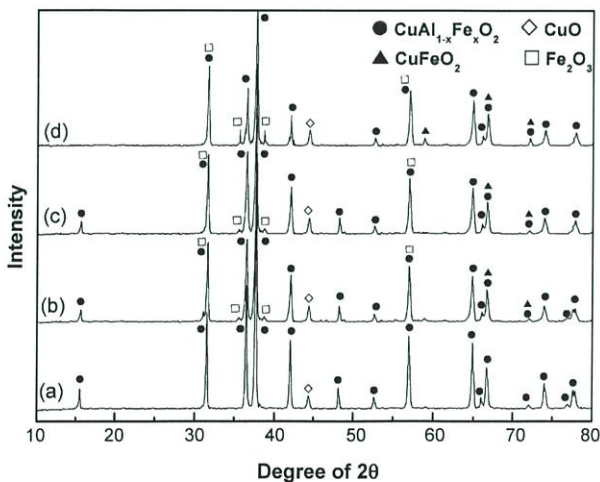


Fig. 3. XRD patterns of as-sintered (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, and (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples.

an increase in Fe content up to $x=0.05$, indicating that the lattice parameter of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ phase increased up to the Fe content. As a result, one can conclude that the added Fe ($x \leq 0.05$) is present on the Al site of CuAlO_2 lattice to form a solid solution. The ionic crystal radii of Fe^{3+} and Al^{3+} are 0.65 and 0.53 Å, respectively [24]. Also, the lattice constant of the Fe-added $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ decreased gradually by further increasing the Fe content. The lattice parameter of as-sintered $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples as a function of Fe content is shown in Fig. 4.

Fig. 5 shows the SEM images of the as-sintered $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples. It was found that as the amount of Fe in the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples increased the grain size increased from 0.94 to 2.73 μm, and the relative density increased from 70.7 to 89.9% of the theoretical density, as given in Table 1. Most pores were located at the grain boundaries. It is considered that Fe addition increases the rate of grain growth and densification during isothermal sintering at 1473 K. The added Fe_2O_3 raises the effective diffusion coefficient, allowing pores to shrink faster. As a result, pores stay attached to grain boundaries during grain growth because smaller pores can migrate faster, resulting in an increase in density [25,26]. In addition, an increase in the surface diffusion coefficient in

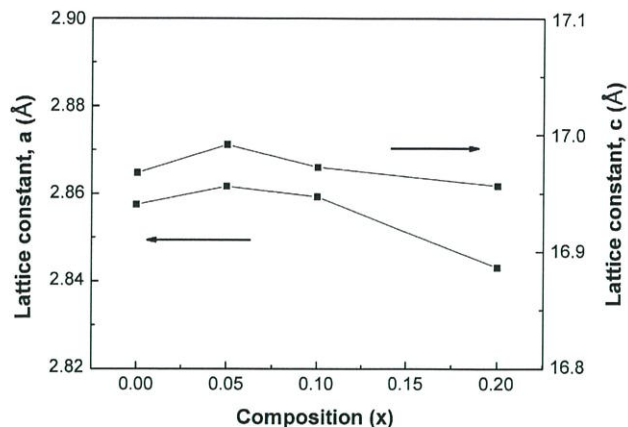


Fig. 4. Lattice parameter of as-sintered $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples as a function of Fe content.

Table 1

Grain size and relative density of the prepared $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples

	Grain size (μm)	Porosity (%)
CuAlO_2	0.94	70.7
$\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$	1.86	83.6
$\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	2.08	85.2
$\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$	2.7	89.9

terms of the Fe addition accelerates the coarsening of grains [25].

The temperature dependence of the electrical conductivity σ for the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples is shown in Fig. 6. Electrical conductivity increased with increasing

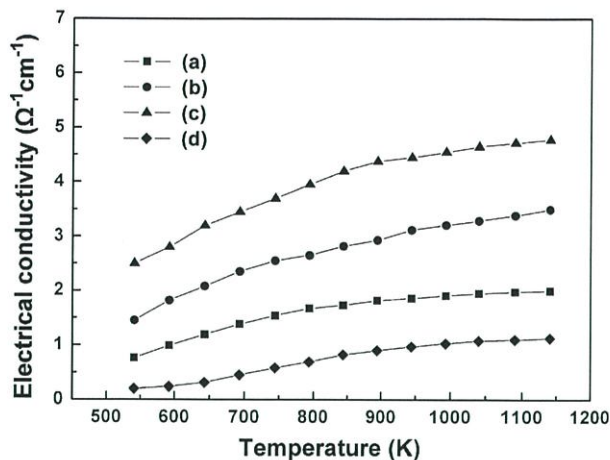


Fig. 6. Electrical conductivity of (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, and (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples as a function of temperature.

temperature over the measured temperature range, indicating semiconducting behavior, which may be due to the deviation from the stoichiometric composition of the components induced by the defect equilibrium [27]. The positive holes in CuAlO_2 are generated from ionized Cu vacancies and/or interstitial oxygens within the crystallite sites of the material [27]. The defect chemistry plays an important role in the electrical conductivity.

It is of particular interest that the addition of Fe up to $x=0.1$ gives rise to an increase in electrical conductivity. There are two possible reasons for increase in the conductivity. First, as discussed previously, Fe addition leads to an increase in density, resulting in an increase in the time between electron scattering

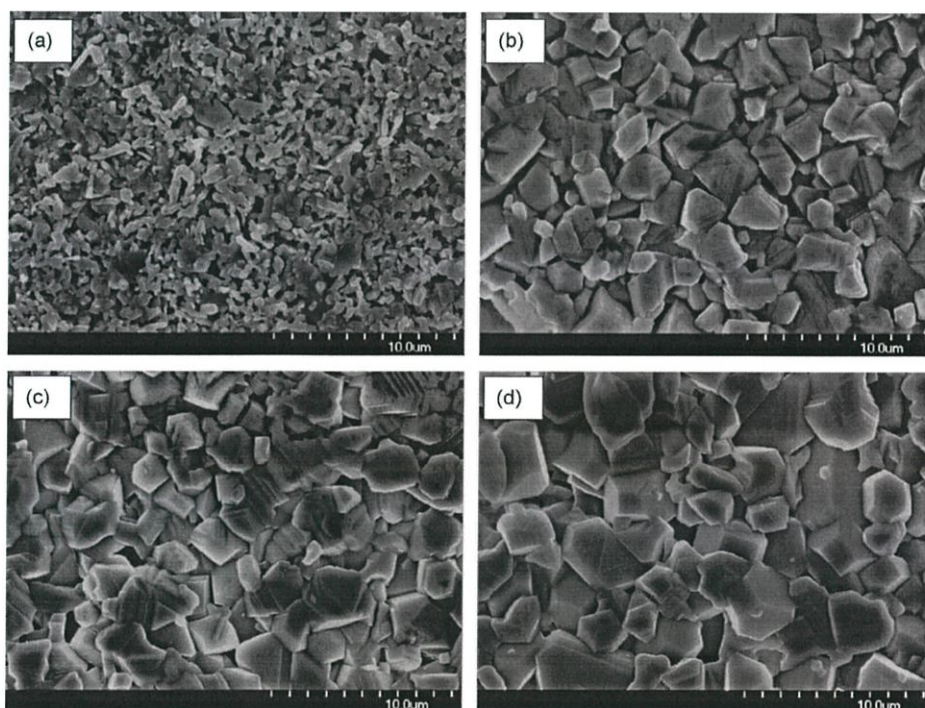


Fig. 5. SEM images of as-sintered (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, and (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples.

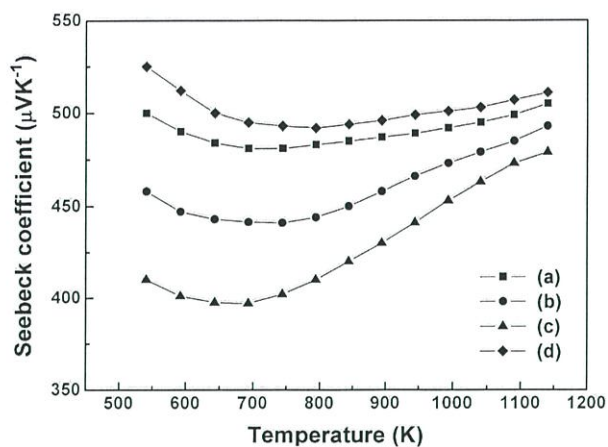


Fig. 7. Seebeck coefficient of (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, and (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples as a function of temperature.

events of charge carriers, thus increasing electrical conductivity. Second, individual grains in the polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ are separated by grain boundaries, which are less dense and regularly packed compared to the bulk of the grains [28]. As a result, the grain boundary plays an important role in the conduction process and it acts as the region of enhanced scattering center for conduction electron. As discussed earlier, Fe addition increases grain size, giving rise to an increase in the possibility of conduction electrons moving toward the neighboring sites and thus increasing electrical conductivity [29].

However, the electrical conductivity of $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ is lower than that of CuAlO_2 . This is due to the fact that although an increase in both the density and the grain size leads to an increase in the electrical conductivity, the amount of Fe_2O_3 , which has quite a low electrical conductivity, increases with an increase in Fe content [30], thus decreasing overall electrical conductivity. In addition, the CuFeO_2 detected in the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.2$) samples scarcely affect the electrical conductivity. The electrical conductivity of CuFeO_2 is similar to that of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ [31].

Fig. 7 shows the Seebeck coefficient α of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples as a function of temperature. The sign of the Seebeck coefficient is positive for the measured temperature range, indicating that the major conductivity carriers are holes. The values of the Seebeck coefficient for the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples decreases with increasing temperature and then increases. In addition, Fe addition up to $x=0.1$ decreases the Seebeck coefficient, implying that Fe addition leads to an increase in carrier density. In general, the value of the Seebeck coefficient decreases with increasing carrier density in common semiconductors [1]. An increase in carrier density leads to an increase in electrical conductivity. In addition, the value of the Seebeck coefficient for $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ sample is higher than that of other samples owing to a large amount of second phase Fe_2O_3 with a large Seebeck coefficient [32].

Power factor $\sigma\alpha^2$ is calculated by using the electrical conductivity σ and the Seebeck coefficient α . The power factor

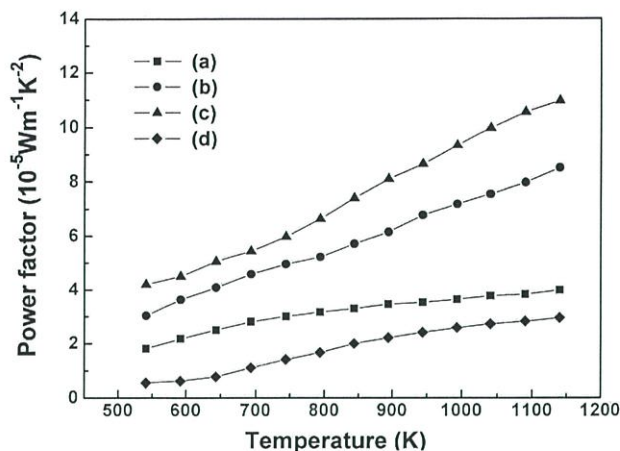


Fig. 8. Power factor of (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, and (d) $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ samples as a function of temperature.

calculated from the data in Figs. 6 and 7 is plotted in Fig. 8. The power factor of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) samples increases with an increase in temperature. Fe addition up to $x=0.1$ leads to a significant increase in the power factor because it significantly increases the electrical conductivity. The highest value of power factor ($1.1 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) was attained for $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ at 1140 K. The obtained power factors of the Fe-added $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples are similar to those of the single crystal CuAlO_2 and are much higher than those of the polycrystalline CuAlO_2 reported previously [14,33]. In addition to their high power factors, the Fe-added $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ceramics have advantages for use in thermoelectric devices, i.e., thermal and chemical stability under air or oxidizing atmospheres at high temperatures. Based on the above findings, it is believed that the polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ could be promising for thermoelectric applications at high temperatures.

4. Conclusions

The sintered $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) bodies contained the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ phase with a rhombohedral structure, $R\bar{3}m$, along with second phases such as CuO , Fe_2O_3 , and CuFeO_2 phases. As the amount of Fe in the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples increased, the grain size increased from 0.94 to 2.73 μm and the relative density increased from 70.7 to 89.9% of the theoretical density. Fe addition up to $x=0.1$ increased electrical conductivity because of increases in the grain size, density, and carrier density of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples. On the other hand, the Seebeck coefficient of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples up to $x=0.1$ decreased with an increase in Fe content mainly because of an increase in carrier density. $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ sample showed the highest Seebeck coefficient. Fe addition up to $x=0.1$ significantly increased the power factor because of a significant increase in the electrical conductivity. The highest value of power factor ($1.1 \times 10^{-4} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$) was attained for $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ at 1140 K. The addition of Fe to CuAlO_2 was highly effective for enhancing high-temperature thermoelectric properties.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the financial support provided for this research by the Korea Energy Management Corporation (KEMCO).

References

- [1] C.M. Bhandari, D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [2] M. Ito, W.-S. Seo, K. Koumoto, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 209.
- [3] C.H. Pai, Y. Sasaki, K. Koumoto, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2922.
- [4] C.B. Vining, W. Laskow, J.O. Hanson, R.R. Van der Beck, P.D. Gorsuck, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 4333.
- [5] W.-S. Cho, S.-W. Choi, K. Park, *Mater. Sci. Eng. B* 68 (1999) 116.
- [6] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* 56 (1997) R12685.
- [7] I. Terasaki, *Phys. B* 328 (2003) 63.
- [8] K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 4644.
- [9] Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, I. Terasaki, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 10580.
- [10] I. Terasaki, Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics International Thermoelectric Society, 1999, p. 569.
- [11] Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W.-S. Seo, K. Koumoto, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 1094.
- [12] G. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q. Pu, B. Liu, *Solid State Commun.* 124 (2002) 73.
- [13] T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani, M. Kato, *J. Solid State Chem.* 40 (1981) 170.
- [14] K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 251.
- [15] A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, *Thin Solid Films* 474 (2005) 261.
- [16] K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, *Thin Solid Films* 411 (2002) 129.
- [17] JCPDS Card File: 35-1401.
- [18] JCPDS Card File: 02-1040.
- [19] R.D. Shannon, D.B. Rogers, C.T. Prewitt, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 713.
- [20] JCPDS Card File: 39-1346.
- [21] A. Pabst, *Am. Mineral* 31 (1946) 539.
- [22] C.T. Prewitt, R.D. Shannon, D.B. Rogers, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 719.
- [23] T.R. Zhao, M. Hasegawa, T. Kondo, T. Yagi, H. Takei, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 151.
- [24] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976, p. 58.
- [25] J.E. Blendell, C.A. Handwerker, *J. Crystal Growth* 75 (1986) 138.
- [26] M.P. Harmer, R.J. Brook, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 3017.
- [27] P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, New York, 1972, p. 19.
- [28] G.A. Chadwick, D.A. Smith, *Grain Boundary Structure and Properties*, Academic Press, London, 1976, pp. 235–264.
- [29] A. Banerjee, S. Pal, S. Bhattacharya, B.K. Chaudhuri, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 5125.
- [30] R.F.G. Gardner, F. Sweett, D.W. Tanner, *J. Phys. Chem. Solids* 24 (1963) 1175.
- [31] F.A. Benko, F.P. Koffyberg, *J. Phys. Chem. Solids* 48 (1987) 431.
- [32] K. Park, K.Y. Ko, unpublished work.
- [33] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219.