



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสร้างต้นแบบเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาสาร

สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuGaO_2 ด้วยการเจือ Fe

ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2557

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การสร้างต้นแบบเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในห้องปฏิบัติการเพื่อศึกษาสารสังเคราะห์
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuGaO_2 ด้วยการเจือ Fe
แหล่งเงิน งบประมาณเงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ 2557 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 452,660 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

หัวหน้าโครงการ อภาภรณ์ สกุลการะเวก ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอม
เกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ผู้ร่วมโครงการ สมชาย เกียรติกมลชัย ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผู้ร่วมโครงการ ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า
เจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ออกแบบระบบวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเพื่อใช้ในห้องปฏิบัติการ ระบบที่ออกแบบ
สามารถวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 100 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ระบบที่ออกแบบ
สอบเทียบความถูกต้องโดยการนำไปวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง CuGaO_2 ที่ถูกเจือด้วย
 Fe_2O_3 ค่าที่ได้ถูกนำไปเปรียบเทียบกับเครื่องมือมาตรฐาน ZEM-3 ผลการเปรียบเทียบพบว่าระบบที่
ออกแบบมีความถูกต้องที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริกส์, สัมประสิทธิ์ซีเบค, ZEM-3

Research Title: Construction of prototype Seebeck coefficient instrument in laboratory for studying CuGaO_2 thermoelectric material by Fe addition

Researcher:

1. Aparporn Sakulalavek Faculty of Science, Department of Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.
2. Somchai Kiatgamolchai Faculty of Science, Department of Physics, Chulalongkorn University.
3. Rachsak Sakdanuphab College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang.

ABSTRACT

In this research, Seebeck coefficient system was designed for using in laboratory. The design system is capable to measure Seebeck coefficient from room temperature to 100 °C. In addition, the system was calibrated by using CuGaO_2 doped with Fe_2O_3 sample which was measured by standard instrument ZEM-3. The comparison results were concluded that the design system had accuracy in confidence level of 95%.

Keywords: Thermoelectric , Seebeck coefficient, ZEM-3

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี ขอขอบคุณ นายพิจิตร คชชา ที่ให้ความอนุเคราะห์สอนการใช้โปรแกรม Lab View และให้คำปรึกษาด้านการออกแบบระบบจัดเก็บข้อมูลอัตโนมัติ ขอขอบคุณ นางสาวรุ่งนภา ทองละมุล ที่ช่วยเก็บและรวบรวมข้อมูล โดยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ประเภทส่งเสริมนักวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2557

อภาภรณ์ สุกุลการเวก
สมชาย เกียรติกมลชัย
ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญภาพ	VII
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
2.1 ปฏิกิริยาการเกิดเทอร์โมอิเล็กทริก	4
2.2 ปฏิกิริยาซีเบค	4
2.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	6
2.3.1 โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	6
2.3.2 หลักการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	7
2.3.3 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	8
2.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก CuGaO_2	9
2.5 วิธีการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้า	12
2.6 เครื่อง XRD (X- ray Diffractometer)	14
2.6.1 การเลี้ยวเบนของ X- ray (X- ray Diffractometer)	15
2.6.2 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	16
2.7 เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)	17
2.8 การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติ	21
2.8.1 ประเภทของสมมติฐาน	22
2.8.2 วิธีการทดสอบของสมมติฐาน	22
2.8.3 แหล่งของสมมติฐาน	24
2.8.4 ลักษณะของสมมติฐานที่ดี	25
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการดำเนินการวิจัย	
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างเครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	26
3.1.1 อุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน	26
3.1.2 การประกอบอุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน	27
3.1.3 เครื่องมือวัดความต่างศักย์และอุณหภูมิ	27
3.1.4 โปรแกรม LabVIEW	31
3.1.5 โปรแกรม SPSS (Statistics Package for the Social Sciences)	35

3.2	ขั้นตอนการทดสอบเครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	38
3.3	อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CuGaO_2	40
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล		
4.1	สารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	45
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.06$)	45
4.3	ภาพ SEM ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.06$)	47
4.4	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ	48
4.5	ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ	50
4.6	วิธีการเขียนโปรแกรม LabVIEW ควบคุมระบบ	51
4.7	วิธีการใช้โปรแกรม และการอ่านค่าต่างๆของโปรแกรม LabVIEW ที่ใช้ควบคุมระบบ	54
4.8	ผลของการศึกษาหาค่ากระแสและค่าความถี่ที่เหมาะสมสำหรับการทดลอง	57
4.9	ผลของการศึกษาการบอกชนิดของสารกึ่งตัวนำและการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดงจากเครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	59
4.10	ผลของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$	60
4.10.1	CuGaO_2	61
4.10.2	$\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$	62
4.11	การวิเคราะห์ผลเชิงสถิติของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากสารตัวอย่าง CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ ด้วยโปรแกรม SPSS เปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากเครื่องมือมาตรฐาน (ZEM-3)	63
4.11.1	CuGaO_2	63
4.11.2	$\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$	63
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ		
	ภาคผนวก	65
		66

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 กระบวนการและเงื่อนไขต่างๆสำหรับการเตรียม CuGaO_2 และ CuGa_2O_4	10
4.1 แสดงข้อมูลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง CuGaO_2	61
4.2 แสดงข้อมูลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$	62

สารบัญภาพ

รูปที่	หน้า
1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค	1
2.1 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค	4
2.2 ภาพการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากัน	5
2.3 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	6
2.4 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบ TEC	7
2.5 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบ TGE	8
2.6 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกกับการประยุกต์ใช้งาน	9
2.7 โครงสร้างของสารประกอบ Cu – Ga – O ที่อยู่ในโครงสร้าง delafossite	9
2.8 (a) โครงสร้าง spinel (b) ตำแหน่งอะตอม B (c) ตำแหน่งอะตอม A	10
2.9 เครื่อง ZEM-3	12
2.10 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	13
2.11 การแบ่งแรงดันไฟฟ้า	13
2.12 ภาพแสดงกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์	15
2.13 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	16
2.14 กราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	17
2.15 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM	18
2.16 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Secondary Electron Image (SEI)	19
2.17 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Backscattered Electron Image (BEI)	19
2.18 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Transmission Electron Image (TEI)	20
2.19 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer	21
3.1 อุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน	26
3.2 การประกอบอุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน	27
3.3 เครื่องมือวัดความต่างศักย์และอุณหภูมิ	28
3.4 วงจรของเทอร์โมคัปเปิล	30
3.5 แสดงผลของซีเบค (ก) กระแสในวงจรเปิด (ข) แรงเคลื่อนที่ตกคร่อมวงจรเปิด	30
3.6 แสดงการเข้าสู่โปรแกรมLabVIEW 2011	32
3.7 ตัวอย่าง Front Panel ของLabVIEW	33
3.8 ตัวอย่าง Block Diagram	34
3.9 โปรแกรม SPSS	35
3.10 การกำหนด Variable view	35
3.11 การกรอกข้อมูลใน Data View	36
3.12 การเลือกใช้คำสั่ง One - samples T Test	36
3.13 การใส่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต้องการทดสอบ	37

สารบัญภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.14 ตัวอย่างการแปลผล	37
3.15 แผนผังของระบบการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	38
3.16 แผนผังการควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์	39
3.17 เตาเผาเยื่อ Thermolyne	40
3.18 เครื่องอัดไฮโดรลิก	41
3.19 Aluminamortar	41
3.20 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series	42
3.21 อุปกรณ์อัดแห้ง	42
3.22 อุปกรณ์อัดเม็ด	43
3.23 อุปกรณ์ต่างๆที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน	43
3.24 สารตั้งต้น	44
4.1 สารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ใช้ในการทดลอง	45
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.06$)	46
4.3 เปรียบเทียบมุมเลี้ยวเบนของระนาบ (012) ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.06$)	47
4.4 ภาพถ่าย SEM ของ CuGaO_2 (a) $x = 0$, (b) $x = 0.02$, (c) $x = 0.04$ and (d) $x = 0.06$	48
4.5 (a) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและ (b) สภาพนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$)	49
4.6 ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$)	50
4.7 การเขียนโปรแกรม LABVIEW ควบคุมการวัดค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิ	51
4.8 การสร้างและตั้งชื่อตาราง	51
4.9 การวัดและอ่านค่าความต่างศักย์ (Volt)	51
4.10 การวัดและอ่านค่าอุณหภูมิแล้วแสดงผลบนกราฟ	52
4.11 การนำค่าอุณหภูมิด้านร้อนลบค่าอุณหภูมิด้านเย็น(Delta Temp)	52
4.12 การนำค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิแสดงบนตาราง	52
4.13 การสั่งโปรแกรมให้ทำงานเป็นลูป	53
4.14 การตั้งเวลาในการอ่านและวัดค่า	53
4.15 การนำข้อมูลที่วัดและอ่านค่าได้บันทึกไว้ในรูปแบบ Text file	53
4.16 การปรับค่าความถี่ในการวัดและบันทึกข้อมูล	54
4.17 โปรแกรม LABVIEW สำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	54
4.18 การเสียบสายวัดความต่างศักย์เข้ากับ DMM	55
4.19 การเสียบสายวัดความต่างศักย์เข้ากับ DMM	55
4.20 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคบนสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$	56
4.21 ตารางแสดงค่าทั้งหมดที่วัดได้ในโปรแกรม Microsoft Office Excel	57
4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเมื่อมีการจ่ายกระแสค่าต่างๆกับเวลา	58
4.23 กราฟแสดงผลการหาค่าความถี่ที่เหมาะสมต่อการทดลองที่ความถี่(a) 4 Hz (b) 2 Hz	58

สารบัญภาพ(ต่อ)

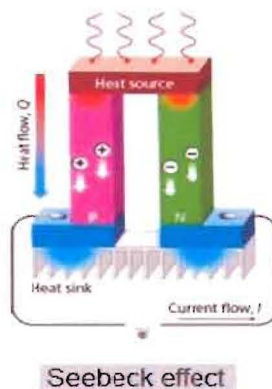
รูปที่	หน้า
4.24 กราฟแสดงผลการหาค่าความถี่ที่เหมาะสมต่อการทดลองที่ความถี่ 1 Hz	59
4.25 กราฟแสดงผลการทดสอบสารกึ่งตัวนำ Bi_2Te_3 เพื่อบอกชนิด (a) p type และ (b) n type	59
4.26 สัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดง	60
4.27 ผลจากการวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติของสารตัวอย่าง CuGaO_2	63
4.28 ผลจากการวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติของสารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$	64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของการวิจัย

ปัจจุบันพลังงานเป็นสิ่งที่มีความจำเป็นสำหรับมนุษย์ในการดำเนินกิจกรรมต่างๆ ในชีวิตประจำวันและการพัฒนาอุตสาหกรรมของประเทศพลังงานไฟฟ้าในประเทศไทยได้มาจากการเผาไหม้ก๊าซธรรมชาติเป็นหลักและเสริมด้วยการเผาไหม้ถ่านหินและน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานในการดำรงชีวิตอย่างต่อเนื่องมาเป็นเวลานานจนถึงปัจจุบัน โดยที่แหล่งพลังงานเหล่านี้เป็นแหล่งพลังงานสิ้นเปลืองและทำให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของโลกอย่างมากมาย ทั้งด้านปัญหามลภาวะและการเพิ่มขึ้นของก๊าซเรือนกระจกในยุควิกฤตพลังงานและสภาวะโลกร้อนนี้จึงได้มีการตื่นตัวในการลดการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การลดก๊าซเรือนกระจกและให้ความสำคัญในด้านการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ(Energy Efficiency) ดังนั้น จึงมีการแก้ปัญหาด้วยการแสวงหาและพัฒนาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สะอาด ปลอดภัย ไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานความร้อนใต้พิภพ พลังงานชีวมวล เป็นต้น โดยพลังงานความร้อนได้ถูกนำมาใช้เกือบทุกกิจกรรมของมนุษย์ เช่น กระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม ในเครื่องยนต์รถยนต์การขนส่งและอื่นๆ หลังจากความร้อนถูกนำมาใช้ในกระบวนการต่างๆแล้ว ความร้อนบางส่วนที่เหลือหรือพลังงานความร้อนสูญเสียเปล่าจะถูกปล่อยทิ้งสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์โลกร้อน ซึ่งถ้าเราสามารถนำความร้อนเหลือทิ้งเหล่านี้มาใช้ได้อีกเราก็จะสามารถประหยัดเชื้อเพลิงหลักที่ใช้อยู่ลงได้อีกไม่น้อย แม้ไม่สามารถกู้พลังงานที่สูญเสียไปในก๊าซเหลือทิ้งนี้กลับคืนมาใช้ใหม่ได้ทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามก็สามารถนำพลังงานกลับมาใช้ใหม่ได้มากมายทีเดียวเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก(Thermoelectric) จึงถูกใช้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งเพราะสามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนที่ปล่อยทิ้งสู่สิ่งแวดล้อมมาเป็นไฟฟ้าได้โดยอาศัยปรากฏการณ์ซีเบค(Seebeck effect) ถูกค้นพบโดยโทมัสโจแฮนน์ ซีเบค(Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันที่พบว่า เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของตัวนำสองชนิดจะทำให้เกิดไฟฟ้าไหลในวงจร



รูปที่ 1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค

ในการแปรรูปพลังงานความร้อนมาเป็นพลังงานไฟฟ้าที่จะให้ประสิทธิภาพสูงๆนั้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะต้องมีค่า ZT(Dimensionless figure of merits) ที่สูง ซึ่งต้องมีคุณสมบัติ 3 ประการ

1. พลังงานความร้อนของวัสดุนั้นต้องถูกขนย้ายด้วยประจุไฟฟ้าให้มากที่สุด ซึ่งก็ต้องมีค่าซีเบ็คที่สูงนั่นเอง
2. วัสดุนั้นต้องมีแรงต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งก็คือเป็นสื่อนำไฟฟ้าที่ดีมีเช่นนั้นพลังงานกระแสไฟฟ้าก็จะสูญเสียและเปลี่ยนกลับเป็นความร้อน
3. วัสดุนั้นต้องเป็นสื่อนำความร้อนที่ไม่ดี

โดยถ้าเราพิจารณาจากความสัมพันธ์พื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับพารามิเตอร์พื้นฐานหลักของวัสดุ คือ

$$ZT = \frac{s^2 \sigma T}{K} \dots\dots\dots (1)$$

เมื่อ S, σ , K และ T คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค สภาพนำไฟฟ้า สภาพนำความร้อน และอุณหภูมิสัมบูรณ์

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ซึ่งมีประสิทธิภาพสูงในปัจจุบัน คือสารประกอบระหว่าง Bi และ Te อาจมีการเจือปนสารอื่นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ ข้อดีของสารประกอบระหว่าง Bi-Te คือเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีประสิทธิภาพสูง มีงานวิจัยระบุว่า Bi_2Te_3 มี $ZT = 2.4$ ที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพจะลดลง ซึ่งเป็นข้อจำกัดของ Bi_2Te_3 นอกจากนี้สารตั้งต้น คือ Bi และ Te มีราคาสูง และ Te จะเป็นพิษที่อุณหภูมิสูง [2] วัสดุประเภทอื่นที่มีการค้นคว้าวิจัย เช่น สารประกอบของ Fe – Si แต่ปัญหาหลักของสารประกอบ Fe – Si คือขั้นตอนการสังเคราะห์ให้ได้โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำและจะต้องนำสารตั้งต้นไปหลอมในสุญญากาศหรือบรรยากาศของแก๊สเฉื่อยที่อุณหภูมิ 1450 °C เพื่อป้องกันการเกิด Fe_2O_3 และจะต้องนำชิ้นงานที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 800 °C – 950 °C นานมากกว่า 30 ชั่วโมงเพื่อให้ได้โครงสร้างของสารกึ่งตัวนำ [1]

ดังนั้นในการเลือกศึกษาและสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แต่ละประเภทขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ประสิทธิภาพ อุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ รวมถึงอุณหภูมิที่จะนำไปประยุกต์ใช้งาน ในงานวิจัยนี้สนใจสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์จากสารประกอบ CuGaO_2 เนื่องจาก

1. CuGaO_2 สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิไม่สูงมากคือ 1050 °C
2. จากการศึกษาเบื้องต้นผู้วิจัยพบว่า CuGaO_2 มีความเสถียรและไม่เปลี่ยนโครงสร้างในช่วงอุณหภูมิห้องถึง 700 °C
3. CuGaO_2 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คที่สูงมากกว่า 780 $\mu\text{V}/\text{K}$ แต่สภาพนำไฟฟ้าค่อนข้างต่ำ

ดังนั้นถ้าเราสามารถปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ CuGaO_2 ได้ จะทำให้สามารถนำ CuGaO_2 มาประยุกต์ใช้งานด้านเทอร์โมอิเล็กทริกได้และสามารถต่อยอดสู่การขึ้นรูปเป็นเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลได้

นอกจากนี้จากสมการ (1) จะเห็นว่าในบรรดาตัวแปรเหล่านี้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค(S) คือตัวแปรสำคัญโดยที่ S ขึ้นกับอุณหภูมิดังนั้นสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงมักถูกนำมาใช้ในการเลือกวัสดุที่มีคุณสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปประยุกต์ใช้งานด้านเทอร์โมอิเล็กทริกและเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของสารกึ่งตัวนำที่จะนำมาใช้สร้างเทอร์โมอิเล็กทริกโดยทั่วไปจะวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยใช้เครื่องมือ ZEM-3 เป็นเครื่องวัดมาตรฐานแต่เนื่องจากค่าวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือดังกล่าวมีราคาแพงในงานวิจัยนี้จึงได้มีแนวคิดที่จะออกแบบและสร้างเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเบื้องต้นเพื่อใช้ในห้องปฏิบัติการซึ่งสามารถวัดค่าได้ตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิห้อง เพื่อความสะดวก รวดเร็ว ประหยัดเวลาและค่าใช้จ่ายก่อนที่นำชิ้นงานไปวัดที่เครื่อง ZEM-3 ที่อุณหภูมิสูงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อสังเคราะห์ CuGaO_2 ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้า โดยการเจือด้วย Fe
2. เพื่อสร้างเครื่องมือสำหรับวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์และปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuGaO_2 โดยการเจือด้วย Fe ในปริมาณต่างๆ คือ 0.0 % atom Fe, 0.1 % atom Fe, 0.2 atom Fe, 0.3 % atom Fe, 0.4 % atom Fe และ 0.5 % atom Fe และสร้างเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สามารถวัดได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

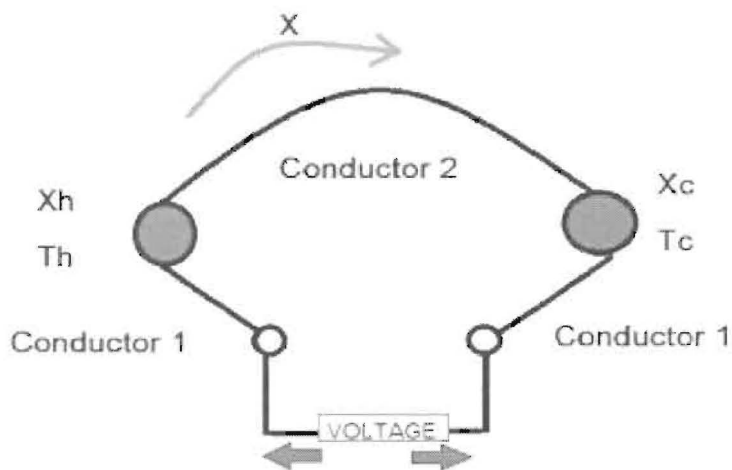
บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Effect)

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric effect) เป็นปรากฏการณ์การเปลี่ยนรูประหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า ความรู้เกี่ยวกับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเริ่มต้นขึ้นในปี ค.ศ.1821 โดย Thomas Johann Seebeck นักฟิสิกส์ชาวเยอรมันค้นพบว่า เมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิบริเวณรอยต่อของตัวนำ (Conductor) สองชนิด จะเกิดแรงดันและเกิดกระแสไฟฟ้าไหลภายในตัวนำเมื่อเป็นวงจรปิด ซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect) ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 Jean Chales Athanase Peltier นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสค้นพบว่า เมื่อนำตัวนำสองชนิดมาต่อกันแล้วทำการจ่ายกระแสให้ไหลผ่านตัวนำ ที่รอยต่อระหว่างตัวนำทั้งสองจะมีความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิเกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขึ้นอยู่กับทิศทางของกระแสไฟฟ้า ปรากฏการณ์นี้เรียกว่าปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect)

2.2 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)



รูปที่ 2.1 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค

จากรูปที่ 2.1 เส้นลวดโลหะสองชนิด (Conductor 1 และ Conductor 2) ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อ X_h ซึ่งมีอุณหภูมิสูง (T_h) และจุด X_c ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำ (T_c) พาหะไฟฟ้า (Carrier) ในตัวนำจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) ไปในทิศทางเดียวกันกับการถ่ายเทอุณหภูมิ (Temperature Gradient) ตามทิศทาง x ที่บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูง จึงพยายามแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่าเพื่อลดพลังงานลงทำให้พาหะไฟฟ้าอยู่ในภาวะสมดุล เนื่องจากลวดตัวนำ

ทั้งสองเป็นโลหะต่างชนิดกันจึงมีค่าสัมประสิทธิ์การเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิ (S) ไม่เท่ากัน และทำให้เกิดแรงดันคร่อมจุดเชื่อมต่อทั้งสอง สมการ (2.1) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ต่างกันของจุดต่อทั้งสองกับแรงดันที่เกิดขึ้น

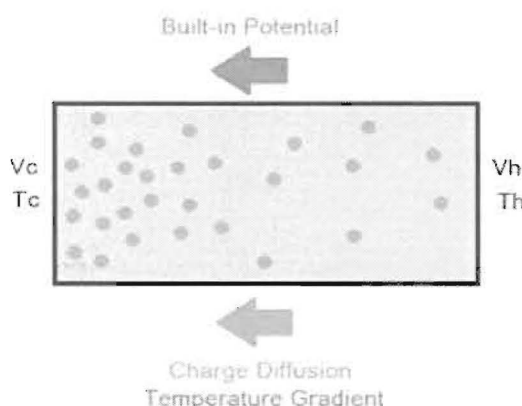
$$V = (S_1 - S_2)\Delta T \quad (2.1)$$

เมื่อ V = แรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างจุดต่อทั้งสอง (V)

S = สัมประสิทธิ์ซีเบคหรือค่าการเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิของโลหะชนิดต่างๆ (V/K)

ΔT = คือผลต่างของอุณหภูมิที่จุดต่อทั้งสอง (K)

ค่า S จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ คือ อุณหภูมิโครงสร้างอะตอม และชนิดของตัวนำ ซึ่งหากใช้ตัวนำต่างชนิดจะได้ค่า S ไม่เท่ากันทำให้ V ที่ได้จะมีค่าไม่เป็นศูนย์ อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ในยุคปัจจุบันจะใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ที่ผ่านกระบวนการเจือ (Doping) เพื่อให้ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน (ประจุลบ) เป็นพาหะข้างมากและชนิดพี (P-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีโฮล (ประจุบวก) เป็นพาหะข้างมาก



รูปที่ 2.2 ภาพการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากัน

พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดจะมีทิศทางการแพร่ (diffusion) เป็นไปตามรูปที่ 2.2 คือพาหะมีการไหลตามทิศทางการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำ การแพร่ของพาหะข้างมากก็จะเกิดการไหลของกระแส กรณีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอนกระแสก็จะไหลในทิศสวนทางกับการแพร่ในรูปที่ 2.2 ไหลจากซ้ายไปขวา และถ้าหากพาหะข้างมากเป็นโฮลกระแสที่เกิดขึ้นจะไหลทิศทางเดียวกันกับทางแพร่ในรูปที่ 2.2 จะไหลจากขวาไปซ้าย และแรงดัน (Built-in potential) ที่เกิดขึ้นระหว่างด้านทั้งสองที่มีอุณหภูมิแตกต่างกันสามารถอธิบายเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$S = -\Delta V/\Delta T = -(V_h - V_c)/(T_h - T_c) \quad (2.2)$$

เมื่อ V_h = แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านร้อน (V)

V_c = แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านเย็น(V)

T_h = อุณหภูมิด้านร้อน (K)

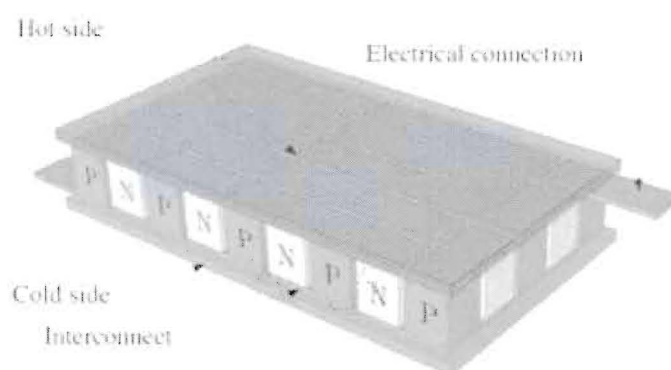
T_c = อุณหภูมิด้านเย็น หน่วย K

S = Seebeck Coefficient (V/K)

2.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric Module)

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจัดเป็นอุปกรณ์ที่อาศัยหลักการของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ซึ่งถูกนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ทำความเย็น (thermoelectric cooler) หรือถูกนำมาใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า (thermoelectric generator) วัสดุที่จะนำมาใช้เป็นอุปกรณ์ที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ดัดนั้น ตามหลักควรจะเป็นวัสดุที่มีค่าการเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิที่สูง หรือมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก ซึ่งคือวัสดุประเภทโลหะกึ่งตัวนำเนื่องจากมีประจุไฟฟ้าอิสระมาก ปัจจุบันเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นยังถือว่ามีประสิทธิภาพ (efficiency) ที่ต่ำมาก และถือว่าต่ำที่สุดในบรรดาวิธีการเปลี่ยนรูปพลังงานจากความร้อนทั้งหมดแต่เนื่องจากมีข้อเด่นในเรื่องของขนาดที่เล็กมากและไม่มีชิ้นส่วนขยับทำให้ปราศจากมลพิษทางเสียง จึงได้มีกลุ่มวิจัยส่วนหนึ่งยังคงศึกษาเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดียิ่งขึ้น

2.3.1 โครงสร้างของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล



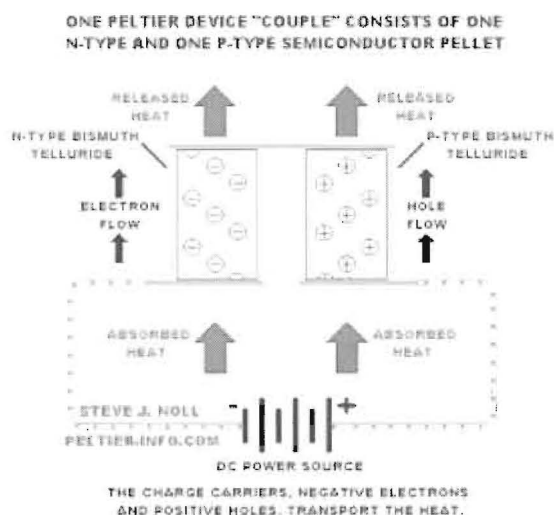
รูปที่ 2.3 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและชนิดพีจะอยู่แบบเรียงกันเป็นคู่มิโลหะนำไฟฟ้าเป็นจุดเชื่อม (Interconnect) ระหว่างสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด

2.3.2 หลักการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลนั้นสามารถทำงานได้สองแบบดังนี้

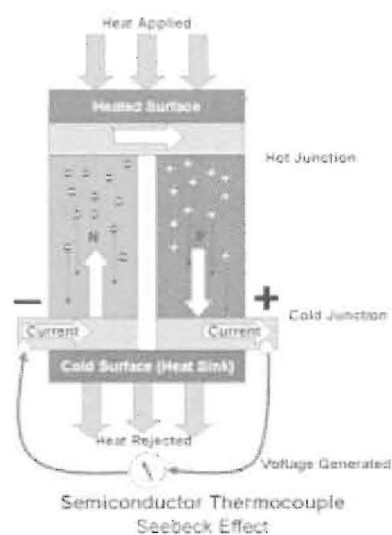
- Thermoelectric cooler(TEC)



รูปที่ 2.4 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบ TEC

การทำงานของโหมตนี้พัฒนามาจากปรากฏการณ์เพลเทียร์ จากรูปที่ 2.4 เมื่อจ่ายไฟฟ้า กระแสตรงให้กับโมดูลซึ่งยกมาอธิบายเพียงหนึ่งคู่พี-เอ็นในลักษณะนี้จะเป็นการลดพลังงานของพาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด กล่าวคือพาหะข้างมากของทั้งชนิดเอ็นและพี จะแพร่จากด้านล่าง (Cool Junction) พร้อมกับดูดความร้อนขึ้นมาด้านบน (Hot Junction) ทำให้ด้านล่างจะมีอุณหภูมิต่ำ และด้านบนจะมีอุณหภูมิสูง โดยที่กระแสจะไหลออกจากขั้วบวกของแหล่งจ่าย ไหลทิศทางเดียวกันกับพาหะข้างมากในชนิดพีหรือโฮล ผ่านโลหะตัวนำเข้าไป ไหลสวนทางกับทิศทางกับพาหะข้างมากในชนิดเอ็นหรืออิเล็กตรอน แล้วเข้าขั้วลบของแหล่งจ่ายในลักษณะทิศทวนเข็มนาฬิกา หากกลับขั้วแหล่งจ่ายทิศของกระแสจะกลับข้าง ด้านร้อนจะอยู่ด้านล่าง และด้านเย็นก็จะอยู่ด้านบน

- Thermoelectric generator (TEG)



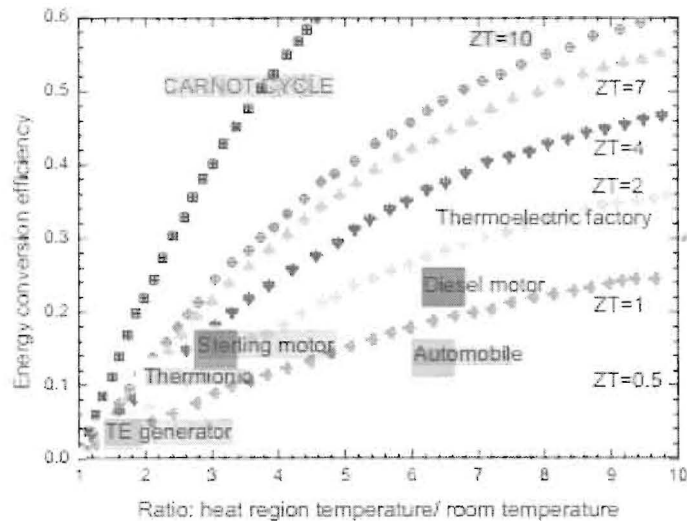
รูปที่ 2.5 การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลในรูปแบบ TEG

โหมตผลิตไฟฟ้าจะเป็นโหมตที่ใช้ความร้อนไปผลิตกระแสไฟฟ้าจากหลักของปรากฏการณ์ซีเบค โหมตนี้จะทำงานเมื่ออุณหภูมิของทั้งสองข้างของโมดูลเกิดความแตกต่างกัน ยกตัวอย่างการทำงาน จากภาพที่ 2.5 จะให้ความร้อนที่ด้านบน และระบายความร้อนออกที่ด้านล่าง ทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิโดยที่ด้านบนมีอุณหภูมิสูงกว่าจะทำให้พาหะข้างมากบริเวณนั้นมีพลังงานสูงตามไปด้วย พาหะข้างมากจะแพร่ลงมาด้านล่างที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า โดยพาหะข้างมากอิเล็กตรอนของชนิดเอ็นจะทำให้เกิดกระแสในทิศสวนทางขึ้นด้านบน และพาหะโฮลของชนิดพีจะทำให้เกิดกระแสทิศเดียวกันลงด้านล่าง เมื่อสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและพีมีโลหะที่นำไฟฟ้ามาเชื่อมเป็นจุดต่อและทำให้เป็นวงจรปิดกระแสจะไหลได้ครบวงจรในทิศตามเข็มนาฬิกา

หากทำการสลับข้างด้านที่ให้ความร้อนเป็นด้านล่างและด้านระบายความร้อนเป็นด้านบน จะทำให้กระแสไหลกลับทิศทวนเข็มนาฬิกา

2.3.3 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล

ซึ่งประสิทธิภาพของวัสดุพิจารณาจากค่า Figure of merit (Z) โดยมีนิยามดังสมการที่ (1.1) หรือพิจารณาได้จากผลคูณของค่า Z กับค่าอุณหภูมิเฉลี่ย (T) ขณะทำงาน คือ ZT เรียกว่า “Dimensionless figure of merit” ซึ่งเราสามารถนำค่า ZT ระดับค่าต่าง ๆ มาประยุกต์ใช้ได้ดังรูป



รูปที่ 2.6 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกกับการประยุกต์ใช้งาน

2.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ CuGaO_2

สารประกอบระหว่าง Cu_2O และ Ga_2O_3 โดยทั่วไปจะมีโครงสร้างหลัก 2 โครงสร้างคือ

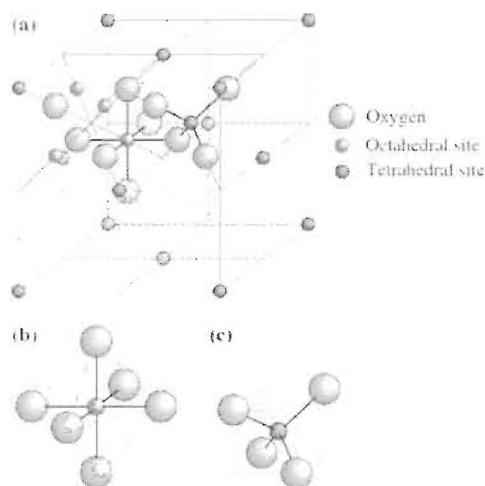
1. โครงสร้าง delafossite



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของสารประกอบ Cu-Ga-O ที่อยู่ในโครงสร้างของ delafossite

Delafossite เป็นสารประกอบในตระกูลออกไซด์ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_2 (Marquardt, 2006) โดยตำแหน่ง A จะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ Cu, Ag, Pt หรือ Pd ในขณะที่ตำแหน่ง B จะถูกแทนที่ด้วยอะตอมของ Fe, Co, Al, Ga และอื่นๆ [4] สารประกอบ Delafossite จะแสดงสมบัติของโลหะเมื่อตำแหน่ง A ถูกแทนที่ด้วย Pt หรือ Pd

2. โครงสร้าง spinel



รูปที่ 2.8 (a) โครงสร้าง spinel มีสูตรทั่วไปคือ AB_2O_4 เมื่อ A คือไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับ +2 และ B คือไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับ +3 ในโครงผลึกแบบ spinel ออกซิเจนไอออนจะอยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของโครงผลึก FCC ส่วนไอออนของ A และ B จะบรรจุอยู่ในช่อง tetrahedral และ octahedral

(b) ตำแหน่งอะตอม B บรรจุอยู่ในช่อง octahedral

(c) ตำแหน่งอะตอม A บรรจุอยู่ในช่อง tetrahedral

ตารางที่ 2.1 กระบวนการและเงื่อนไขต่างๆ สำหรับการเตรียม $CuGaO_2$ และ $CuGa_2O_4$

ผู้วิจัย	กระบวนการเตรียม	ผลที่ได้
R.B. Gall และคณะ (2005) [5]	ผสมผงของ Cu_2O และ Ga_2O_3 แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 1000 °C ถึง 1200 °C นาน 16 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีอัตราส่วนของ $O_2/N_2 = 0.1\%$	ได้ชิ้นงานที่มีโครงสร้าง delafossite ซึ่งมีสมบัติเป็น P-type และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ที่อุณหภูมิห้อง 780 $\mu V/K$ และ S จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น
Y. Kumekawa และคณะ (2010)	ผสมผงของ Cu_2O และ Ga_2O_3 แล้วบดโดยใช้ ball mill นาน 3 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 1100 °C นาน 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีการ flow แก๊ส	ได้ชิ้นงานที่มีโครงสร้าง delafossite เมื่อนำชิ้นงานไปอบที่อุณหภูมิ 700 °C ในอากาศนาน 12 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างของชิ้นงานที่เตรียมได้จะ

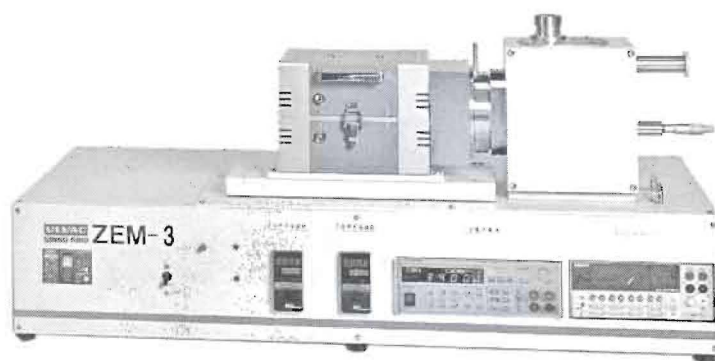
[6]	ไนโตรเจนและมีความดันของแก๊สออกซิเจนประมาณ 10^{-4} atm จากนั้นนำชิ้นงานไปอบที่อุณหภูมิ 700 °C ในอากาศนาน 12 ชั่วโมง	เปลี่ยนจาก delafossite เป็น spinel
K. Sumio และคณะ (2009) [7]	ผสมผงของ Cu_2O และ Ga_2O_3 แล้วบดโดยใช้ ball mill และเติมเอทานอลเพื่อเป็นตัวประสาน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 860 °C นาน 6 – 36 ชั่วโมง ในบรรยากาศที่มีการ flow แก๊สไนโตรเจนด้วยอัตรา 200 cm^3/min	ได้ชิ้นงานที่มีโครงสร้าง delafossite
A. Nathan และคณะ (2008) [8]	ผสมผงของ Cu_2O และ Ga_2O_3 ในอัตราส่วน $\text{Cu}_{0.09}\text{GaO}_2$ ถึง $\text{Cu}_{1.05}\text{GaO}_2$ จากนั้นนำไปบดโดยใช้ ball mill เป็นเวลา 4 ชั่วโมง นำไปอบที่อุณหภูมิ 1100 °C นาน 12 ชั่วโมงในบรรยากาศที่มีอัตราส่วนของ $\text{O}_2/\text{N}_2 = 0.1\%$ จากนั้นใช้กระบวนการ quenching	โครงสร้างของชิ้นงานที่เตรียมได้ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่ออัตราส่วนของชิ้นงานอยู่ระหว่าง $\text{Cu}_{0.09}\text{GaO}_2$ ถึง $\text{Cu}_{1.02}\text{GaO}_2$ ค่าสภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานประมาณ 0.01 S/cm
K. Gurunathan และคณะ (2008) [9]	ผสมผงของ Cu_2O และ Ga_2O_3 นำไปบดในอากาศที่อุณหภูมิ 500 °C นาน 5 ชั่วโมง ต่อด้วย 800 °C นาน 15 ชั่วโมง และนำไปอบอีกครั้งที่อุณหภูมิ 975 °C นาน 15 ชั่วโมง	ได้ชิ้นงานที่มีโครงสร้าง spinel แต่ยังคงพบโครงสร้างของ Cu_2O

จากตารางที่ 2.1 พบว่าปัจจัยที่สำคัญสำหรับการเตรียมชิ้นงานให้ได้โครงสร้าง delafossite มี 3 ประการ คือ

1. ต้องควบคุมปริมาณออกซิเจนในบรรยากาศที่ใช้เตรียมชิ้นงาน
2. ต้องใช้กระบวนการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (Quenching)
3. ต้องใช้อุณหภูมิในการอบประมาณ 1050 °C

2.5 วิธีการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้า

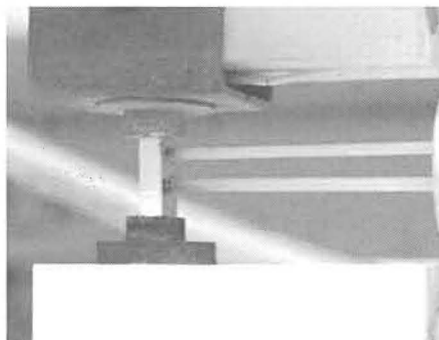
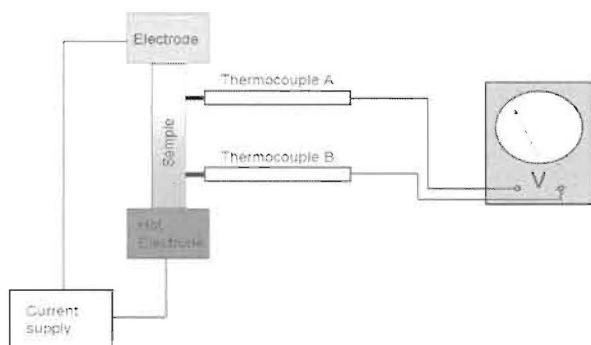
เทคนิคการตรวจวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ใช้กันอยู่ทั่วไปคือวิธีแบบDifferential และแบบIntegral ในวิธีแบบDifferential ได้จากการวัด dT หลายๆค่า และได้ dV ที่สอดคล้องที่อุณหภูมินั้นๆ ความชันของเส้นตรง dT - dV ถูกกำหนดให้เป็นค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมินั้นๆ วิธีแบบDifferentialดั้งเดิมนั้นมีการดำเนินการภายใต้เงื่อนไขสภาวะคงตัวซึ่งมีการใช้เวลาเป็นอย่างมากเนื่องจากการปรับค่า dT ทีละขั้นตอน วิธีการสภาวะกึ่งคงตัวจึงได้ถูกพัฒนาขึ้น และมีความรวดเร็วกว่าวิธีการสภาวะคงตัวเนื่องจากการกำจัดกระบวนการ dT คงที่ออกไปเมื่อไม่นานมานี้ Ponnambalmet al. ได้มีการใช้วิธีการทดสอบใหม่ในการ realization วิธีการสภาวะกึ่งคงตัว และมีการตรวจวัดสภาพต้านทานร่วมกับสัมประสิทธิ์ซีเบคอัตราการให้ความร้อนที่ $2.5\text{-}3^{\circ}\text{C}$ ถูกเลือกใช้ในวิธีการนี้เพื่อคงค่าคลาดเคลื่อนเนื่องจากการเบี่ยงเบนของอุณหภูมิในระหว่างที่ทำการเก็บข้อมูลที่อุณหภูมิการตรวจวัดใดๆ ให้มีค่าเล็กน้อย อย่างไรก็ตามกระบวนการคงอุณหภูมิในการตรวจวัดของวิธีการสภาวะกึ่งคงตัวนั้นยังคงมีการใช้เวลานาน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีความจำเป็นต้องตรวจวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิต่างๆในวิธีการIntegral ที่ปลายด้านหนึ่งของตัว อย่าง ถูก กำหนด ไว้ ที่ อุณหภูมิ คง ที่ และ ปลาย อีก ด้าน หนึ่ง มีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงที่สนใจอย่างต่อเนื่อง สัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิที่เลือกได้จากความชันของกราฟความต่างศักย์ซีเบคเทียบกับอุณหภูมิ และ Wood et al. ได้ทำการตรวจวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคจนถึงอุณหภูมิ 1200 K ด้วยวิธีการนี้ ซึ่งมีประสิทธิภาพในการลดอิทธิพลของแรงดันฮอลล์ภายในวงจร



รูปที่ 2.9 เครื่อง ZEM-3

เครื่อง ZEM-3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิของวัสดุแต่ละชนิด(SeebeckCoefficient)และค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electric Resistance ,Resistivity) ควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ โดยมีหลักในการวัดคือ จะทำให้ปลายทั้งสองข้างของตัวอย่างมีอุณหภูมิแตกต่างกันไม่มาก จากนั้นจะใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดความต่างศักย์ โดยหลักการของเทอร์โมคัปเปิลก็คือ จะวัดผลต่างอุณหภูมิออกมาเป็นผลต่างความต่างศักย์ เมื่อเราได้ผลต่างของความต่างศักย์ก็จะสามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้

ซึ่งก็คือ $\frac{\Delta V}{\Delta T}$ เมื่อ ΔT คือความแตกต่างของอุณหภูมิที่ปลายทั้งสองของตัวอย่าง ในการตรวจวัดด้วยเครื่อง ZEM-3 ใช้เวลาค่อนข้างนาน เนื่องจากจะทำการตรวจวัดได้นั้น ระบบจะต้องอยู่ในสภาวะ steady state คืออุณหภูมิคงที่ ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเวลาผ่านไป



รูปที่ 2.10 ไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคได้ดังสมการที่ (2.3)

$$S = \frac{\Delta V}{Temp.B - temp.A} \quad (2.3)$$

ยังสามารถหาอุณหภูมิที่ทำการวัดได้จากสมการที่ (2.42)

$$\text{อุณหภูมิที่ทำการวัด} = \frac{Temp.B + temp.A}{2} \quad (2.4)$$

การหาค่าความต้านทานทางไฟฟ้า (Electric Resistance) โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ให้กับวงจร และกำหนดความต้านอ้างอิงขึ้นมา (R_{ref}) เพื่อที่จะหาความต้านทาน (R_{sample}) ของชิ้นงานตัวอย่าง จึงวัดความต่างศักย์ตกร่วมความต้านทานอ้างอิง อาศัยกฎการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้า



รูปที่ 2.11 การแบ่งแรงดันไฟฟ้า

จากรูปที่ 2. 11 เมื่อจ่ายกระแสผ่านตัวต้านทาน R_{ref} และ R_{sample} กระแสที่ไหลเข้าจะมีค่าเท่ากัน

$$I_{ref} = I_{sample} \quad (2.5)$$

จากสมการ $V = IR$

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \quad (2.6)$$

ดังนั้น ความต้านทานของชิ้นงานตัวอย่าง

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.7)$$

ดังนั้นสามารถหาค่าสภาพต้านทานได้จาก

$$r = \frac{R \times L_{probe}}{A_{sample}} \quad (2.8)$$

เมื่อ r คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

R คือ ความต่างศักย์

A_{sample} คือ พื้นที่ของชิ้นงานตัวอย่าง

L_{probe} คือ ความยาวของชิ้นงาน

ดังนั้นค่าสภาพนำไฟฟ้าหาได้จากสมการ

$$\sigma = \frac{1}{r} \quad (2.9)$$

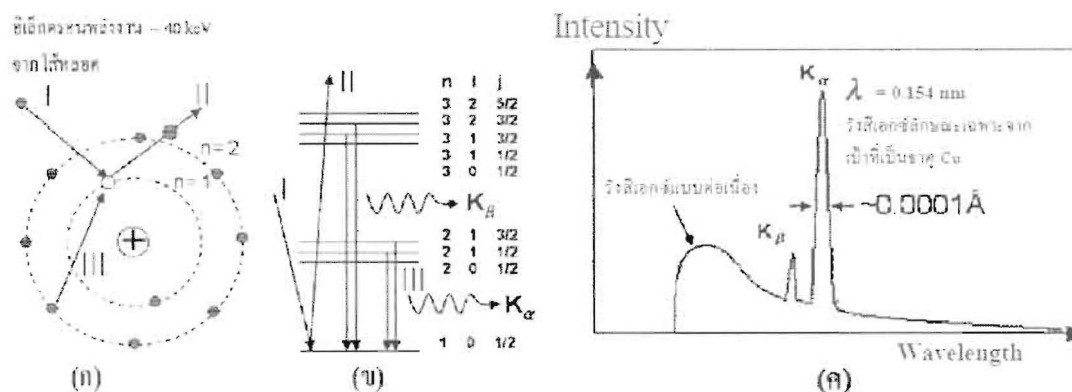
2.6 เครื่อง XRD (X-ray Diffactometer)

เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน หรือ เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างโดยเทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างกันโดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองค์ในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่

ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษา รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย คุณสมบัติของ X-ray ได้ถูกนำมาใช้ ที่สำคัญมี 4 แบบ คือ

1. ใช้งานทางด้าน Radiography ซึ่งเป็นเทคนิคเกี่ยวกับการดูตกสิน X-ray ในทางอุตสาหกรรมได้นำมาใช้เป็นวิธีวิเคราะห์สารตัวอย่างที่เป็นของแข็ง โดยไม่มีการทำลายตัวอย่าง (non-destructive testing) วิธีที่ทำงานง่ายคือผ่านลำแสง X-ray เข้าไปในวัสดุที่จะทดสอบแล้วบันทึกรังสีที่ผ่านออกมาบนแผ่นฟิล์มหรือ จอฟลูออเรสเซนต์หรือกับทางการแพทย์ที่ตรวจหาหักของกระดูก
2. งานทางด้านผลึกวิทยา (X-ray Crystallography) เป็นเทคนิคที่ใช้สมบัติของ X-ray เกี่ยวกับความยาวคลื่น ตำแหน่งและความเข้มของ X-ray ที่เลี้ยวเบนไป (diffracted) ด้วยผลึกแข็งทำให้ทราบข้อมูลในโครงสร้างของผลึก องค์ประกอบของผลึก ขนาดของอนุภาค หลักฐานของการสลายตัวภาวะพหุสัณฐาน (polymorphism) การจัดตัวของอะตอมในผลึก เป็นต้น
3. การนำ X-ray มาใช้งานวิเคราะห์ธาตุได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ และเป็นแบบไม่ต้องทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive testing) X-ray beam ที่มีพลังงานสูงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่างจะทำให้เกิด X-ray(K-X-ray, L-X-ray) ซึ่งมีลักษณะเฉพาะตัวสามารถใช้วิเคราะห์ธาตุเชิงคุณภาพได้และความเข้มของ X-ray ที่เกิดขึ้นให้หาปริมาณของสารได้
4. X-ray สามารถนำไปใช้เป็นรังสีบำบัด (Radiotherapy) ได้เพราะ X-ray สามารถทำลายเซลล์ได้หรือฆ่าสิ่งที่มีชีวิตได้จึงนำมาใช้รักษาโรคมะเร็ง

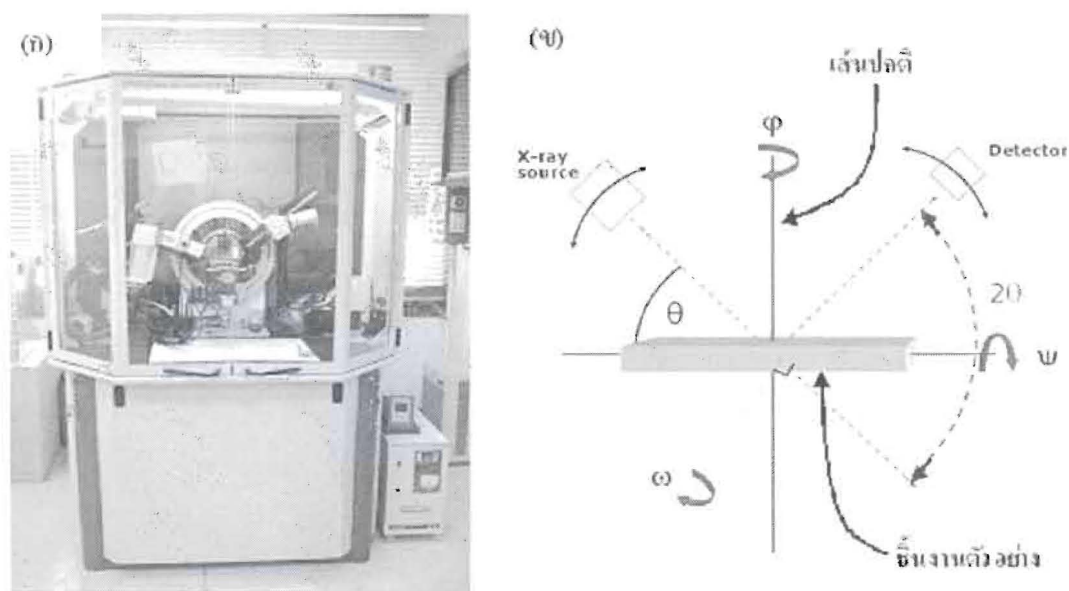
2.6.1. การเลี้ยวเบนของ X-ray (X-ray diffraction)



รูปที่ 2.12 ภาพแสดงกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์

ในงานวิจัยนี้ นำรังสีเอกซ์ มาใช้ประโยชน์ในด้านผลึกวิทยาซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ มาจาก การใช้ความต่างศักย์สูงเร่งให้อิเล็กตรอนอิสระของทองแดง จากรูปที่ 2.12 ภาพแสดงกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะในหลอดผลิตรังสีเอกซ์ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้ (ก) การใช้ความต่างศักย์สูงเร่งให้อิเล็กตรอนอิสระจากไส้หลอดให้มีพลังงานจลน์มากพอที่จะวิ่งเข้าชนอะตอมเป้าโลหะแล้วทำให้ (ข) อิเล็กตรอนที่อยู่ในวงโคจรชั้นในสุดของอะตอมเป้าโลหะหลุดออกมา (ค) อิเล็กตรอนในอะตอมเป้าที่ระดับพลังงานสูงกว่าเข้าไปแทนที่ช่องว่างอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน $n = 1$ (ชั้น K) และปลดปล่อยรังสีเอกซ์โดยรังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมาจากการแทนที่ในชั้นนี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์ชั้น K” (K-shell X-ray) ซึ่งรังสีเอกซ์นี้เปล่งออกมาจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ($n = 2$) หรือ M ($n = 3$) หรือ N ($n = 4$) ฯลฯ โดยกำหนดเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ว่ารังสีเอกซ์ชั้น $K\alpha$ และกำหนดเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น M และ N ว่ารังสีเอกซ์ชั้น $K\beta$ และ $K\gamma$ ตามลำดับ

2.6.2 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.13 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากรูปที่ 2.13 แสดงเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง ซึ่งเครื่องมือนี้ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญคือ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่วางชิ้นงาน และ Detector หลักการทำงานของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์คือ ยิงรังสีเอกซ์ทำมุม กับชิ้นงานที่ไปวาง โดยชิ้นงานนั้นมีลักษณะแบบ เป็นผลึก เป็นแบบผง หรือแบบฟิล์มบาง ก็ได้ เมื่อรังสีเอกซ์ ตกกระทบกับชิ้นงานจะสะท้อนรังสีเอกซ์ไปยัง Detector ถ้ารังสีเอกซ์ที่สะท้อนออกมาเกิดการแทรกสอดแล้วเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ (2.10)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.10)$$

d คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก

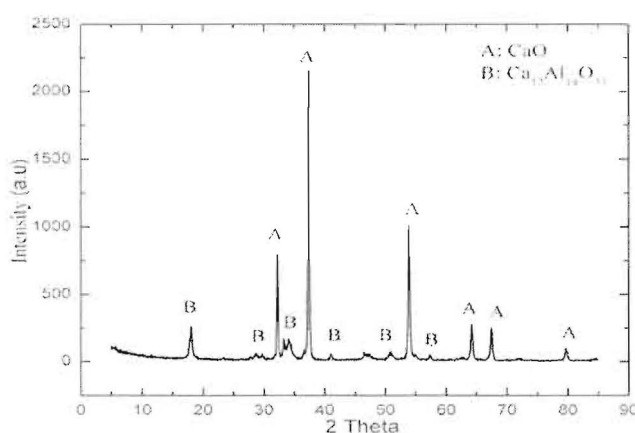
θ คือมุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์และชั้นงาน

λ คือ ความยาวคลื่น รังสีเอกซ์

n คือ 1,2,3...

เมื่อรังสีเอกซ์ที่สะท้อนเป็นไปตามกฎของแบรกก์จะทำให้สัญญาณที่ได้มีความเข้มสูงซึ่งแสดงได้ดังรูป

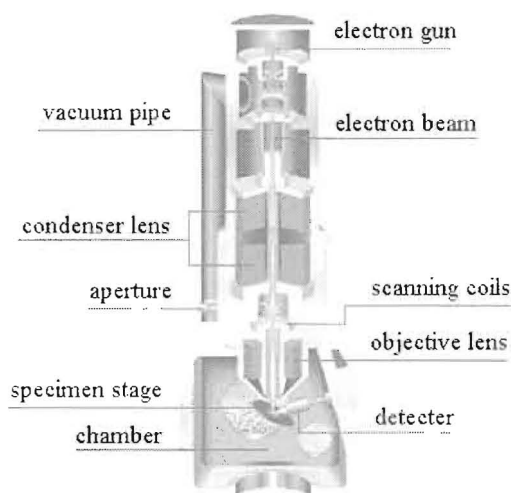
2.14



รูปที่ 2.14 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แกน X คือมุม 2θ และแกน Y คือความเข้ม รูปแบบเลี้ยวเบนจะเป็นสมบัติเฉพาะที่แสดงได้ถึงโครงสร้างและชนิดของสารตัวอย่าง

2.7 เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะและองค์ประกอบของวัสดุชิ้นงานในระดับจุลภาคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่าถึงระดับ 100,000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะของตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร นอกจากนี้ SEM ยังใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น Energy Dispersive Spectrometry (EDS) และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS) ที่เป็นข้อมูลทางเคมี



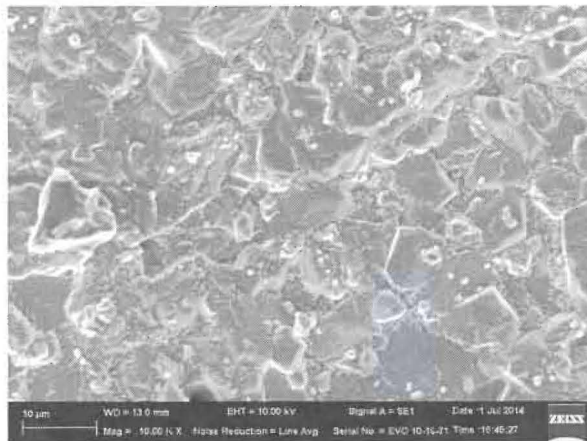
รูปที่ 2.15 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM

การทำงานของเครื่อง SEM จะใช้อิเล็กตรอนแทนแสง โดยต้นกำเนิดอิเล็กตรอน ที่เรียกว่า ปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงให้ขดลวดทั้งสแตน ทำให้ อิเล็กตรอนหลุดออกมา แล้วจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามลำกล้อง ซึ่งภายในลำกล้องต้องเป็นสภาพ สูญญากาศ เพื่อที่จะให้อิเล็กตรอนเคลื่อนโดยไม่สูญเสียพลังงาน ทิศทางการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน จะถูกควบคุมโดยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) อย่างน้อย 2 ชุดและปริมาณ อิเล็กตรอนถูกควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องเปิดที่มีขนาดต่างกันตามลักษณะการ ใช้งาน เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้าชุดแรกที่เรียกว่า เลนคอนเดนเซอร์ (condenser lens) เป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญที่สุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์อิเล็กตรอน (electron optics) เพราะเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่บีบอิเล็กตรอนที่วิ่งลงมาจากรูกำเนิดให้เป็นลำที่มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง ส่วนเลนส์วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์ชุดสุดท้ายจะทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้ไปตกกระทบบนผิวตัวอย่าง โดยมีสแกนคอยล์ (scan coil) ทำหน้าที่กวาดอิเล็กตรอนให้ไปบนผิวตัวอย่าง ภายในกรอบพื้นที่สี่เหลี่ยมเล็กๆ ซึ่งพื้นที่ผิวของตัวอย่างบริเวณที่ถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนจะเกิด สัญญาณต่างๆ (Signal) ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกันและ SEM จะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) และส่งไปประมวลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป

สัญญาณภาพที่ได้ แบ่งออกเป็น 3 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดที่ต่างกัน ได้แก่

1. Secondary Electron Image (SEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบนำ (conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (valance band) ของสารตัวอย่าง ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50 eV อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานจะถูกประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ตามประเภทของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ

1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้อำนาจขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า



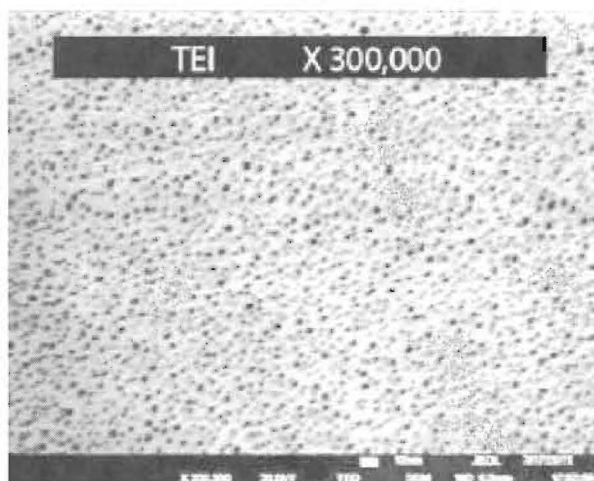
รูปที่ 2.16 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Secondary Electron Image (SEI)

2. Backscattered Electron Image (BEI) Backscattered Electron คือ อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับเกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มาจากปืนอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนกับชิ้นงาน โดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอมของธาตุในชิ้นงานเพียงบางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกจากชิ้นงานค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับจะขึ้นกับเลขมวลอะตอมของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงานสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจากการสะท้อนที่พื้นผิวของชิ้นงานมาประมวลผล โดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะแปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อสารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่าง เข้มหรืออ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดงภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละบริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ หัววัด BEDเป็นแบบ retractable สั่งการให้เลื่อนเข้าไปยังตำแหน่งเหนือชิ้นงานในระหว่างใช้งานและเลื่อนออกเมื่อไม่ได้ใช้งานได้เพื่อความปลอดภัยของหัววัด



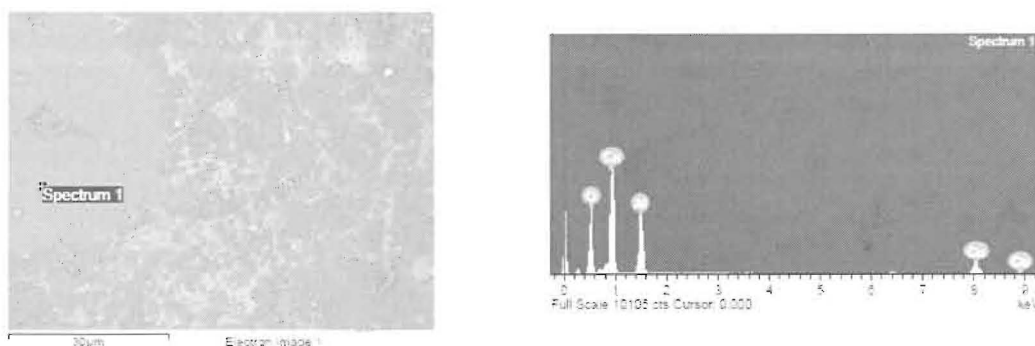
รูปที่ 2.17 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Backscattered Electron Image (BEI)

3. Transmission Electron Image (TEI) เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Transmission Electron Detector (TED) อาศัยหลักการของ Transmission Electron Microscope (TEM) ประยุกต์มาติดตั้งในระบบของ SEM โดย TED จะอยู่ในตำแหน่งใต้ชิ้นงานเพื่อรับพลังงานจาก transmission electron ที่ทะลุผ่านชิ้นงาน ศักย์เร่งอิเล็กตรอนที่ตั้งไว้สำหรับระบบนี้เป็นค่าสูงสุดคือ 30 kV และชิ้นงานจะต้องเตรียมด้วยเครื่องมือเฉพาะเพื่อให้ชิ้นงานมีขนาดบางเพื่อให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านไปยัง TED ได้ ภาพที่ได้จะแสดงถึงรูปร่างโครงสร้างภายในของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้ถึงประมาณ 300,000 เท่า



รูปที่ 2.18 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Transmission Electron Image (TEI)

นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ซึ่งการทำงานอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอม แล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วย EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดสามารถทำการวิเคราะห์ธาตุโดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆ พร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้างแผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน



รูปที่ 2.19 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้เครื่อง SEM วัดในโหมดของ Secondary Electron Image (SEI) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวโหมด Backscattered Electron Image (BEI) เพื่อดูเนื้อสารในบริเวณนั้นๆซึ่งภาพที่แสดงออกมาจะมีความเข้มของสีที่แตกต่างกัน และวิเคราะห์ธาตุโดย Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS จะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใด

เครื่อง SEM สามารถทำการวิเคราะห์ทดสอบตัวอย่างได้ทั้ง แบบของแข็ง แบบผง พิล์ม เคลือบ ตัวอย่างทางชีวภาพตัวอย่างทางวัสดุและอิเล็กทรอนิกส์และตัวชิ้นงานต้องนำไฟฟ้าหากตัวอย่างไม่นำไฟฟ้า จะต้องเคลือบทองหรือคาร์บอน โดยไม่ทำลายลักษณะผิวตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์ทดสอบ เพราะกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนต้องยิงอิเล็กตรอนเพื่อกระทบกับชิ้นงานถ้าชิ้นงานเป็นฉนวนอิเล็กตรอนจะไม่เคลื่อนที่ถ้าเป็นตัวนำไฟฟ้าอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่

2.8 การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติ

ในการดำเนินการวิจัย “สมมติฐาน” (hypothesis) เป็นสิ่งที่มีความสำคัญมาก เนื่องจากการวิจัยเป็นกระบวนการแก้ปัญหาหรือค้นหาคำตอบด้วยวิธีการทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งจะเริ่มต้นโดยการกำหนดปัญหา จากนั้นจะพยายามคาดคะเนคำตอบของปัญหานั้น การคาดคะเนคำตอบก็คือสมมติฐาน ดังนั้นสมมติฐานการวิจัย คือ คำตอบหรือข้อสรุปของผลการวิจัยที่ผู้วิจัยคาดการณ์หรือคาดคะเนไว้ล่วงหน้าอย่างมีเหตุและผลโดยอาศัยรากฐานของแนวคิดทฤษฎี ผลการศึกษา ค้นคว้า ผลการวิจัยรวมถึงประสบการณ์ของผู้วิจัยเอง ซึ่งสมมติฐานนี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการค้นคว้า ตลอดจนเป็นแนวทางในการเก็บรวบรวมข้อมูล และวิเคราะห์ข้อมูลว่าสิ่งที่ผู้วิจัยศึกษาอยู่นั้นเป็นไปตามที่คาดการณ์ไว้หรือไม่ ทั้งนี้สมมติฐานที่ตั้งไว้อาจเป็นจริงหรือไม่เป็นจริงตามที่ผู้วิจัยคาดคะเนก็ได้ ขึ้นอยู่กับการทดสอบสมมติฐานโดยอาศัยข้อมูลที่เก็บรวบรวมได้และวิธีการทางสถิติ

2.8.1 ประเภทของสมมติฐาน

สมมติฐานแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. สมมติฐานการวิจัย (research hypothesis) เป็นสมมติฐานที่เขียนอยู่ในรูปของข้อความที่แสดงถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรที่ศึกษากับคำตอบที่ผู้วิจัยคาดคะเนโดยใช้ภาษาที่เข้าใจง่าย สามารถสื่อความหมายได้โดยตรง

2. สมมติฐานทางสถิติ (statistical hypothesis) เป็นสมมติฐานที่เปลี่ยนรูปมาจากสมมติฐานการวิจัย โดยใช้สัญลักษณ์ทางคณิตศาสตร์ที่แทนคุณลักษณะเกี่ยวกับค่าพารามิเตอร์ของประชากร (population parameter) มาเขียนอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปร สมมติฐานทางสถิติจะประกอบด้วย 2 ลักษณะควบคู่ไปเสมอคือ

2.1 สมมติฐานว่าง หรือสมมติฐานหลัก (null hypothesis) แทนสัญลักษณ์ด้วย H_0 เป็นสมมติฐานแสดงข้อความที่เป็นกลาง โดยระบุถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรว่าเท่ากัน ไม่แตกต่างกันหรือไม่มีความสัมพันธ์กัน

2.2 สมมติฐานทางเลือกหรือสมมติฐานรอง (alternative hypothesis) แทนสัญลักษณ์ด้วย H_1 หรือ H_a เป็นสมมติฐานแตกต่างหรือตรงข้ามกับสมมติฐานหลัก โดยระบุถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรว่าไม่เท่ากัน แตกต่างกัน มากกว่า น้อยกว่าหรือมีความสัมพันธ์กันการทดสอบสมมติฐาน

2.8.2 วิธีการทดสอบสมมติฐาน

การทดสอบสมมติฐาน ใช้ในการทดสอบค่าพารามิเตอร์ของประชากรที่เราต้องการทราบว่า เป็นไปตามความเชื่อที่คิดไว้หรือไม่ ซึ่งสมมติฐานในที่นี่จะหมายถึงสมมติฐานทางสถิติ (Statistical hypothesis) ดังนั้น สมมติฐานทางสถิติคือ ข้อความที่เกี่ยวกับค่าพารามิเตอร์ของประชากร ซึ่งอาจจะเป็นจริงหรือไม่จริงก็ได้ จึงทำการทดสอบสมมติฐานโดยอาศัยกลุ่มตัวอย่าง เพื่อช่วยในการตัดสินใจว่าจะยอมรับหรือปฏิเสธสมมติฐานที่เราตั้งไว้หรือไม่

การทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับค่าเฉลี่ยประชากรกลุ่มเดียว (μ)

ขั้นที่ 1 ตั้งสมมติฐาน

แบบ A $H_0 : \mu = \mu_0$ $H_a : \mu \neq \mu_0$

แบบ B $H_0 : \mu = \mu_0$ $H_a : \mu < \mu_0$

แบบ C $H_0 : \mu = \mu_0$ $H_a : \mu > \mu_0$

ขั้นที่ 2 คำนวณหาค่าสถิติที่ใช้ในการทดสอบสมมติฐานภายใต้ H_0 ดังนี้

กรณีที่ 1 ถ้าประชากรมีการแจกแจงแบบปกติ จะได้ $\bar{x} \sim \text{Normal}(\mu, \frac{\sigma^2}{n})$
และทราบค่า σ^2 จะได้

$$Z = \frac{\bar{X} - \mu_0}{\sigma/\sqrt{n}} \quad (2.11)$$

กรณีที่ 2 ถ้าประชากรมีการแจกแจงแบบปกติ จะได้ $\bar{x} \sim \text{Normal}(\mu, \frac{\sigma^2}{n})$
แต่ไม่ทราบค่า σ^2 จึงประมาณค่าด้วย S^2 จะได้

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{S/\sqrt{n}} \quad (2.12)$$

กรณีที่ 3 ถ้าไม่ทราบการแจกแจงของประชากร แต่ขนาดของ n มีค่ามาก ($n \geq 30$) จะได้

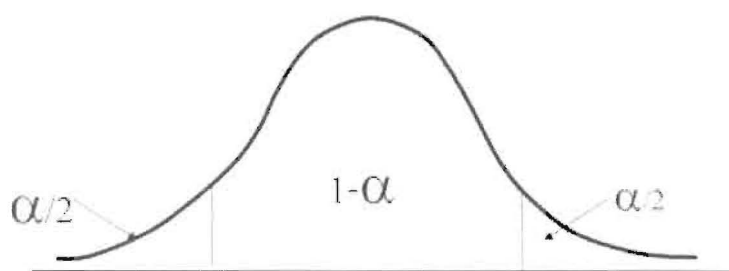
$$Z = \frac{\bar{X} - \mu_0}{S/\sqrt{n}} \quad (2.13)$$

ขั้นที่ 3 กำหนดระดับนัยสำคัญ (α)

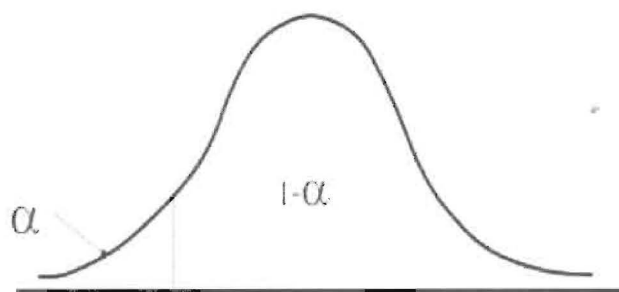
ขั้นที่ 4 หาเขตวิกฤตขึ้นอยู่กับสมมติฐานที่ตั้งไว้

กรณีที่ใช้ค่าสถิติ Z

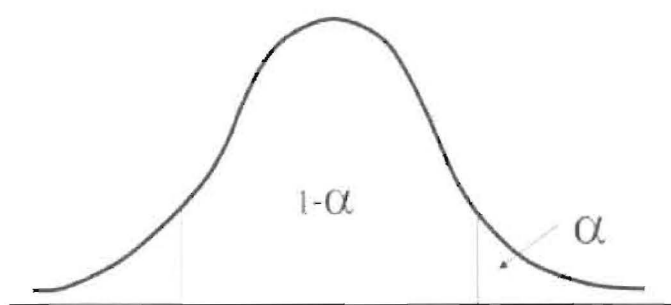
สมมติฐานแบบ A $H_0 : \mu = \mu_0$ $H_a : \mu \neq \mu_0$



สมมติฐานแบบ B $H_0 : \mu = \mu_0$ $H_a : \mu < \mu_0$



สมมติฐานแบบ C $H_0 : \mu = \mu_0$ $H_a : \mu > \mu_0$



ขั้นที่ 5 สรุปผลการทดสอบ จะทำการปฏิเสธสมมติฐาน H_0 ที่ตั้งไว้ ก็ต่อเมื่อ ค่าสถิติที่คำนวณได้ตกอยู่ในขอบเขตของการปฏิเสธหรือเขตวิกฤต นอกจากนี้จะยอมรับสมมติฐาน H_0

2.8.3 แหล่งของสมมติฐาน

การตั้งสมมติฐานจะต้องตั้งอย่างสมเหตุสมผล ซึ่งผู้วิจัยจะต้องอาศัยที่มาของสมมติฐานจากหลายทางดังนี้

1. ทฤษฎีต่างๆ ซึ่งเป็นเนื้อหาของแขนงวิชานั้นๆ ผู้วิจัยจะต้องทำการศึกษาและทำความเข้าใจในทฤษฎีและเนื้อหาเหล่านั้น ในอันที่จะช่วยให้การกำหนดปัญหาและการตั้งสมมติฐานได้เป็นอย่างดี และทำให้การวิจัยมีหลัก ได้ข้อค้นพบที่มีน้ำหนักน่าเชื่อถือ
2. ข้อค้นพบจากการวิจัยที่มีผู้ทำมาแล้ว ซึ่งข้อค้นพบต่างๆ จะช่วยให้ผู้วิจัยสามารถนำไปใช้ในการตั้งสมมติฐานได้
3. ความเชื่อทั่วไป ของสังคมและหลักความจริงที่เป็นที่ยอมรับของคนทั่วไป
4. ประสบการณ์ตรงของผู้วิจัยเอง ซึ่งผู้วิจัยเองอาจเป็นผู้มีความรู้ ความชำนาญ ในเรื่องนั้น เป็นอย่างดีอีกทั้งอาจจะเป็นสิ่งที่ผู้วิจัยได้ทำงานคลุกคลีกับเรื่องนั้นมาตลอด

5. ผู้รู้หรือผู้ที่เชี่ยวชาญในเรื่องนั้นๆ โดยเฉพาะ ซึ่งคำกล่าวหรือข้อคิดเห็นของบุคคลเหล่านั้น สามารถนำมาใช้ในการตั้งสมมติฐานได้

6. การสังเกตพฤติกรรมหรือเหตุการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้น รวมถึงการได้มีการวิเคราะห์ถึงความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ และแนวโน้มของพฤติกรรมหรือเหตุการณ์นั้นๆ ก็จะสามารถใช้เป็นแนวทางในการตั้งสมมติฐานได้

2.7.4 ลักษณะของสมมติฐานที่ดี

สมมติฐานที่ดีควรมีลักษณะดังนี้

1. สอดคล้องกับจุดมุ่งหมายของการวิจัย จุดมุ่งหมายต้องการศึกษาอะไร สมมติฐานก็ควรตั้งให้อยู่ในลักษณะแนวทางเดียวกัน

2. ต้องตอบคำถามได้ครอบคลุมปัญหาทุกๆ ด้านที่ศึกษา โดยระบุความสัมพันธ์ของตัวแปรที่สนใจในรูปของความแตกต่าง มากกว่า น้อยกว่าหรือสัมพันธ์กัน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าเป็นจริงหรือไม่

3. สามารถทดสอบได้ด้วยข้อมูลและวิธีการทางสถิติ

4. ใช้ภาษาที่ชัดเจน เข้าใจง่าย รัดกุม

5. สมมติฐานแต่ละข้อควรตอบคำถามเพียงข้อเดียวหรือประเด็นเดียว หากมีตัวแปรที่จะต้องศึกษาหลายตัว ควรแยกเป็นสมมติฐานย่อยแต่ละข้อ เพราะจะสามารถสรุปการยอมรับหรือปฏิเสธสมมติฐานได้ชัดเจน

6. สมเหตุสมผลตามทฤษฎี หลักการและเหตุผล สภาพที่เป็นจริงที่ยอมรับกันทั่วไป

สำหรับในงานวิจัยนี้เราได้นำหลักการทางสถิติซึ่งก็คือหลักการสมมติฐานมาใช้ในการสรุปอ้างอิง โดยการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างจากเครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง เพื่อเก็บรวบรวมข้อมูลไว้ให้ได้จำนวนมากพอ จากนั้นคำนวณค่าเชิงสถิติของค่าที่ได้จากการทดสอบในลักษณะของการแจกแจงข้อมูล และนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับมีความเป็นไปได้ตามค่าที่ได้จากเครื่อง ZEM-3 หรือไม่

บทที่ 3

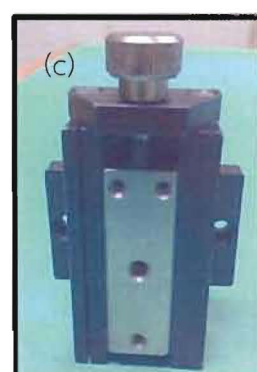
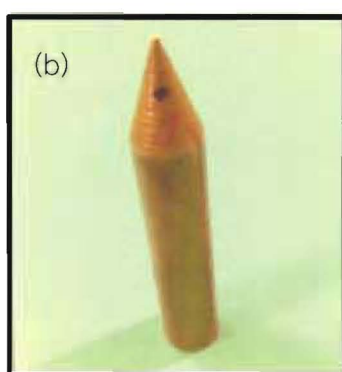
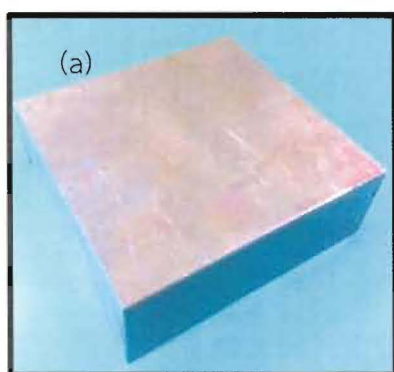
อุปกรณ์และวิธีการดำเนินงานวิจัย

ในการดำเนินงานวิจัยนี้ จะเป็นการออกแบบเครื่องมือสำหรับวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคโดยแบ่งการดำเนินงานวิจัยเป็น 2 ช่วง ในช่วงแรกเป็นการสร้างเครื่องมือเพื่อใช้วัดสัมประสิทธิ์ซีเบคในช่วงที่ 2 จะเป็นการทดสอบโดยทำการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่าง แล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากเครื่อง ZEM-3 โดยใช้การทดสอบเชิงสถิติ สุดท้ายจะเป็นการเตรียมสารประกอบ CuGaO_2 และการวัดคุณสมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 773 K ซึ่งรายละเอียดในการเตรียมวัสดุอุปกรณ์ ที่ใช้ในการออกแบบและทดสอบ วิธีดำเนินการ แสดงดังต่อไปนี้

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสร้างเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

3.1.1 อุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน

เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่มีคุณสมบัติเด่นมากมายโดยเฉพาะการนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดี มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนได้ดีมาก สามารถแปรรูปด้วยวิธีต่างๆ ได้ง่ายดังนั้นโลหะทองแดงจึงมีการนำไปใช้เป็นแหล่งระบายความร้อนให้กับชิ้นงานที่จะวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยขนาดของก้อนทองแดงที่ทำเป็นฐานที่ใช้ในโครงการพิเศษนี้คือ $10 \times 10 \times 4 \text{ cm}$ (รูป a) นำมาเจาะรู 2 รูที่ด้านข้างเพื่อสำหรับใช้วัดความต่างศักย์และอุณหภูมิด้านเย็น นอกจากนี้ยังมีแท่งทองแดง (รูป b) ที่ทำการเจาะรูที่หัวเพื่อสำหรับใช้วัดอุณหภูมิและเจาะรูที่ปลายอีกด้านสำหรับใช้วัดความต่างศักย์ด้านร้อน ต่อมาเป็นตัวเลื่อนขึ้น-ลง (รูป c) ใช้สำหรับปรับเลื่อนแท่งทองแดงให้สัมผัสกับผิวหน้าของชิ้นงาน



(a) ก้อนทองแดง (b) แท่งทองแดง (c) ตัวเลื่อนขึ้น-ลง

รูปที่ 3.1 อุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน

3.1.2 การประกอบอุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน

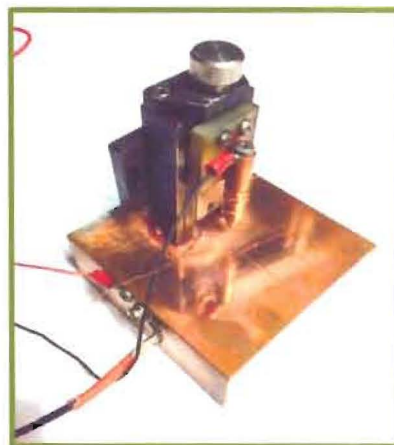
จะมีวิธีการในการประกอบอุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน คือ นำแท่งทองแดงมาติดเข้ากับแผ่นฉนวน (รูป a) และเจาะรูตีฟเกลียวที่แผ่นฉนวนเพื่อติดกับตัวเลื่อนขึ้น-ลง (รูป b) และสุดท้ายทำการพันสายเส้นลวดทองแดงแบบหุ้มฉนวนเข้ากับแท่งทองแดง จากนั้นนำตัวเลื่อนปรับขึ้น-ลง มาติดลงบนฐานก้อนทองแดง (รูป c)



(a) ติดกับแผ่นฉนวน



(b) ติดกับตัวเลื่อนขึ้น-ลง



(c) ติดเข้ากับฐานก้อนทองแดง

รูปที่ 3.2 การประกอบอุปกรณ์สำหรับวางชิ้นงาน

3.1.3 เครื่องมือวัดความต่างศักย์และอุณหภูมิ

ในระหว่างกระบวนการการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคนั้นจะมีตัวแปรต่างๆที่ต้องศึกษาคือ อุณหภูมิ ด้านร้อน (T_H), อุณหภูมิด้านเย็น (T_C), ค่าความแตกต่างอุณหภูมิ (ΔT) รวมถึงค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) โดยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถหาได้จากอัตราส่วนระหว่างความแตกต่างของความต่างศักย์ที่เกิดขึ้น เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิของชิ้นงานสองตำแหน่ง โดยค่าความต่างศักย์ในระบบวัดจากเครื่อง DMM รุ่น 2100 ของบริษัท Keithley (รูป a) และการวัดอุณหภูมิจะใช้สายเทอร์โมคัปเปิลชนิด K (รูป b) ต่อกับ DAQ รุ่น NI 9211 (รูป c) โดยมีความถูกต้องเท่ากับ 0.025 องศาเซลเซียสดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องออกแบบและสร้างระบบจัดเก็บข้อมูลแบบอัตโนมัติเริ่มต้นจากการนำสัญญาณในระหว่างการทำงานของระบบคือ สัญญาณอุณหภูมิและสัญญาณความต่างศักย์ไฟฟ้าจากทั้งด้านร้อนและด้านเย็น โดยจะถูกแปลงผ่านอุปกรณ์ที่เรียกว่า Data Acquisition (DAQ) ซึ่งมีความเร็วในการเก็บข้อมูลในระดับมิลลิวินาที (ms) ก่อนที่จะจัดเก็บในเครื่องคอมพิวเตอร์ผ่าน USB port



เครื่อง DMM (Keithley2100)



(b) เทอร์โมคัปเปิลชนิด K



(c) DAQ รุ่น NI 9211

รูปที่ 3.3 เครื่องมือวัดความต่างศักย์ และอุณหภูมิ

- เครื่อง DMM 2100USB ดิจิตอลมัลติมิเตอร์ เป็นรุ่นใหม่ล่าสุดของ Keithley DMM ประสิทธิภาพสูงความถูกต้องแม่นยำสูง (38ppm), ความละเอียด 6½ รุ่น 2100 มี 11 ฟังก์ชันการวัด และ 8 ฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์รองรับพารามิเตอร์ที่วัดมากที่สุดอุปกรณ์ทั้งหมดเช่นสาย USB, โพรบ วัด, และซอฟต์แวร์ที่มีอยู่ในรุ่น 2100 รวมกันเป็นเอกลักษณ์ที่ทำให้มีความแม่นยำสูงและมีต้นทุนต่ำ รุ่น 2100 มีความเหมาะสมสำหรับการทดสอบค่า R & D ของวิศวกร, นักวิทยาศาสตร์และนักศึกษา การวัดความแม่นยำขั้นพื้นฐานและการประยุกต์ใช้ในระบบ รุ่น 2100 มีเสถียรภาพ ความถูกต้องและความเร็ว ในราคาที่ต่ำมาก พื้นฐานความถูกต้อง ของแรงดัน DC ในช่วง 10V ความถูกต้องด้านทาน พื้นฐานคือ 10kW รุ่น 2100 ให้ 50 ทริกเกอร์ rdgs / s ผ่านทางอินเตอร์เฟซ USB ระยะเวลา รุ่น 2100 มีจำนวนกว้างของช่วงการวัดและฟังก์ชันดังนี้

- แรงดัน DC: 0.1V, 1V, 10V, 100V และ 1000V
- แรงดันไฟฟ้า: 0.1V, 1V, 10V, 100V และ 750V
- กระแส DC: 10mA, 100mA, 1A และ 3A

- กระแส AC: 1A และ 3A

- มีความต้านทาน: 100W, 1kW, 10kW, 100kW, 1MW, 10MWและ100MW

- ความถี่: จาก 3 Hz ถึง 300 kHz

- การวัดระยะเวลา

- การวัดไดโอด

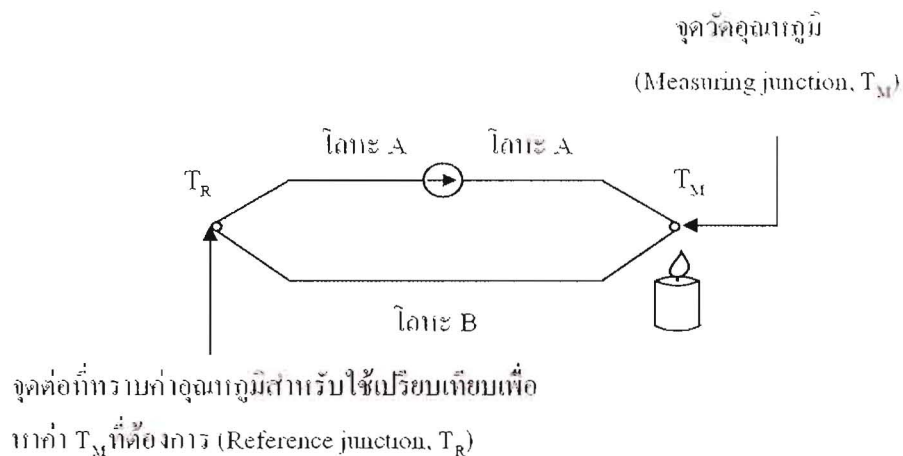
- แปลง AD และตัวกรองการตั้งค่าโปรแกรมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของสัญญาณเสียง

นอกจากนี้ การดำเนินการทางคณิตศาสตร์ทั้ง 8 ตำแหน่งอาจจะดำเนินการอ่านค่าการวัด: RATIO, %Min/Max, NULL, Limits โดยที่ Microsoft Office, Wordและ Excel เป็นเครื่องมือ

ที่ช่วยในการจัดเก็บข้อมูลและการเรียกคืนค่าที่วัดได้จากการใช้งานเหล่านี้ โดย graphing utility

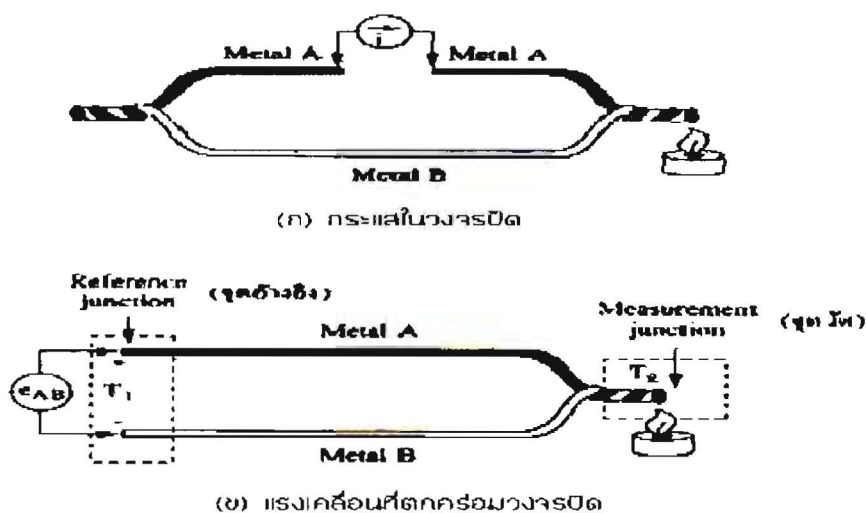
จะช่วยในการสร้างแผนภูมิของการวัดค่าเทียบกับระยะเวลาของแนวโน้มและการตรวจสอบสัญญาณรบกวน

- เทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) เป็นทรานสดิวเซอร์ (transducer) หรือ เซนเซอร์ (sensor) วัดอุณหภูมิ (temperature) ที่ทำงานโดยอาศัยหลักการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าในรูปของแรงดันไฟฟ้า จัดเป็นทรานสดิวเซอร์ประเภทแอกทีฟ (active transducer) สามารถกำเนิดแรงดันไฟฟ้าได้เองเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิระหว่างจุดสองจุด โดยไม่จำเป็นต้องกระตุ้นด้วยแหล่งจ่ายพลังงานจากภายนอก เป็นอุปกรณ์ที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิสูง สามารถใช้งานได้โดยตรงในรูปของเครื่องมือวัด (instrument) หรือการส่งสัญญาณทางด้านเอาต์พุตให้กับระบบควบคุม ซึ่งปรากฏการณ์สำคัญที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมคัปเปิล คือ ปรากฏการณ์ซีเบ็ค (seebeck effect)เทอร์โมคัปเปิลประกอบด้วยเส้นลวดโลหะตัวนำต่างชนิดสองเส้นต่อเข้าด้วยกัน (การเชื่อมต่อจุดวัดนี้จะส่งผลต่อช่วงเวลาการตอบสนอง (response time) ของการอ่านค่า) ปลายข้างหนึ่งใช้เป็นจุดวัดอุณหภูมิหรือรอยต่อร้อน (measuring junction หรือ hot junction) ส่วนปลายอีกข้างหนึ่งนำไปต่อกับมิเตอร์หรือวงจรอื่นๆ เพื่อแสดงผล เรียก รอยต่อเย็น (cold junction) ใช้สำหรับเป็นจุดอ้างอิง (reference junction) ที่จุดนี้ต้องควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ โดยเมื่อบริเวณจุดวัดอุณหภูมิได้รับความร้อนในขณะที่รอยต่อเย็นมีอุณหภูมิคงที่ ความต่างศักย์ระหว่างรอยต่อร้อนและรอยต่อเย็นที่เกิดขึ้น จะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าขึ้น ค่ากระแสไฟฟ้าหรือแรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นสามารถวัดค่าและปรับให้อยู่ในหน่วยของอุณหภูมิได้ โดยการเปลี่ยนแปลงของค่าแรงดันไฟฟ้าขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะตัวนำของเทอร์โมคัปเปิลและอุณหภูมิที่จุดวัด ลักษณะวงจรของเทอร์โมคัปเปิลแสดงดังรูป



รูปที่ 3.4 วงจรของเทอร์โมคัปเปิล

ในรูปที่ 3.4 เป็นวงจรที่ใช้อธิบายผลของซีเบค ดังนั้นสิ่งที่ Thermocouple วัดได้จึงเป็น ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ 2 จุด



รูปที่ 3.5 แสดงผลของซีเบค (ก) กระแสในวงจรเปิด (ข) แรงเคลื่อนที่ตกคร่อมวงจรเปิด

ข้อดีของแบบ K

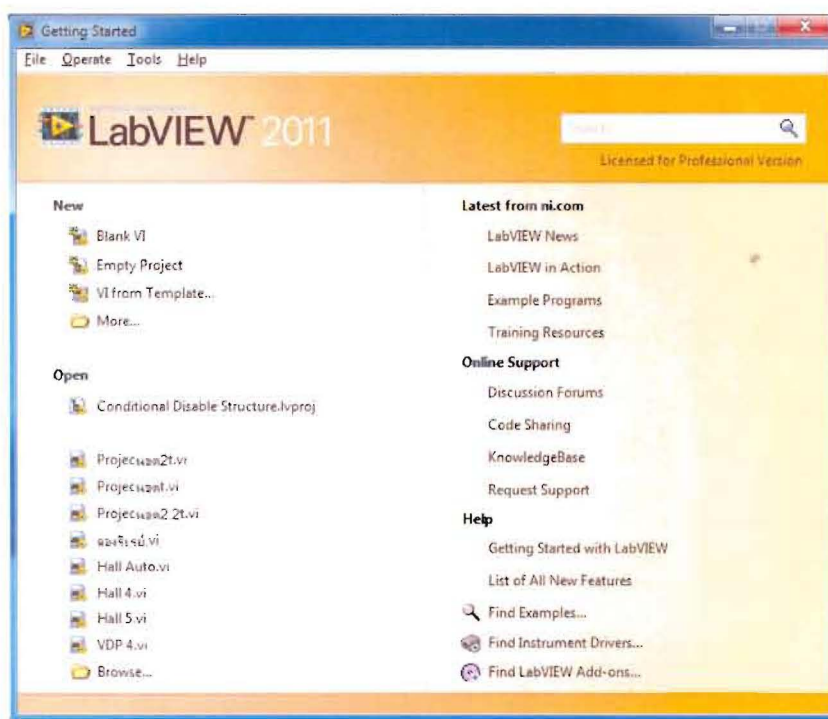
- เป็นแบบที่นิยมใช้แพร่หลายมากที่สุด
- สำหรับการวัดอุณหภูมิช่วงสั้น ๆ จะวัดได้จาก -1800°C ถึงประมาณ $1,3500^{\circ}\text{C}$
- สามารถใช้วัดในงานที่มีปฏิกิริยาออกซิไดซิง หรือสภาวะแบบเฉื่อย (inert) ได้ดีกว่าแบบอื่น ๆ
- สามารถใช้กับสภาพงานที่มีการแผ่รังสีความร้อนได้ดี

- ให้อัตราการเปลี่ยนแรงเคลื่อนไฟฟ้าต่ออุณหภูมิดีกว่าแบบอื่น(ความชันเกือบเป็น1) และมีความเป็นเชิงเส้นมากที่สุดในบรรดาเทอร์โมคัปเปิลด้วยกัน
ข้อเสียของแบบ K
- ไม่เหมาะกับการวัดที่ต้องสัมผัสกับปฏิกิริยารีดิวซิงและออกซิไดซิงโดยตรง
- ไม่เหมาะกับการงานที่มีไอของซัลเฟอร์
- ไม่เหมาะกับการสภาพงานที่เป็นสุญญากาศ (ยกเว้นจะใช้ในช่วงเวลาสั้นๆ)
- หลังการใช้งานไป 30 ปี ทำให้ส่วนผสมทางเคมีเปลี่ยนไป เป็นผลทำให้คุณสมบัติของแรงเคลื่อนไฟฟ้าเปลี่ยนไป

3.1.4 โปรแกรม LabVIEW

LabVIEWย่อ มาจาก Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench โปรแกรมที่พัฒนาขึ้นโดยใช้ LABVIEW จะเรียกว่าVirtual Instrument หรือจะเรียกย่อๆว่าVI ซึ่งหมายถึงเครื่องมือวัดเสมือน LabVIEW มีจุดกำเนิดขึ้นในปี 1983 โดยทางบริษัท National Instrument ได้เริ่มการค้นคว้าเพื่อจะหาวิธีการที่จะลดเวลาในการเขียนโปรแกรมเพื่อใช้ในทางด้านระบบเครื่องมือวัด ซึ่งเป็นจุดเริ่มของแนวความคิดการสร้าง LabVIEWหลังจากการใช้เวลาวิจัยอยู่ 3 ปี ในปี 1986 บริษัท ได้ปล่อย LabVIEW Version 1 สู่ตลาดเพื่อใช้กับคอมพิวเตอร์Macintosh เท่านั้น เพราะแม้ว่าเครื่องMacintosh จะไม่เป็นที่ใช้อย่างกว้างขวางในทางด้านวิศวกรรม แต่ด้วยลักษณะการแสดงผลแบบกราฟิกของเครื่อง Macintosh ทำให้เหมาะสมกับการประยุกต์ใช้กับLabVIEW สำหรับระบบปฏิบัติการอื่นที่ไม่ใช่ GUI นั้นยังไม่มีความเหมาะสมที่จะใช้กับLabVIEWดังนั้นสำหรับเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล(PC) ทาง NI ต้องรอจนกระทั่งระบบปฏิบัติการ Windows เกิดขึ้นเสียก่อน

ในปี 1990 ทาง NI ได้ประสบผลสำเร็จในการนำLabVIEW version 2 ออกสู่ตลาด โดยได้ปรับแก้และเขียนระบบควบคุมใหม่ทั้งหมด โดยเฉพาะการเขียนCompiler ที่ทำให้เวลาการทำงานของโปรแกรมรวดเร็วขึ้น ทัดเทียมกับการเขียนด้วยภาษาขั้นพื้นฐาน เช่น C และต่อมาเมื่อเทคโนโลยีด้านระบบปฏิบัติการของ PC มีความพร้อมที่จะใช้งานกับGUI ทางบริษัทจึงได้ผลิต LabVIEW for Windows และ LabVIEW for SUN เข้าสู่ตลาดในปี1992หลังจากนั้น บริษัทก็ได้พัฒนาโปรแกรมให้เหมาะสมกับเทคโนโลยียิ่งขึ้น ตามรูปแบบปฏิบัติการที่เปลี่ยนแปลงไปเช่น LABVIEW สำหรับ Windows NT, Windows 95 รวมถึงการสร้าง Version ใหม่ เพื่อจัดระบบและการเขียนโปรแกรมให้สะดวกมากขึ้น ตลอดจนสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์ต่างๆ มากขึ้น พร้อมทั้งสร้างฟังก์ชันต่างๆ เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานมากขึ้นนอกจากนี้ยังสร้างโปรแกรมที่สามารถทำงานบนระบบปฏิบัติการอื่นที่ไม่ได้เขียนบนระบบปฏิบัติการนั้นได้โดยเริ่มจาก LABVIEW 3 ในปี ค.ศ. 1993, LABVIEW 4 ในปี ค.ศ. 1996และล่าสุด LABVIEW 2010 ในปี ค.ศ. 2010 ซึ่งเป็นโปรแกรมล่าสุด



รูปที่ 3.6 แสดงการเข้าสู่โปรแกรม LabVIEW 2011

โปรแกรม LabVIEW เป็นโปรแกรมที่สร้างเพื่อนำมาใช้ในด้านการวัดและเครื่องมือวัดสำหรับงานทางวิศวกรรม LabVIEW เป็นโปรแกรมที่สร้างเครื่องมือวัดเสมือนจริงในห้องปฏิบัติการทางวิศวกรรม ดังนั้นจุดประสงค์หลักของการทำงานของโปรแกรมนี้ก็คือการจัดการในด้านการวัดและเครื่องมือวัดอย่างมีประสิทธิภาพและในตัวของโปรแกรมจะประกอบไปด้วยฟังก์ชันที่ใช้ช่วยในการวัดมากมายและแน่นอนที่สุดโปรแกรมนี้จะมีประโยชน์อย่างสูงเมื่อใช้ร่วมกับเครื่องมือวัดทางวิศวกรรมต่างๆ สิ่งที่ LabVIEW แตกต่างจากโปรแกรมอื่นอย่างเห็นได้ชัดที่สุดก็คือ LabVIEW นี้เป็นโปรแกรมประเภท GUI (Graphic User Interface) โดยสมบูรณ์นั่นคือไม่จำเป็นต้องเขียน code หรือคำสั่งใดๆ ทั้งสิ้นและที่สำคัญลักษณะภาษาที่ใช้ในโปรแกรมนี้เราจะเรียกว่าเป็นภาษารูปภาพหรือเรียกอีกอย่างว่าภาษา G (Graphical Language) ซึ่งจะแทนการเขียนโปรแกรมเป็นบรรทัดอย่างที่เราค้นเคยกับภาษาพื้นฐานเช่น C, BASIC หรือ FORTRAN ด้วยรูปภาพหรือสัญลักษณ์ทั้งหมดซึ่งแม้ว่าในเบื้องต้นอาจจะสับสนอยู่บ้างแต่เมื่อคุ้นเคยกับการใช้โปรแกรมนี้แล้วเราจะพบว่า LabVIEW นี้มีความสะดวกและสามารถลดเวลาในการเขียนโปรแกรมลงไปได้มากโดยเฉพาะในงานเขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อเชื่อมต่อกับอุปกรณ์อื่นๆ เพื่อใช้ในการวัดและการควบคุมสำหรับผู้ที่ต้องการจะใช้ประโยชน์สูงสุดจากโปรแกรม LabVIEW คือผู้ที่ต้องการจะนำข้อมูลจากภายนอกเครื่องคอมพิวเตอร์เข้ามาในเครื่องเพื่อทำการวิเคราะห์ข้อมูลประมวลค่าแสดงผลและในหลายกรณีใช้ในระบบควบคุมอัตโนมัติด้วยคอมพิวเตอร์ข้อได้เปรียบสูงสุดของ LabVIEW คือการพยายามทำให้เครื่องคอมพิวเตอร์ของเราเมื่อรวมกับ LabVIEW และอุปกรณ์เชื่อมต่อเพื่อการเก็บข้อมูล (Data Acquisition Card) แล้วสามารถเปลี่ยนเครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคลของเราให้กลายเป็นเครื่องมือวัดในหลายรูปแบบไม่ว่าจะเป็น Oscilloscope, Multi-meter, Function Generator, Strain meter Thermometer หรือเครื่องมือวัดอื่นๆตามที่เรารต้องการทำให้สามารถใช้คอมพิวเตอร์ในการทำการวัดและเครื่องมือวัดได้

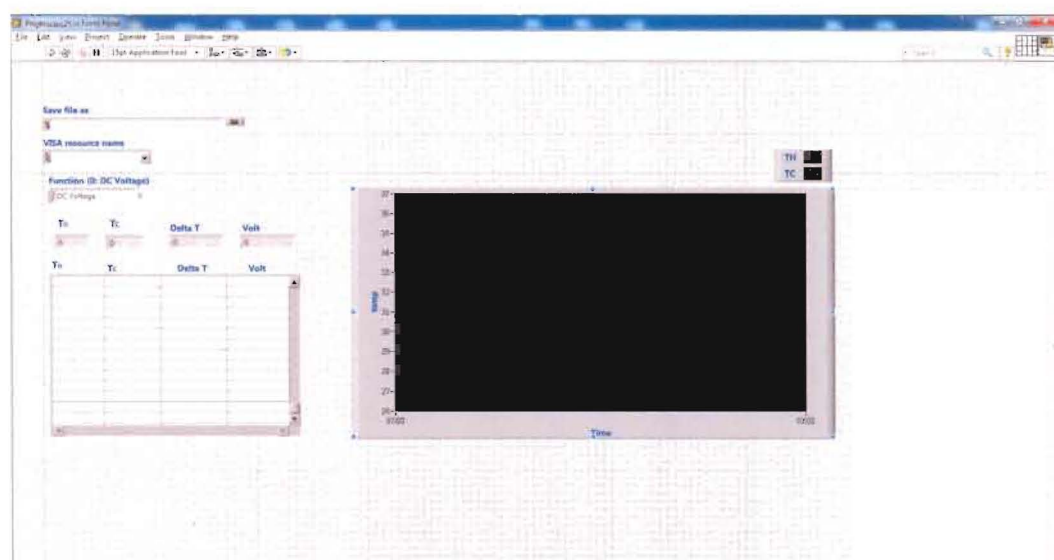
อย่างกว้างขวาง ซึ่งจุดนี้เองที่เป็นที่มาของชื่อเครื่องมือวัดเสมือนจริง (Virtual Instrument) และข้อได้เปรียบเหนือการใช้อุปกรณ์จริงเหล่านั้นคือ Virtual Instrument สามารถปรับเปลี่ยนให้เหมาะสมกับการใช้งานของผู้ใช้แต่ละกลุ่มได้โดยการเปลี่ยน VI ให้เป็นไปตามต้องการเป็นเรื่องที่ไม่ยุ่งยากนัก

ส่วนประกอบต่างๆในLabVIEW

โปรแกรมที่เขียนขึ้นมาโดย LabVIEW เราจะเรียกว่า Virtual Instrument (VI) เพราะลักษณะที่ปรากฏทางจอภาพเมื่อผู้ใช้ใช้งานจะเหมือนกับเครื่องมือหรืออุปกรณ์ทางวิศวกรรมในขณะเดียวกันหลังฉากของอุปกรณ์เสมือนจริงเหล่านั้นจะเป็นการทำงานของฟังก์ชัน, Subroutines และโปรแกรมหลักเหมือนกับภาษาทั่วๆไปสำหรับ VI หนึ่งๆจะประกอบด้วยส่วนประกอบ 2 ส่วนหลักๆคือ

1. Front Panelหรือหน้าปัทม์จะเป็นส่วนที่ใช้สื่อความกันระหว่างผู้ใช้กับโปรแกรม

(หรือที่นิยมเรียก User Interface) โดยทั่วไปจะมีลักษณะเหมือนกับหน้าปัทม์ของเครื่องมือหรืออุปกรณ์ที่ใช้งานด้านการวัดต่างๆไปโดยทั่วไปจะประกอบด้วยสวิตช์ปิดเปิด, ปุ่มบิด, ปุ่มกดจอแสดงผลหรือแม้แต่ค่าที่ผู้ใช้สามารถกำหนด



รูปที่ 3.7 ตัวอย่าง Front Panel ของLabVIEW

Object ที่อยู่บน Front Panel จะมีอยู่สามประเภทคือ

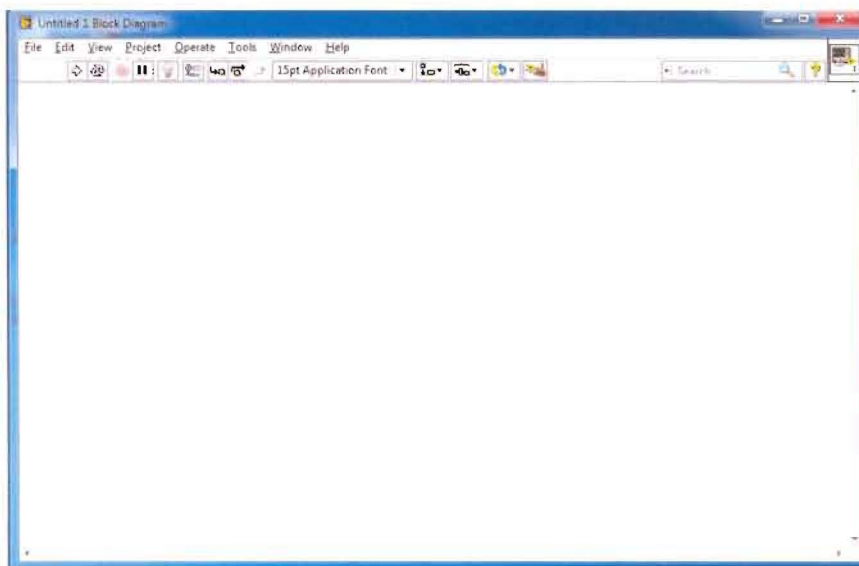
- 1) Control คือประเภทที่รับค่าจากผู้ใช้ (Input) ซึ่งผู้ใช้สามารถพิมพ์ค่าลงไปหรือใช้เมาส์คลิกเพื่อเปลี่ยนแปลงค่าได้เช่นปุ่มหมุนปุ่มเลื่อนสวิตช์ เป็นต้น
- 2) Indicators คือประเภทที่ใช้แสดงค่าต่างๆเท่านั้น (Output) ผู้ใช้ไม่สามารถแก้ไขได้

เซ็นกราฟมิเตอร์ LED

3) Decorations เป็น Object ที่ไม่เกี่ยวข้องกับโปรแกรมและcode บน Block Diagram เลย

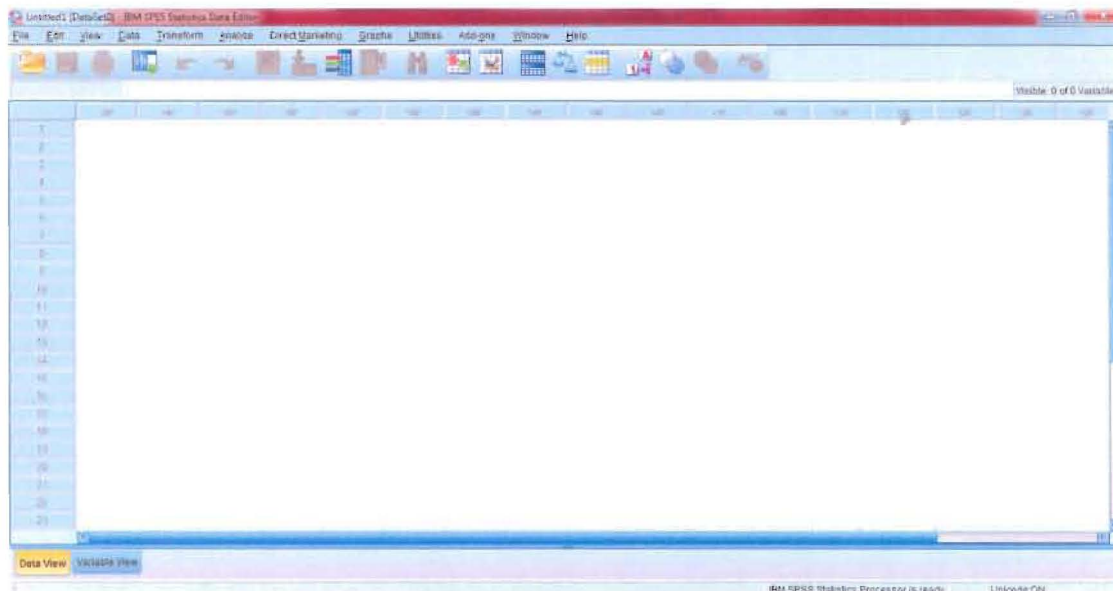
แต่มีไว้เพื่อความสวยงามเป็นระเบียบของ Front panel เท่านั้นนั่นเอง

2. Block Diagram เพื่อให้เกิดความเข้าใจง่ายขึ้นเราอาจมอง Block Diagram นี้เป็นเสมือนกับ Source Code หรือโปรแกรมของ LabVIEW ซึ่งปรากฏว่าอยู่ในรูปของภาษา G ซึ่ง Block Diagram นี้ถือว่าเป็น Executable Program คือสามารถที่จะทำงานได้ทันทีและข้อดีอีกประการหนึ่งก็คือ LabVIEW จะมีการตรวจสอบความผิดพลาดของโปรแกรมตลอดเวลาทำให้โปรแกรมจะทำงานได้ก็ต่อเมื่อไม่มีข้อผิดพลาดในโปรแกรมเท่านั้นโดยผู้ใช้สามารถที่จะดูรายละเอียดของความผิดพลาดแสดงให้เห็นได้ตลอดเวลาทำให้การเขียนโปรแกรมนั้นง่ายขึ้นมาก ส่วนประกอบภายใน Block Diagram นี้จะประกอบด้วยฟังก์ชันค่าคงที่โปรแกรมควบคุม การทำงานหรือโครงสร้างจากนั้นในแต่ละส่วนเหล่านี้ซึ่งจะปรากฏในรูปของ Block เราจะได้รับการต่อสาย (Wire) สำหรับ Block ที่เหมาะสมเข้าด้วยกันเพื่อกำหนดลักษณะการไหลของข้อมูลระหว่าง Block เหล่านี้ทำให้ข้อมูลได้รับการประมวลผลตามที่ต้องการและแสดงผลออกมาให้แก่ผู้ใช้ต่อไป



รูปที่ 3.8 ตัวอย่าง Block Diagram

3.1.5 โปรแกรม SPSS (Statistics Package for the Social Sciences)

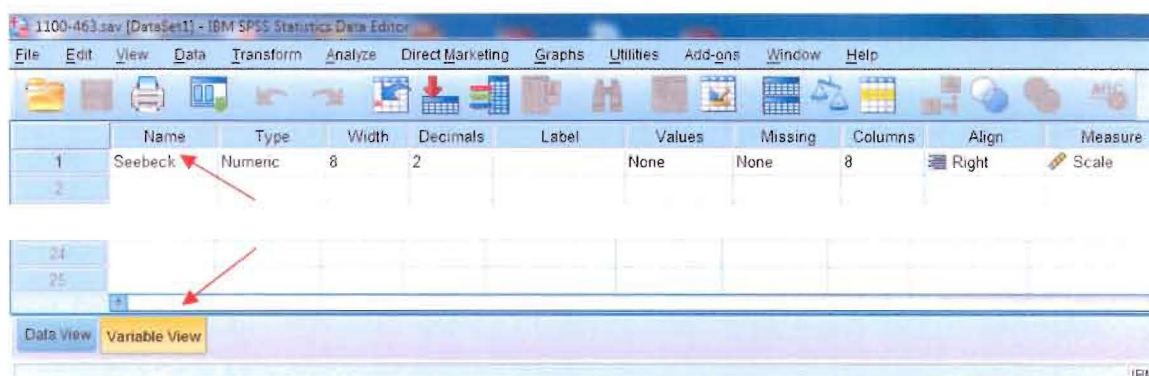


รูปที่ 3.9 โปรแกรม SPSS

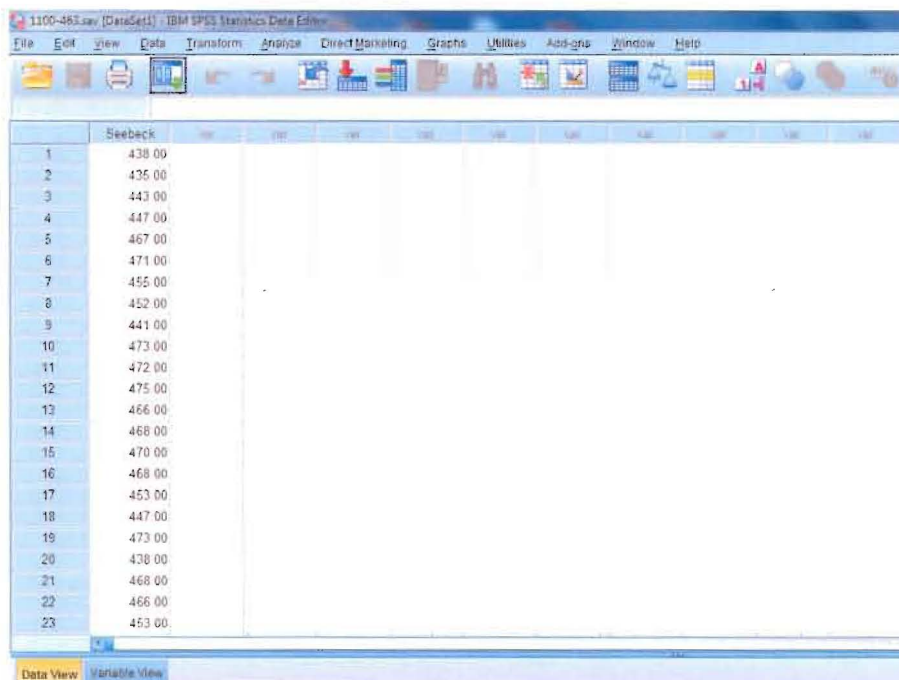
การวิเคราะห์ข้อมูลด้วย โปรแกรม SPSS (Statistics Package for the Social Sciences)

ประกอบไปด้วย

ส่วนที่ 1 การกรอกข้อมูลโดยการกำหนด Variable view (ในที่นี้กำหนดให้ในช่อง Name คือ คำสัมประสิทธิ์ซีเบค) และการกรอกข้อมูลใน Data View



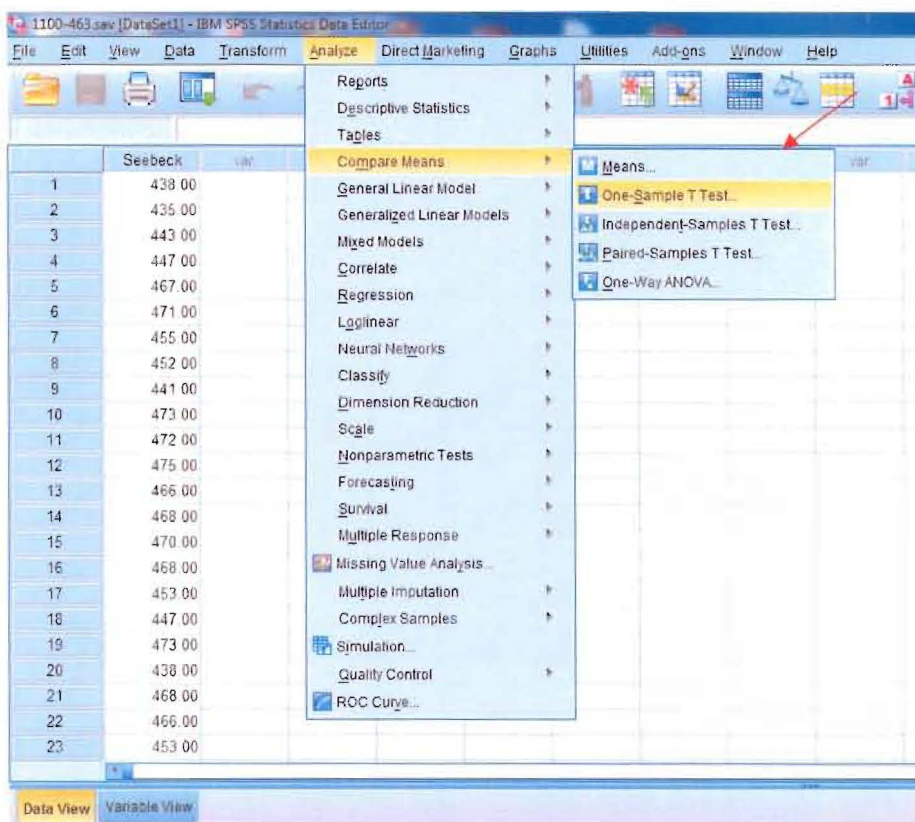
รูปที่ 3.10 การกำหนด Variable view



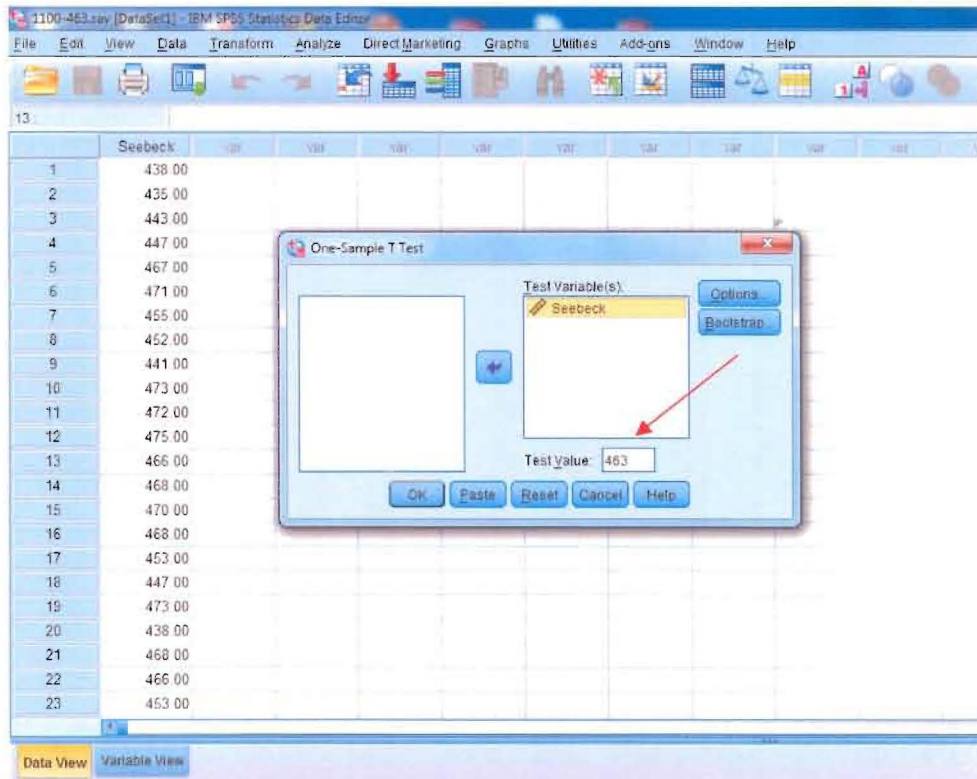
	Seebeck
1	438.00
2	435.00
3	443.00
4	447.00
5	467.00
6	471.00
7	455.00
8	452.00
9	441.00
10	473.00
11	472.00
12	475.00
13	466.00
14	468.00
15	470.00
16	468.00
17	453.00
18	447.00
19	473.00
20	438.00
21	468.00
22	466.00
23	453.00

รูปที่ 3.11 การกรอกข้อมูลใน Data View

ส่วนที่ 2 การวิเคราะห์ข้อมูล โดยใช้วิธี One - samples T Test และใส่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต้องการทดสอบ ในช่อง Test Value



รูปที่ 3.12 การเลือกใช้คำสั่ง One - samples T Test



รูปที่ 3.13 การใส่ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต้องการทดสอบ

ส่วนที่ 3 การแปลผล

The screenshot shows the IBM SPSS Statistics Viewer displaying the output of a One-Sample T-Test. The output includes the command syntax, the 'One-Sample Statistics' table, and the 'One-Sample Test' table. A red arrow points to the 'Sig. (2-tailed)' value in the 'One-Sample Test' table.

```

GET
  FILE='C:\Users\User\Desktop\Project\1100-463.sav'.
DATASET NAME DataSet1 WINDOW=FRONT.
T-TEST
  /TESTVAL=463
  /MISSING=ANALYSIS
  /VARIABLES=Seebeck
  /CRITERIA=CI(.95).
  
```

One-Sample Statistics

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error Mean
Seebeck	30	460.1000	12.40787	2.26536

One-Sample Test

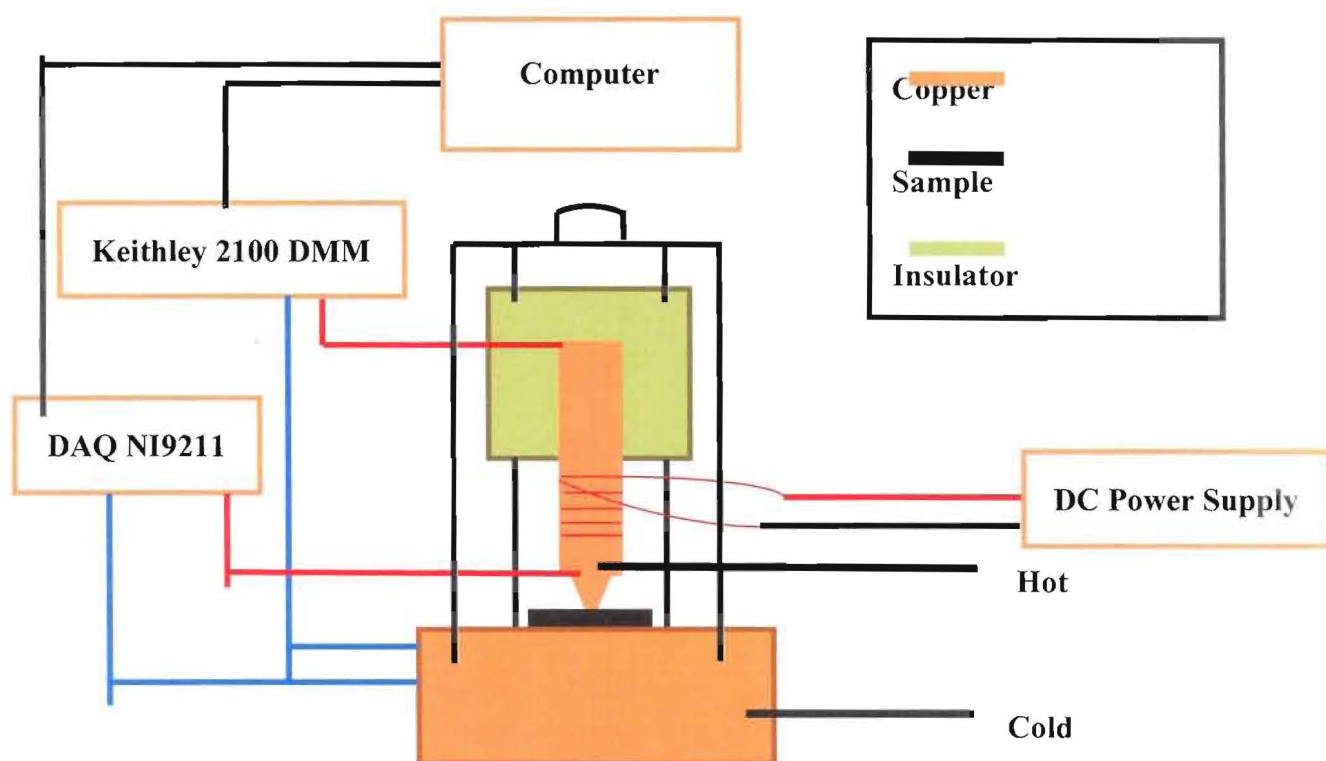
	Test Value = 463					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
Seebeck	-1.290	29	.211	-2.90000	-7.5332	1.7332

รูปที่ 3.14 ตัวอย่างการแปลผล

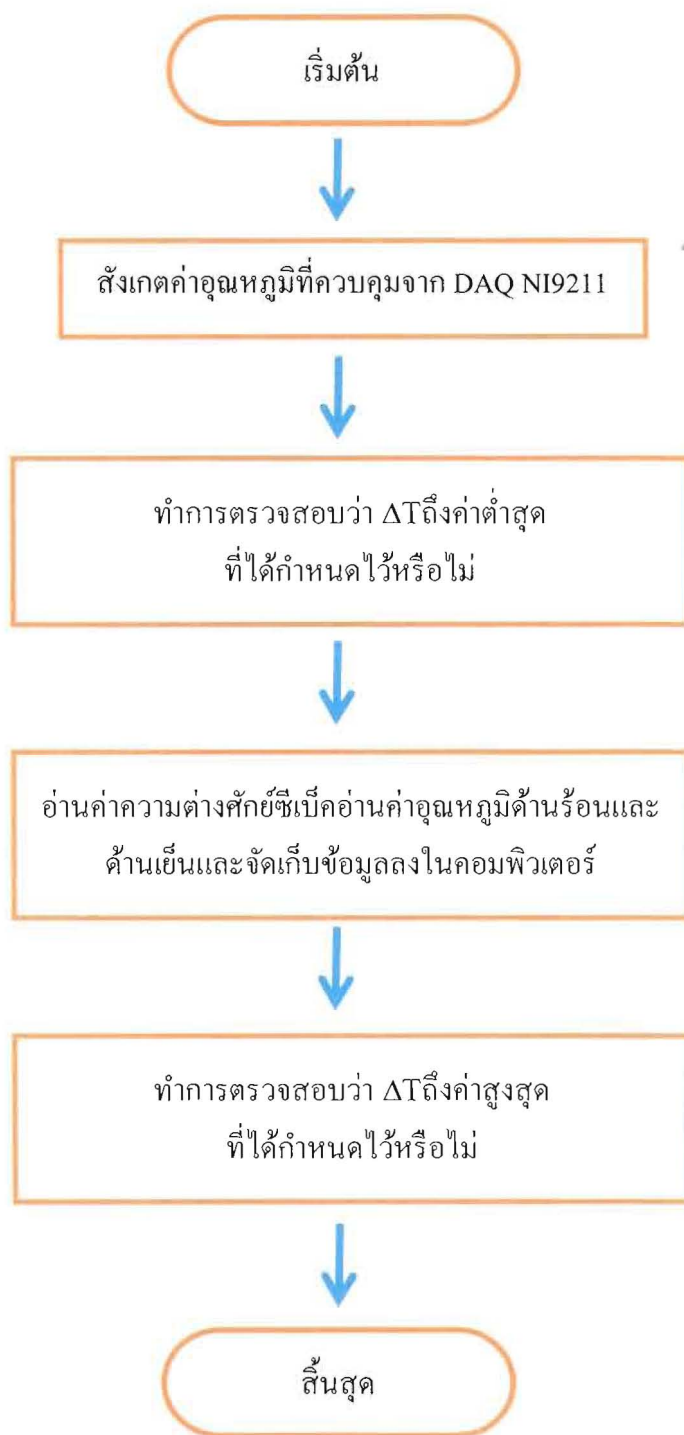
3.2. ขั้นตอนการทดสอบเครื่องวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

วิธีการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค

ก่อนจะเริ่มทำการวัดจะต้องวางตัวอย่างให้เรียบร้อยบนก้อนทองแดง แล้วทำการหมุนปรับตัวเลื่อนขึ้น-ลงให้ปลายแท่งทองแดงมาสัมผัสสนิทกับชิ้นงาน หลังจากนั้นจึงเริ่มจ่ายกระแสไฟฟ้าผ่าน power supply ให้กับขดลวดทองแดง ปรับให้ได้ค่ากระแสที่เหมาะสม (ในที่นี้คือ 2.5 A) แล้วจึงสั่งให้โปรแกรมทำงานเมื่อความแตกต่างอุณหภูมิ ถึงค่าสูงสุดที่ได้ตั้งไว้จึงหยุดโปรแกรม และหยุดการจ่ายกระแสไฟให้กับขั้วร้อนจนอุณหภูมิลดลงมาถึงอุณหภูมิห้อง (โดยทั่วไปปรับเครื่องปรับอากาศไว้ที่ 25 องศาเซลเซียส)ทำการเก็บข้อมูล 30 ครั้งต่อ 1 ตัวอย่าง โดยเก็บค่าจากทั้งหมด 2 ตัวอย่าง ได้แก่ CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ ตามลำดับแล้วนำมาทดสอบค่าด้วยวิธีทางสถิติ ซึ่งก็คือ หลักการสมมติฐาน มาใช้ในการสรุปอ้างอิง จากการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างจากเครื่องมือที่สร้างขึ้นเอง เพื่อเก็บรวบรวมข้อมูลไว้ให้ได้จำนวนมากพอ จากนั้นคำนวณค่าเชิงสถิติของค่าที่ได้จากการทดสอบในลักษณะของการแจกแจงข้อมูล และนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับมีความเป็นไปได้ตามค่าที่ได้จากเครื่อง ZEM-3 หรือไม่



รูปที่ 3.15 แผนผังของระบบการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค



รูปที่ 3.16 แผนผังการควบคุมการทำงานของอุปกรณ์ที่เชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ CuGaO₂

ในบทนี้เป็นการนำเสนอวัสดุอุปกรณ์และขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ CuGa_{1-x}Fe_xO₂ (x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06)

3.3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย



รูปที่ 3.17 เตาเผาใยห่อ Thermolyne มีขนาดกว้าง 13 ซม. ยาว 17 ซม. และสูง 10 ซม.
มีอุณหภูมิสูงสุดที่ 1200°C

- (1) สวิตช์เปิด/ปิด
- (2) ปุ่มปรับลดอุณหภูมิ
- (3) ปุ่มปรับเพิ่มอุณหภูมิ
- (4) แสดงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน
- (5) แสดงอุณหภูมิเตาเผา



รูปที่ 3.18 เครื่องอัดไฮดรอลิก

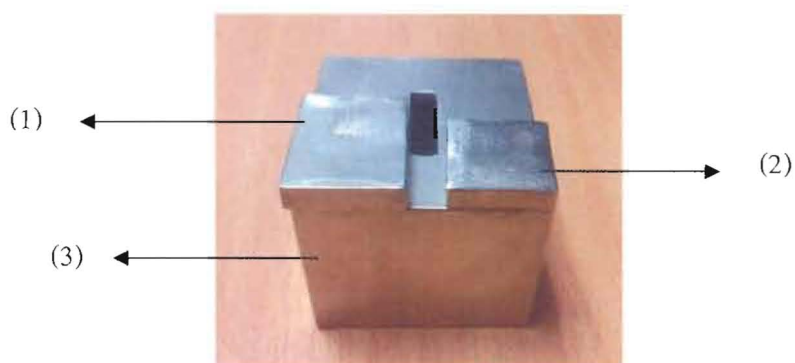


รูปที่ 3.19 Aluminamortar



รูปที่ 3.20 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series

- (1) ปุ่มกดเปิดเครื่องชั่ง
- (2) ปุ่มห้กค่าภาชนะในกรณีที่หน้าจอไม่แสดงค่าเป็น 0.0000 กรัม
- (3) ปุ่มห้กน้ำหนักภาชนะที่ใส่ตัวอย่าง



รูปที่ 3.21 อุปกรณ์อัดแท่ง

- (1) มีขนาดความกว้าง 2.00 ซม. ความหนา 0.50 ซม. และความยาว 2.60 ซม.
- (2) มีขนาดความกว้าง 2.00 ซม. ความหนา 0.50 ซม. และความยาว 2.00 ซม.
- (3) มีขนาดความกว้าง 4.50 ซม. ความยาว 5.00 ซม. และความสูง 3.00 ซม.



รูปที่ 3.22 อุปกรณ์อัลตราซาวด์

- (1) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.23 ซม. ความสูง 7.70 ซม.
- (2) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.23 ซม. ความสูง 0.60 ซม.
- (3) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5.80 ซม. ความสูง 6.00 ซม.



รูปที่ 3.22 อุปกรณ์ต่างๆที่ใช้สำหรับเตรียมชิ้นงาน



(1)(2)(3)

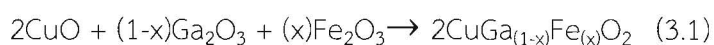
รูปที่ 3.23 สารตั้งต้น

(1) ผง Fe_2O_3 ความบริสุทธิ์ 99.99 % จาก Sigma-Aldrich

(2) ผง CuO ความบริสุทธิ์ 99.99 % จาก Sigma-Aldrich

(3) ผง Ga_2O_3 ความบริสุทธิ์ 99.99 % จาก Sigma-Aldrich

และการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นโครงสร้างที่ต้องการได้จากสมการที่ (3.1)



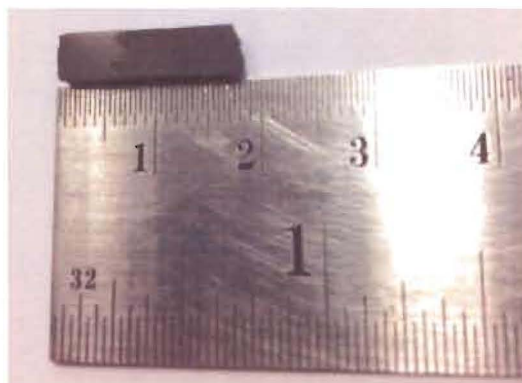
3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมสาร

1. ผสมผง Cu_2O , Ga_2O_3 และ Fe_2O_3 ที่มีความบริสุทธิ์สูง ให้ได้อัตราส่วน $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$)
2. จากนั้นนำไปบดด้วยมือเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดเป็นแท่งและเม็ด
3. นำชิ้นงานที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1050°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศแก๊สอาร์กอน
4. ทำกระบวนการที่ 1-2 ซ้ำ 3 ครั้งแล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง สมบัติเชิงความร้อน และสมบัติเชิงไฟฟ้า

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ผล

4.1 สารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

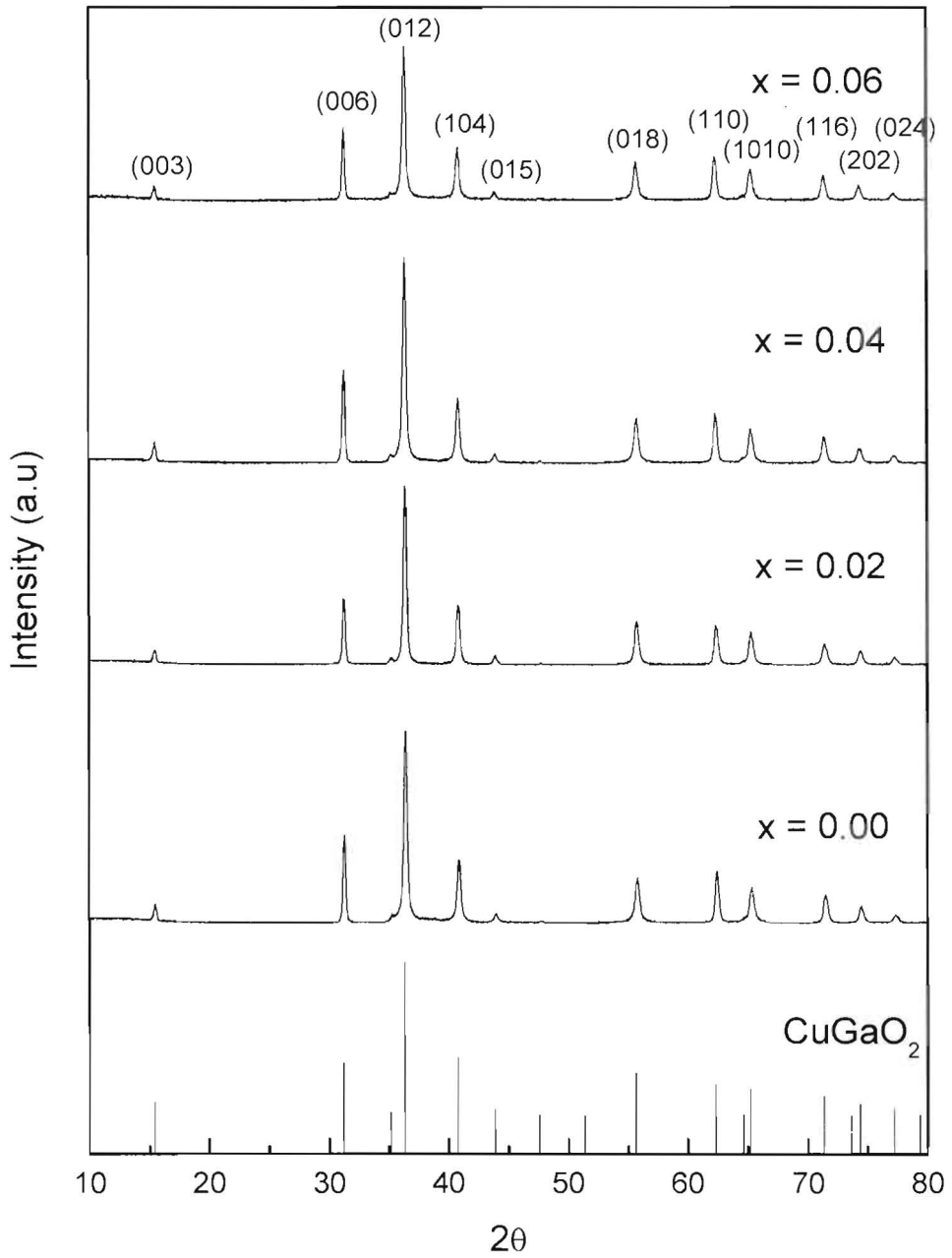


รูปที่ 4.1 สารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ใช้ในการทดลอง

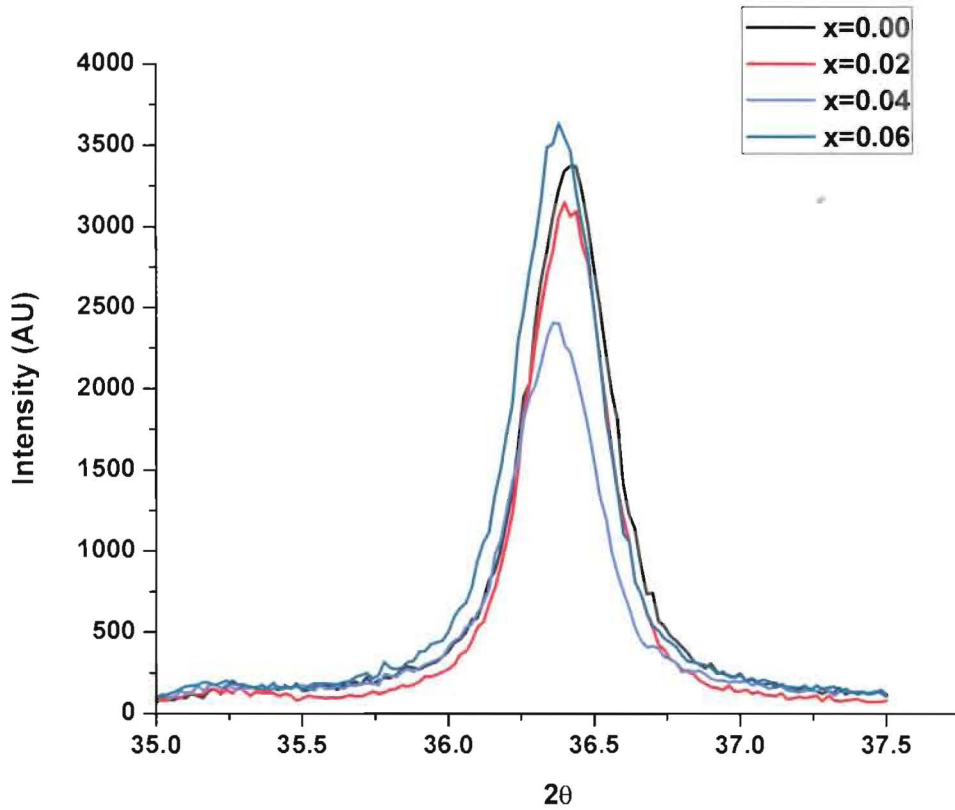
จากรูปที่ 4.1 เป็นรูปของสารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ใช้ในการทดลอง โดยวิธีในการเตรียมสาร คือ ผสมผง Cu_2O ความบริสุทธิ์ 99.99 % ผง Ga_2O_3 ความบริสุทธิ์ 99.99 % และผง Fe_2O_3 ความบริสุทธิ์ 99.99 % ให้ได้อัตราส่วน $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ นำไปบดด้วยมือเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดเป็นแท่งมีพื้นที่หน้าตัด $4.90 \text{ mm} \times 3.20 \text{ mm}$ และความยาว 19.60 mm จากนั้นนำชิ้นงานที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในบรรยากาศของอาร์กอน ได้สารตัวอย่างแสดงดังรูปที่ 4.1

4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.06$)

รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.6$) เผาที่อุณหภูมิ 1323 เคลวิน เทียบกับฐานข้อมูล JCPDS No.77-2495 จากรูปพบว่าโครงสร้างหลักของสารตัวอย่างตรงกับโครงสร้างดีลาฟอสเฟต CuGaO_2 และไม่พบโครงสร้างอื่นทั้งนี้อาจเนื่องจากข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วย XRD จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อปริมาณการเจือของ Fe สูงขึ้น ระนาบ (012) จะเลื่อนไปทางมุมเลี้ยวเบนที่ลดลง ซึ่งผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่ามีปริมาณ Fe เข้าไปแทนที่อะตอมของ Ga จึงนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงของค่าคงที่ผลึก โดยที่รัศมีไอออนิกของ Fe^{3+} และ Ga^{3+} เท่ากับ 0.65 \AA and 0.62 \AA ตามลำดับ []



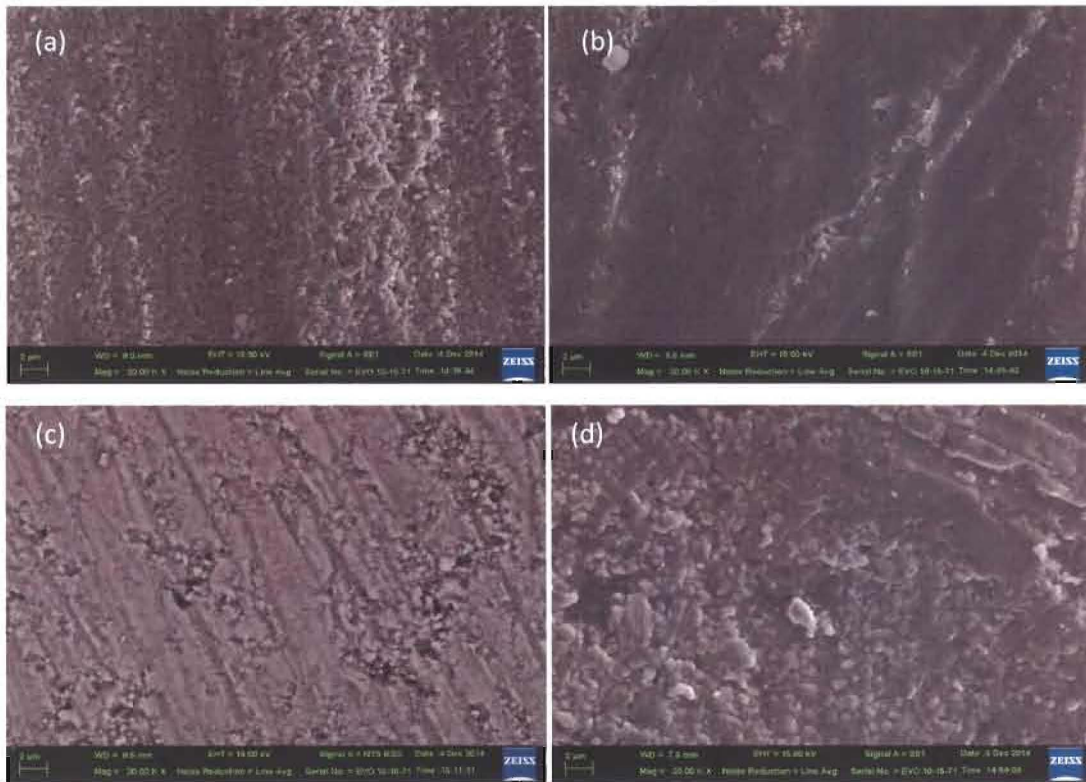
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.06$)



รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบมุมเลี้ยวเบนของระนาบ (012) ของ $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.06$)

4.3 ภาพ SEM ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$)

รูปที่ 4.4 แสดงภาพ SEM ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$) จากรูปจะพบว่า CuGaO_2 จะมีขนาดเกรนที่เล็กที่สุดและมีปริมาณรูพรุนที่มากเมื่อเทียบกับชั้นงานที่เจือ Fe โดยเมื่อเจือ Fe ในปริมาณ $x = 0.02$ และ $x = 0.04$ พบว่าชั้นงานมีความหนาแน่นมากขึ้นแสดงในรูปที่ 2(b) และ 2(c) ตามลำดับ แต่เมื่อ $x = 0.06$ กลับพบว่าความหนาแน่นลดลงและความเป็นรูพรุนเพิ่มมากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2(d) ดังนั้นสามารถเรียงลำดับความหนาแน่นของชั้นงานจากมากไปน้อยได้ ดังนี้ คือ $x = 0.02, 0.04, 0.06$ และ 0 จากผลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าการเติม Fe ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยปรับปรุงโครงสร้างของ CuGaO_2

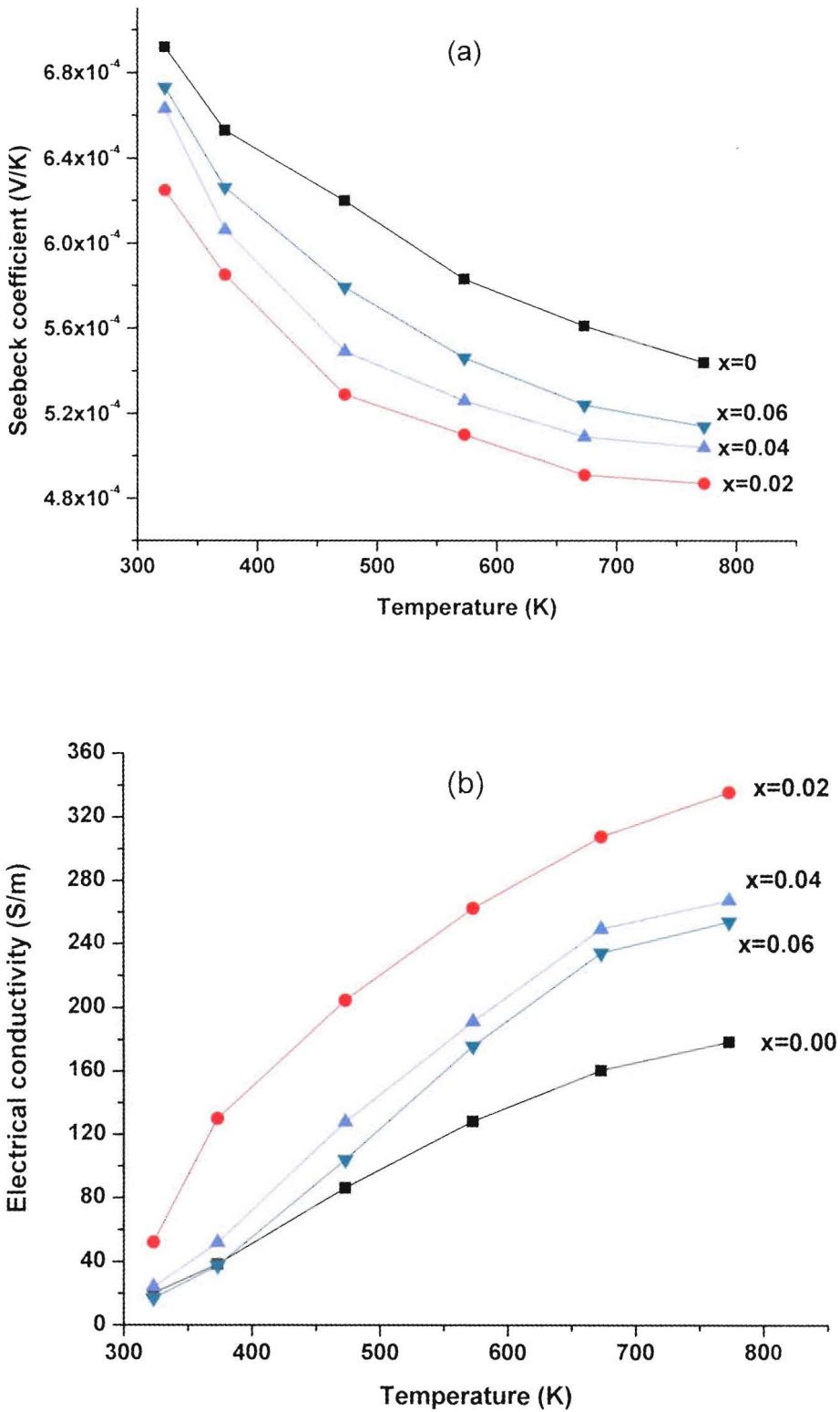


รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของ CuGaO_2 (a) $x = 0$, (b) $x=0.02$, (c) $x=0.04$ and (d) $x=0.06$

4.4 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

รูปที่ 4.5 (a) และ (b) แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$) ในงานวิจัยนี้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเป็นบวกบ่งบอกว่าชิ้นงานเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับการคำนวณของ P. Poopanya และคณะ [5] นอกจากนี้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิห้องของ CuGaO_2 มีค่าประมาณ $700 \mu\text{V/K}$ ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ R.B Gall และคณะ [6] อย่างไรก็ตามค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างที่เจือ Fe จะมีค่าน้อยกว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เจือซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระดับจุลภาคของสารตัวอย่าง

รูปที่ 4.5 (b) แสดงสภาพนำไฟฟ้าของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$) จากรูปพบว่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น บ่งบอกว่าสารตัวอย่างมีคุณสมบัติคล้ายสารกึ่งตัวนำ ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ 300 K เมื่อ $x=0.00, 0.02, 0.04$ และ 0.06 คือ 0.19, 0.52, 0.24 และ 0.17 S/cm ตามลำดับ ที่อุณหภูมิห้องพบว่า เมื่อ $x= 0.02$ จะมีสภาพนำไฟฟ้าสูงกว่า $x=0.00$ เกือบ 3 เท่า ค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ 773 K เมื่อ $x=0.00, 0.02, 0.04$ และ 0.06 คือ 1.78, 3.35, 2.67 และ 2.53 S/cm ตามลำดับ



รูปที่ 4.5 (a) ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและ (b) สภาพนำไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$)

4.5 ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ

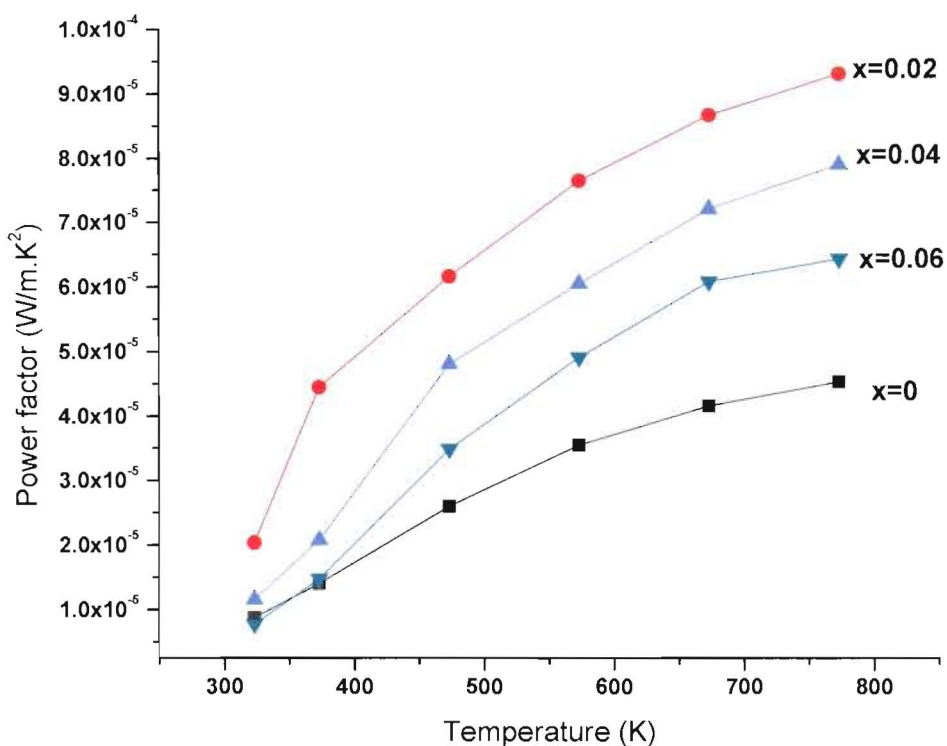
ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ (PF) ถูกคำนวณจากสมการ

$$PF = \alpha^2 \sigma$$

โดยที่ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

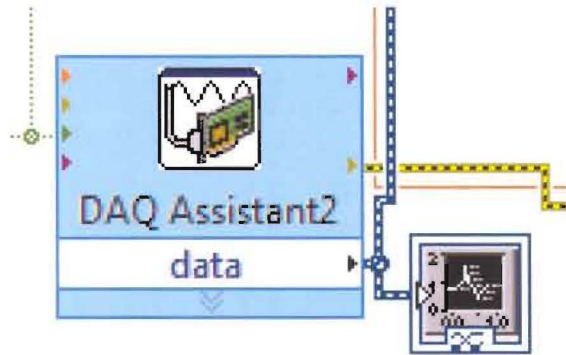
σ คือ สภาพนำไฟฟ้า

รูปที่ 4.6 แสดงค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$) จากรูปพบว่าค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์ของสารตัวอย่างที่เจือ Fe จะสูงกว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เจือ Fe เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของสภาพนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่เจือ Fe ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์สูงที่สุดเท่ากับ $9.5 \times 10^{-5} \text{ W/m.K}^2$ ที่อุณหภูมิ 773 K ของสารตัวอย่าง $x=0.02$



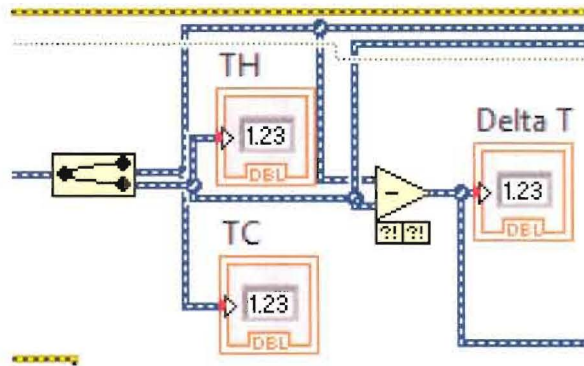
รูปที่ 4.6 ค่าเพาเวอร์แฟกเตอร์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ของ CuGaO_2 ($0.00 \leq x \leq 0.06$)

ส่วนที่3 การวัดและอ่านค่าอุณหภูมิด้านร้อน (Temp H) และด้านเย็น (Temp C) แล้วแสดงผลบนกราฟของโปรแกรม



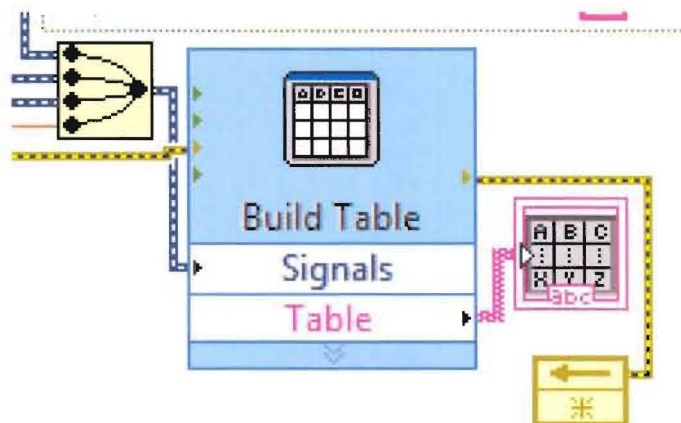
รูปที่ 4.10 การวัดและอ่านค่าอุณหภูมิแล้วแสดงผลบนกราฟ

ส่วนที่4 การนำค่าอุณหภูมิด้านร้อนลบค่าอุณหภูมิด้านเย็น (Delta Temp)



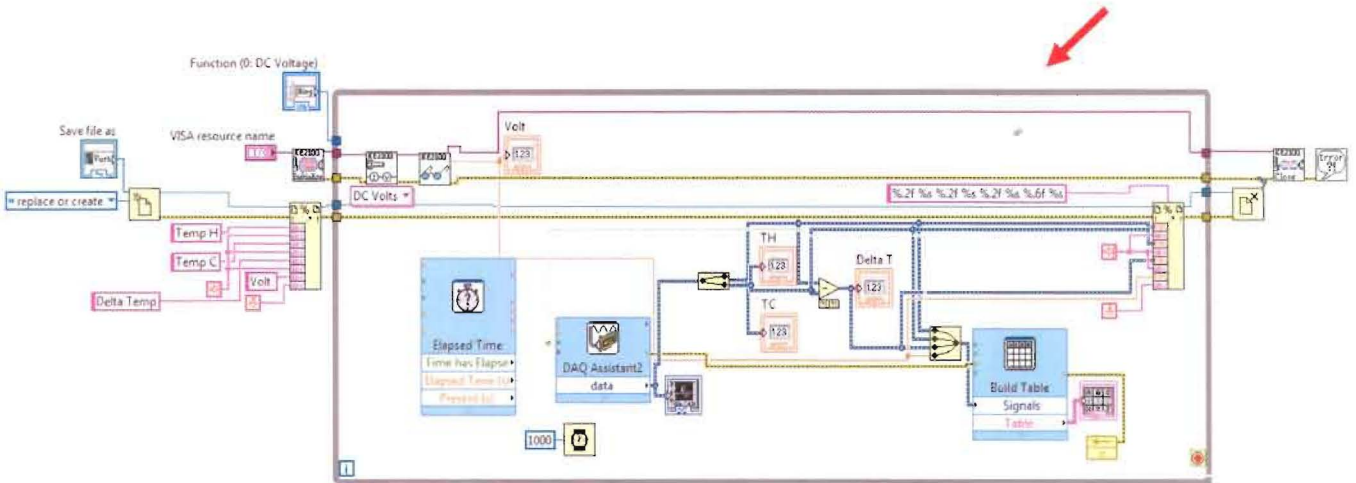
รูปที่ 4.11 การนำค่าอุณหภูมิด้านร้อนลบค่าอุณหภูมิด้านเย็น(Delta Temp)

ส่วนที่5 การนำค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิที่วัดได้แสดงบนตารางของโปรแกรม



รูปที่ 4.12 การนำค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิแสดงบนตาราง

ส่วนที่6 การสั่งโปรแกรมให้ทำงานเป็นลูป โดยเครื่องมือจะทำการอ่านและวัดค่าอย่างต่อเนื่อง



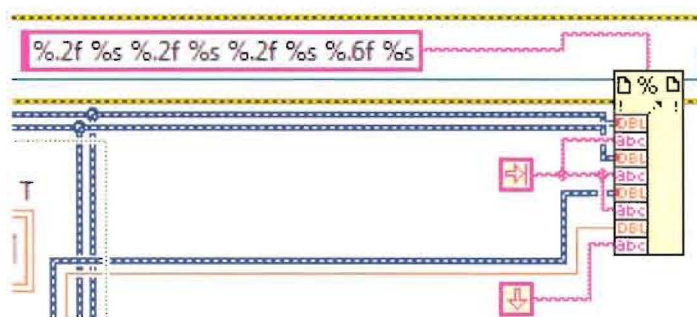
รูปที่ 4.13 การสั่งโปรแกรมให้ทำงานเป็นลูป

ส่วนที่7 การตั้งเวลาในการอ่านและวัดค่า โดยสามารถกำหนดให้โปรแกรมหยุดทำงานเมื่อเวลาผ่านไปเท่าใด



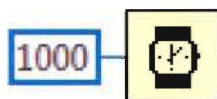
รูปที่ 4.14 การตั้งเวลาในการอ่านและวัดค่า

ส่วนที่8การนำข้อมูลที่วัดและอ่านค่าได้ทั้งหมดบันทึกไว้ในรูปแบบ Text file ซึ่งโปรแกรมที่ทำการบันทึกคือ Microsoft office excel



รูปที่ 4.15 การนำข้อมูลที่วัดและอ่านค่าได้บันทึกไว้ในรูปแบบ Text file

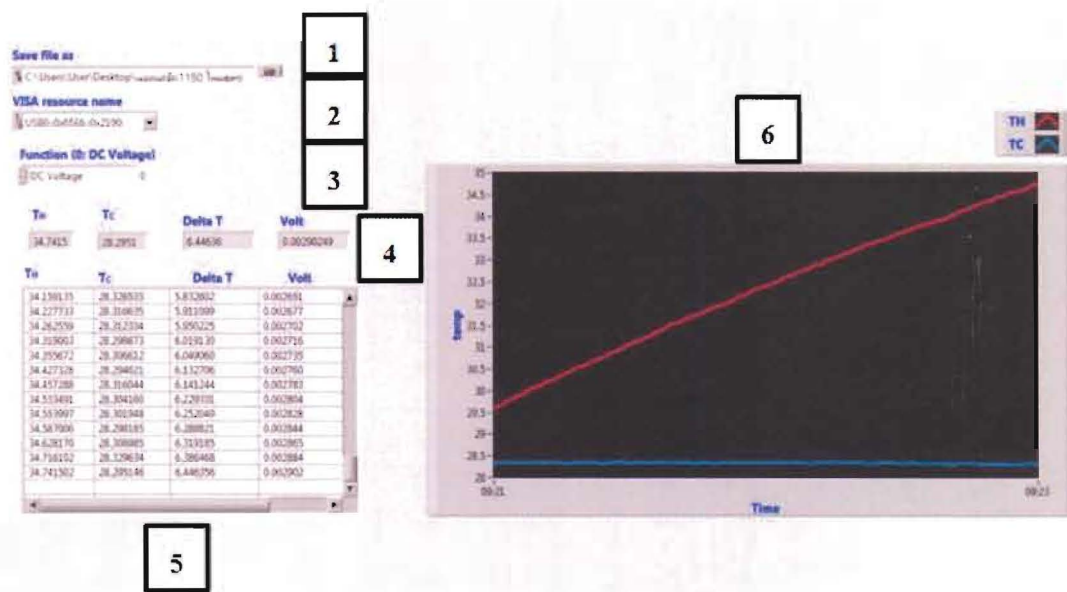
ส่วนที่ 9 การหน่วงเวลา หรือการปรับค่าความถี่ในการวัดและบันทึกข้อมูล (ms)



รูปที่ 4.16 การปรับค่าความถี่ในการวัดและบันทึกข้อมูล

4.7 วิธีการใช้โปรแกรม และการอ่านค่าต่างๆของโปรแกรมLabVIEWที่ใช้ควบคุมระบบ

ส่วนการแสดงผล (Block Diagram)ของโปรแกรม LABVIEW สำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค แสดงดังรูปที่ 4.17 ประกอบด้วย 6 ส่วนสามารถอธิบายได้ดังนี้



รูปที่ 4.17 โปรแกรม LABVIEW สำหรับการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

ส่วนที่ 1 ตำแหน่งเก็บไฟล์ข้อมูลผลการทดลอง

ส่วนที่ 2 การเลือกพอร์ตเชื่อมต่อ USB

ส่วนที่ 3 เลือกชนิดกระแสที่เราต้องการวัด (ในโครงการพิเศษนี้ ใช้ไฟกระแสตรง (DC))

ส่วนที่ 4 ค่าปัจจุบันของอุณหภูมิด้านร้อน (T_H), อุณหภูมิด้านเย็น (T_C), ค่าความแตกต่างอุณหภูมิ (ΔT) และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

ส่วนที่ 5 ค่าที่อ่านได้ทั้งหมดของอุณหภูมิด้านร้อน (T_H), อุณหภูมิด้านเย็น (T_C), ค่าความแตกต่างอุณหภูมิ (ΔT) และค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V)

ส่วนที่ 6 กราฟของอุณหภูมิด้านร้อน (T_H), อุณหภูมิด้านเย็น (T_C) กับเวลาที่วัดได้ในขณะนั้น

การใช้โปรแกรม LabVIEW

1. เปิดเครื่อง DMM เสียบสายวัดความต่างศักย์เข้ากับ DMM ตามข้อให้ถูกต้อง ดังรูปที่ 4.18 และเชื่อมต่อ DMM เข้ากับคอมพิวเตอร์โดยใช้ USB จากนั้นเลือกการเชื่อมต่อข้อมูลที่ VISA resource name เลือก USB0::0x05E6::0x2100::1420944::INSTR และ Function เลือก DC Voltage



รูปที่ 4.18 การเสียบสายวัดความต่างศักย์เข้ากับ DMM


2. เลือก Save file as บันทึกข้อมูลจากการวัด หากต้องการบันทึกข้อมูลลงใน Microsoft excel ให้บันทึกชื่อ file ตามด้วย .xls


3. ต่อสายเทอร์โมคัปเปิล ชนิด K เพื่อใช้วัดอุณหภูมิทั้งจากด้านร้อนและด้านเย็นเข้ากับ DAQ NI 9211 ดังรูปที่ 4.4 และเชื่อมต่อ DAQ NI 9211 เข้ากับคอมพิวเตอร์โดยใช้ USB เพื่อใช้เก็บข้อมูลในเครื่องคอมพิวเตอร์

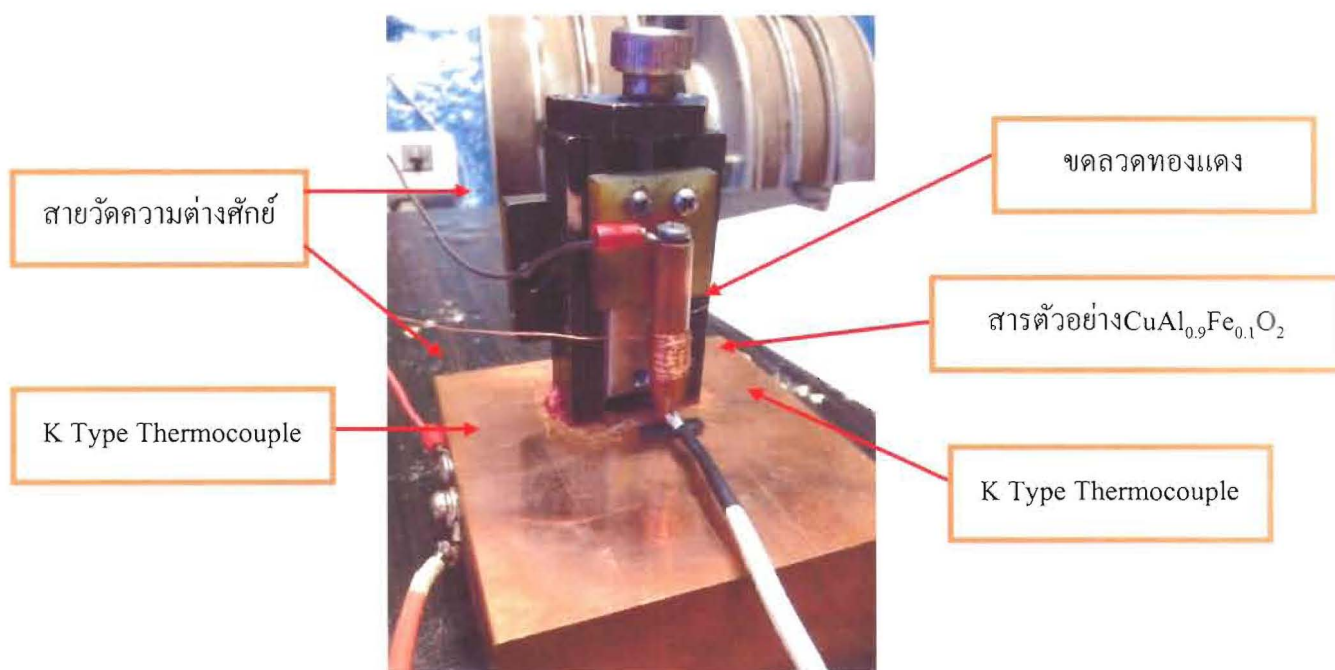


รูปที่ 4.19 การเสียบสายวัดความต่างศักย์เข้ากับ DMM

4. วางสารตัวอย่าง CuGaO_2 ที่เราต้องการจะวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลงบนก้อนทองแดง และหมุนปรับตัวเลื่อนให้หัววัดลงมาสัมผัสแนบสนิทกับชิ้นงาน

5. จ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดทองแดงโดยปรับให้ DC Power Supply จ่ายกระแสที่ 2.5 A แล้วจึงกด  (Run) สั่งให้โปรแกรมทำงาน

6. โปรแกรมจะเริ่มทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเมื่อความแตกต่างอุณหภูมิ ΔT ถึงค่าสูงสุดที่ได้ตั้งไว้คือประมาณ 10 องศา ( Abort Execution) สั่งหยุดโปรแกรม และปรับกระแสจาก DC Power Supply ให้เป็น 0 เป็นการหยุดการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดทองแดง



รูปที่ 4.20 การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคบนสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

เมื่อโปรแกรม LABVIEW หยุดการวัดค่าแล้ว (โดยอาจกดหยุดเองหรือโปรแกรมทำงานครบตามเวลาที่กำหนด) ค่าที่วัดได้ทั้งหมดจะถูกบันทึกไว้ในไฟล์ของโปรแกรม Microsoft Office Excel ที่เลือกไว้ก่อนทำการวัด เมื่อเปิดขึ้นมาจะแสดงค่าออกมาในตารางดังรูปที่ 4.21

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	Temp H	Temp C	Delta Ten	Volt					
2	27.67	25.65	2.02	0.000791					
3	27.7	25.64	2.06	0.000871					
4	27.76	25.66	2.1	0.000868					
5	27.81	25.65	2.16	0.000889					
6	27.88	25.65	2.23	0.000919					
7	27.92	25.65	2.28	0.000944					
8	27.98	25.64	2.34	0.000948					
9	28.04	25.63	2.41	0.000987					
10	28.08	25.64	2.44	0.00101					
11	28.15	25.66	2.49	0.001037					
12	28.23	25.66	2.57	0.00107					
13	28.3	25.66	2.64	0.001099					
14	28.3	25.67	2.63	0.001123					
15	28.36	25.65	2.71	0.001158					
16	28.44	25.65	2.8	0.00118					
17	28.5	25.65	2.85	0.001213					

รูปที่ 4.21 ตารางแสดงค่าทั้งหมดที่วัดได้ในโปรแกรม Microsoft Office Excel

โดยที่

คอลัมน์ A บันทึกค่าอุณหภูมิด้านร้อน (T_H)

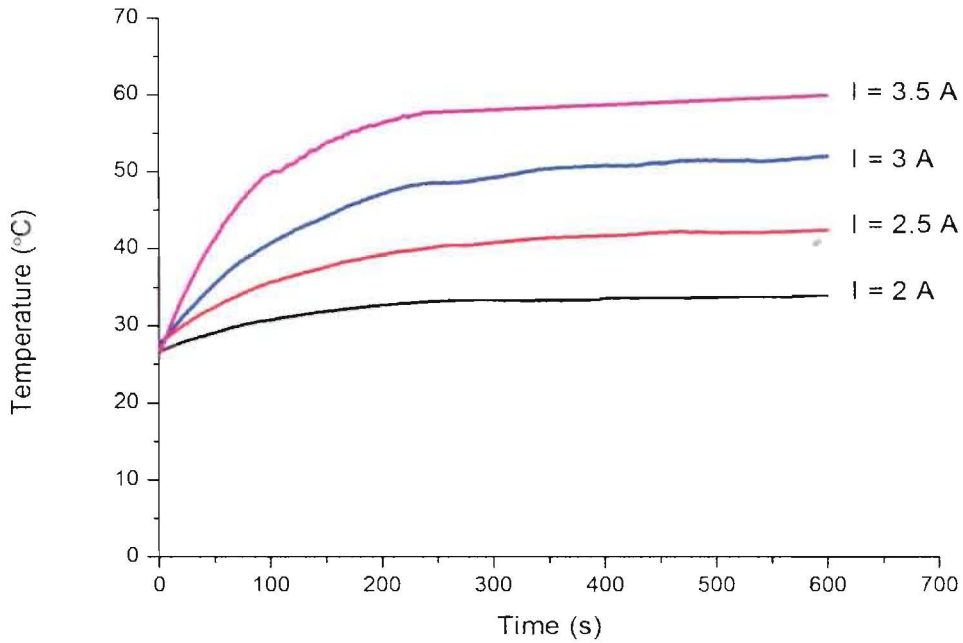
คอลัมน์ B บันทึกค่าอุณหภูมิด้านเย็น (T_C)

คอลัมน์ C บันทึกค่าความแตกต่างอุณหภูมิ (ΔT)

คอลัมน์ D บันทึกค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (ΔV)

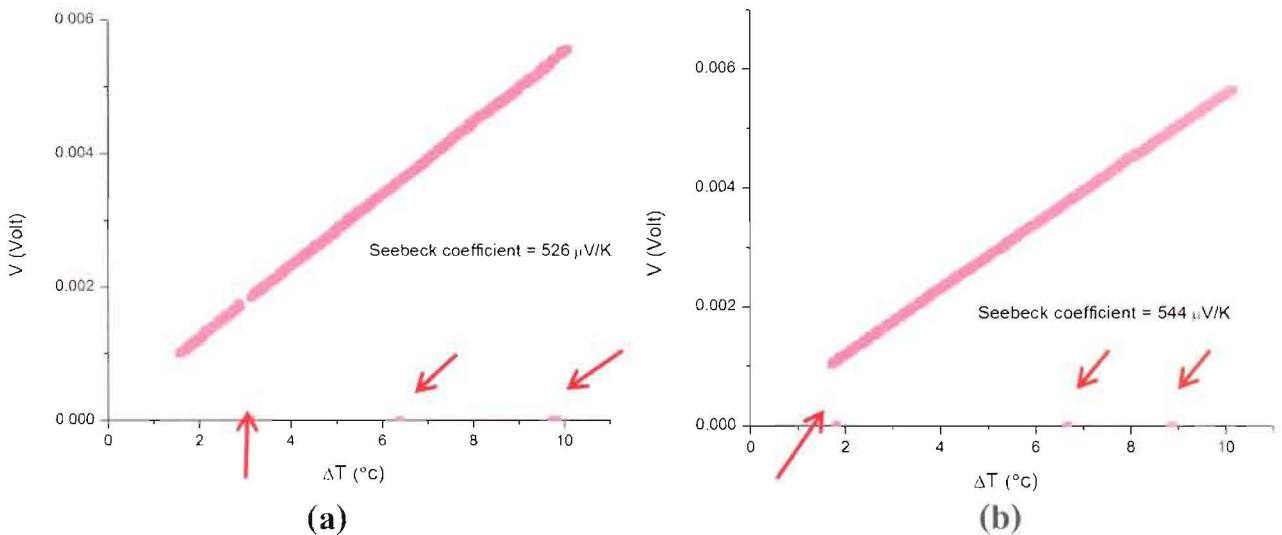
4.8 ผลของการศึกษาหาค่ากระแสและค่าความถี่ที่เหมาะสมสำหรับการทดลอง

ในโครงการพิเศษนี้เราได้ทำการทดลองจ่ายกระแสไฟฟ้าให้กับขดลวดทองแดงที่พันอยู่รอบๆ ปลายแท่งทองแดงเป็นเวลา 10 นาที โดยได้กำหนดให้มีการจ่ายกระแสไฟฟ้าตั้งแต่ 2.0-3.5 A เพื่อหาค่ากระแสที่เหมาะสมสำหรับการทดลอง จากนั้นนำมาเขียนกราฟแสดงสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิของปลายแท่งทองแดงเมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้าที่ค่าต่างๆกับเวลา ดังรูปที่ 4.22 โดยช่วงอุณหภูมิในการทดลองที่เราสนใจ คือ 27-37 °C ซึ่งจากรูปที่ 4.22 จะพบว่าการจ่ายกระแสไฟฟ้าทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ที่เวลาประมาณ 5 นาที โดยที่กระแสไฟฟ้า 2 A จะทำให้ได้อุณหภูมิ 34 °C ที่กระแสไฟฟ้า 2.5 A จะทำให้ได้อุณหภูมิ 42 °C ที่กระแสไฟฟ้า 3 A จะทำให้ได้อุณหภูมิ 52 °C และที่กระแสไฟฟ้า 3.5 A จะทำให้ได้อุณหภูมิ 60 °C ดังนั้นจะพบว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่มีความเหมาะสมกับช่วงอุณหภูมิที่เราสนใจคือ 2.5 A



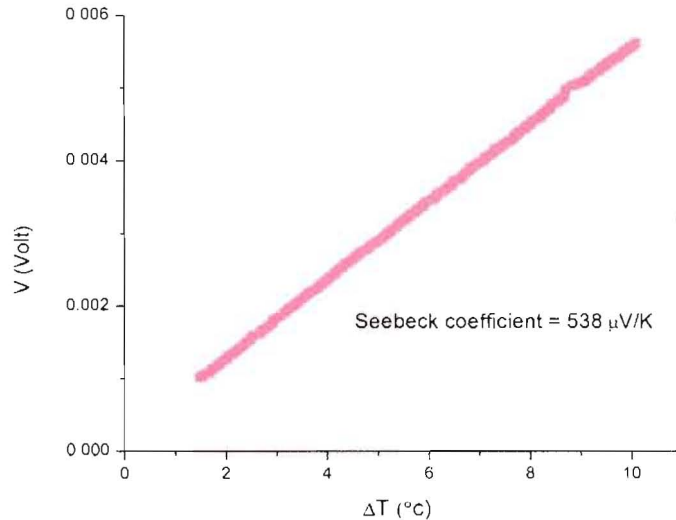
รูปที่ 4.22 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิเมื่อมีการจ่ายกระแสค่าต่างๆกับเวลา

จากนั้นจะเป็นการหาค่าความถี่ที่เหมาะสมต่อการทดลองโดยเราได้เริ่มทำการทดลองวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่ความถี่ 4 Hz และ 2 Hz ตามลำดับ ซึ่งจากรูปที่ 4.23 จะเห็นว่าในการทดลองทั้งสองช่วงความถี่นั้นยังมีข้อมูลบางค่าที่แสดงถึงค่าความคลาดเคลื่อนเนื่องจากการกำหนดช่วงเวลาในการเก็บข้อมูลที่เร็วเกินไป อาจจะทำให้มีบางค่าที่เครื่องไม่สามารถเก็บได้ทัน



รูปที่ 4.23 กราฟแสดงผลการหาค่าความถี่ที่เหมาะสมต่อการทดลองที่ความถี่ (a) 4 Hz (b) 2 Hz

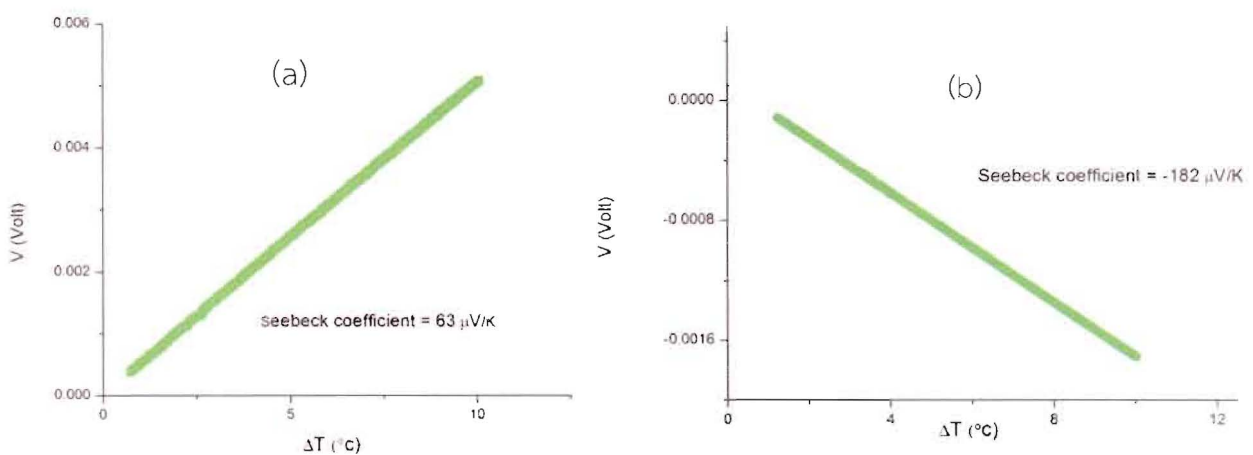
ดังนั้นเราจึงได้ลดความถี่ลงเป็น 1 Hz โดยจากรูปที่ 4.24 จะแสดงให้เห็นว่ากราฟที่ได้ที่ความถี่ 1 Hz ไม่มีข้อมูลที่แสดงถึงค่าความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้น ดังนั้นความถี่ที่ 1 Hz จึงเป็นความถี่ที่เหมาะสมต่อการทดลอง



รูปที่ 4.24 กราฟแสดงผลการหาค่าความถี่ที่เหมาะสมต่อการทดลองที่ความถี่ 1 Hz

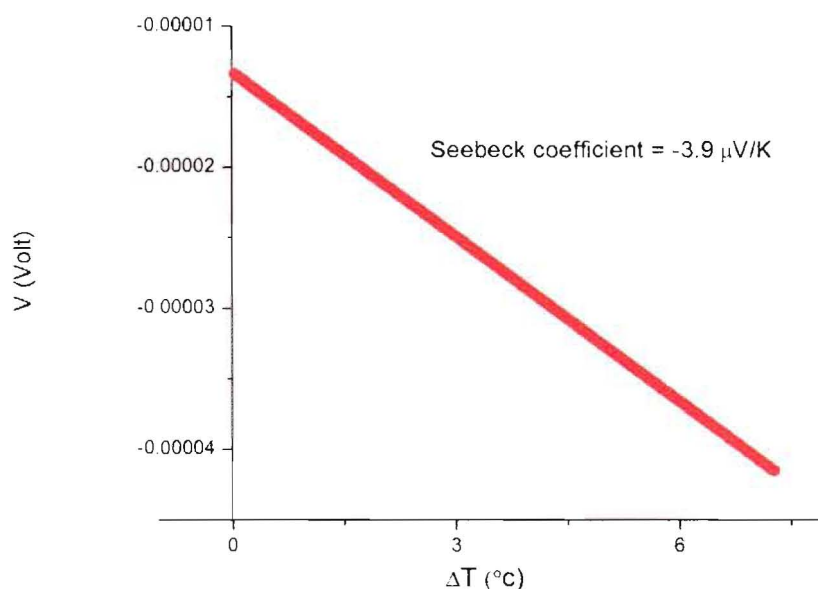
4.9 ผลของการศึกษาการบอกชนิดของสารกึ่งตัวนำและการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดงจากเครื่องมือวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค

ในการทดลองในโครงการพิเศษนี้ เราได้มีการทดสอบขั้นต้นก่อนว่าเครื่องมือที่เราสร้างขึ้นนั้นจะสามารถบอกชนิดของสารกึ่งตัวนำที่นำมาวัดได้ถูกต้องหรือไม่ จึงทำการทดลองหาชนิดของสารกึ่งตัวนำ โดยใช้สารกึ่งตัวนำ Bi_2Te_3 มาทดสอบ โดยผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.25 รูป (a) จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p เพราะค่าที่ได้จากกราฟมีค่าเป็นบวก รูป(b) จะเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n เพราะค่าที่ได้จากกราฟเป็นลบ ซึ่งค่าที่ได้จากการทดลองมีค่าสอดคล้องกับค่าของสารกึ่งตัวนำที่เรานำมาทดลองวัด แสดงว่าการบอกชนิดของสารกึ่งตัวนำจากเครื่องมือที่เราสร้างขึ้นนั้นเป็นที่เชื่อถือได้



รูปที่ 4.25 กราฟแสดงผลการทดสอบสารกึ่งตัวนำ Bi_2Te_3 เพื่อบอกชนิด (a) p type และ (b) n type

เนื่องจากการทดลองในโครงการพิเศษนี้ ไม่ได้ทำการวัดค่าความต่างศักย์และอุณหภูมิที่ตัวชิ้นงานโดยตรง แต่ทำการวัดจากผิวสัมผัสด้านบนของชิ้นงานผ่านหัววัดของแท่งทองแดง และจากผิวสัมผัสด้านล่างของชิ้นงานผ่านก้อนทองแดง เราจึงได้ทำการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดงก่อน เพื่อนำมาใช้หักออกจากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้มาจากการวัดโดยใส่ชิ้นงาน จึงทำให้เราทราบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของชิ้นงานที่แท้จริง



รูปที่ 4.26 สัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดง

โดยจากรูปที่ 4.26 จะแสดงผลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดงที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเท่ากับ $-3.9 \mu\text{V/K}$ เมื่อนำไปเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาตรฐานของทองแดงซึ่งมีค่าเท่ากับ $-3.0 \mu\text{V/K}$ แสดงให้เห็นว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของทองแดงที่วัดได้มีค่าสอดคล้องกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาตรฐานของทองแดง

4.10 ผลของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของ CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$

เราได้ทำการทดลองวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ ที่ทราบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่แน่นอนจากการวัดด้วยเครื่อง ZEM-3 เพื่อทดสอบว่าเครื่องมือวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของเรานั้นมีความแม่นยำมากน้อยเพียงใด โดยในการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ นั้นเราจะทำการทดลองวัดค่าและเก็บข้อมูลจำนวน 30 ครั้งต่อสารตัวอย่าง 1 ชิ้น โดยในแต่ละครั้งของการวัดจะเปลี่ยนตำแหน่งของจุดวัดบนสารตัวอย่างเพื่อความแม่นยำของข้อมูลที่ได้ จากนั้นนำข้อมูล

ทั้ง 30 ค่ามาวิเคราะห์เชิงสถิติด้วยโปรแกรม SPSS เพื่อตรวจสอบว่าค่าที่ได้จากเครื่องมือวัดนั้นมีความสอดคล้องเป็นไปตามค่าที่ได้จากเครื่อง ZEM-3 หรือไม่

4.10.1 CuGaO₂

ตารางที่ 4.1 แสดงข้อมูลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง CuGaO₂

ครั้งที่	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค($\mu\text{V}/\text{K}$)	ครั้งที่	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค($\mu\text{V}/\text{K}$)
1	698	16	728
2	695	17	713
3	703	18	707
4	707	19	733
5	727	20	698
6	731	21	728
7	715	22	726
8	712	23	713
9	701	24	727
10	733	25	728
11	732	26	726
12	735	27	727
13	726	28	733
14	728	29	715
15	730	30	728

4.10.2 $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$

ตารางที่ 4.2 แสดงข้อมูลค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$

ครั้งที่	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค($\mu\text{V}/\text{K}$)	ครั้งที่	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค($\mu\text{V}/\text{K}$)
1	663	16	664
2	667	17	663
3	673	18	667
4	675	19	673
5	679	20	675
6	654	21	679
7	640	22	654
8	672	23	640
9	662	24	672
10	677	25	662
11	668	26	677
12	701	27	668
13	697	28	701
14	646	29	697
15	651	30	646

4.11 การวิเคราะห์ผลเชิงสถิติของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากสารตัวอย่าง CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ ด้วยโปรแกรม SPSS เปรียบเทียบกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ได้จากเครื่องมือมาตรฐาน (ZEM-3)

4.11.1 CuGaO_2

การทดสอบสมมติฐาน

สมมติฐานที่ใช้ในการทดสอบ

$$H_0 : \mu = 695$$

$$H_1 : \mu \neq 695$$

H_0 เป็นสมมติฐานว่าค่าเฉลี่ยจากการวัด 30 ค่า มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเฉลี่ยเท่ากับ 695 $\mu\text{V/K}$

H_1 เป็นสมมติฐานว่าค่าเฉลี่ยจากการวัด 30 ค่า มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเฉลี่ยไม่เท่ากับ 695 $\mu\text{V/K}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

One-Sample Test						
	Test Value = 463					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
Seebeck	-1.280	29	.211	-2.90000	-7.5332	1.7332

รูปที่ 4.27 ผลจากการวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติของสารตัวอย่าง CuGaO_2

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SPSS ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากการวัดด้วยเครื่องมือของเราจะมีค่าเป็น $460.10 \pm 2.26 \mu\text{V/K}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % และจะเห็นว่า ค่า $t = -1.280$ ถูกเปลี่ยนเป็นค่าความน่าจะเป็นหรือที่เรียกว่า ค่า P (P-Value) ในที่นี้อยู่ในรูปค่า Sig. (2-tailed) = 0.211 มีค่ามากกว่าค่า $\alpha = 0.05$ แสดงว่ายอมรับสมมติฐาน H_0 นั่นคือสรุปได้ว่าค่าเฉลี่ยเท่ากับ 695 $\mu\text{V/K}$ ตรงกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาตรฐานของ CuGaO_2

4.11.2 $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$

การทดสอบสมมติฐาน

สมมติฐานที่ใช้ในการทดสอบ

$$H_0 : \mu = 663$$

$$H_1 : \mu \neq 663$$

H_0 เป็นสมมติฐานว่าค่าเฉลี่ยจากการวัด 30 ค่า มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเฉลี่ยเท่ากับ 663 $\mu\text{V/K}$

H_1 เป็นสมมติฐานว่าค่าเฉลี่ยจากการวัด 30 ค่า มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเฉลี่ยไม่เท่ากับ 663 $\mu\text{V/K}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 %

One-Sample Test						
	Test Value = 513					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Mean Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
					Lower	Upper
Seebeck	-1.077	29	.290	-3.00000	-8.6960	2.6960

รูปที่ 4.28 ผลจากการวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติของสารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$

ผลจากการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม SPSS ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากการวัดด้วยเครื่องมือของเราจะมีค่าเป็น $510.00 \pm 2.78 \mu\text{V/K}$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % และจะเห็นว่า ค่า $t = 0.206$ ถูกเปลี่ยนเป็นค่าความน่าจะเป็นหรือที่เรียกว่า ค่า P (P-Value) ในที่นี้อยู่ในรูปค่า Sig. (2-tailed) = 0.838 มีค่ามากกว่าค่า $\alpha = 0.05$ แสดงว่ายอมรับสมมติฐาน H_0 นั่นคือสรุปได้ว่าค่าเฉลี่ยเท่ากับ $663 \mu\text{V/K}$ ตรงกับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาตรฐานของ $\text{CuGa}_{0.66}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ ที่แสดงว่าข้อมูลที่วัดได้จากเครื่องมือที่เราสร้างขึ้นนั้นมีประสิทธิภาพเป็นที่เชื่อถือได้

บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษา การสร้างเครื่องมือวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิห้องโดยใช้เทคนิคโพรบริออน โดยใช้การประมวลผลและการจัดเก็บข้อมูลผ่านโปรแกรมมาตรฐาน LabVIEW จากผลการทดลองได้มีการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง CuGaO_2 และ $\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ ทำการทดลองวัดค่าและเก็บข้อมูลจำนวน 30 ค่าต่อสารตัวอย่าง 1 ชิ้นจากนั้นนำข้อมูลทั้ง 30 ค่ามาวิเคราะห์ทางสถิติด้วยโปรแกรมSPSS ผลจากการวิเคราะห์ที่ได้ถูกนำไปเปรียบเทียบกับค่าที่วัดได้จากเครื่องมือมาตรฐานพบว่าค่าที่ได้จากเครื่องมือวัดนั้นมีความสอดคล้องเป็นไปตามค่าที่ได้จากเครื่อง ZEM-3 คือ ค่าเฉลี่ยที่ได้จากเครื่องมือวัดของสารตัวอย่าง CuGaO_2 มีค่าเท่ากับ $463 \mu\text{V/K}$ และค่าเฉลี่ยที่ได้จากเครื่องมือวัดของสารตัวอย่าง $\text{CuGa}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_2$ มีค่าเท่ากับ $513 \mu\text{V/K}$

ข้อเสนอแนะ

- ในการวัดชิ้นงานทุกครั้งจะต้องให้โพรบวัดสัมผัสกับผิวชิ้นงานได้สนิทพอดี จะทำให้ได้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า (V) ที่ถูกต้องมีความคลาดเคลื่อนน้อย
- หากจะใช้วัดสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิสูง จะต้องมีการพัฒนาเพิ่มระบบหล่อเย็นเข้ามาต่อไป

ภาคผนวก

งานวิจัยที่ตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

Figures of Merit of Low-Cost $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Thermoelectric Material Prepared at Different Solid State Reaction Sintering Temperatures

Aparporn Sakulkalavek^{1,a*}, Rungnapa Thonglamul^{1,b}, Rachsak Sakdanuphab^{2,c}

¹Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Chalongkrung Rd. Ladkrabang Bangkok 10520, THAILAND

²College of Data Storage Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Chalongkrung Rd. Ladkrabang Bangkok 10520, THAILAND

^aksaparp@kmitl.ac.th ^brungnapadong66@gmail.com ^crachsak.s@gmail.com

Keywords: CuAlO_2 , delafossite, thermoelectric material, ZT.

Abstract. In this study, we investigated a $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound prepared at two different sintering temperatures in order to find out the effects of sintering temperature on the compound's figure of merit of thermoelectric properties. The thermoelectric $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compounds were prepared from high purity grade Cu_2O , Al_2O_3 and Fe_2O_3 powders. The mixture of these powders were ground and then pressed with uniaxial pressure into pellets. The pellets obtained were sintered in the air at 1423K and 1473K. X-ray diffraction (XRD) patterns showed a single phase of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ with rhombohedral structure, $R\bar{3}m$, along with a trace of CuO second phase. Moreover, the XRD peaks of the sample sintered at 1423K indicated that more Fe^{3+} atoms replaced Al^{3+} atoms in this sample than they did in the sample sintered at 1473K. The average grain size of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound prepared increased with increasing sintering temperature, whereas its mean pore size and porosity decreased with increasing sintering temperature. The dispersed small pores markedly decreased the thermal conductivity of the compound, while the Fe^{3+} substitution of Al^{3+} increased its electrical conductivity. The highest figure of merit (ZT) found was 0.021 at 973K in the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ sample sintered at 1423K. Our findings show that this low-cost material with a reasonable figure of merit is a good candidate for thermoelectric applications at high-temperature.

Introduction

The term thermoelectric material refers to a material that exhibits substantial thermoelectric effect, which is a voltage difference caused by a difference in temperature and vice versa. This effect occurs to a varying degree in different thermoelectric materials. Thermoelectric performance of a material is commonly evaluated by a parameter called dimensionless figure of merit (ZT). ZT is determined by equation (1) below:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{K} T, \quad (1)$$

where T is absolute temperature, α is thermoelectric power, σ is electrical conductivity and K is thermal conductivity. There are several materials with high ZT, but an interesting one, CuAlO_2 , has the advantages over other existing materials: it is low cost and non-toxic and has a high oxidation resistance and operating temperature, up to 1400K [1, 2]. Delafossite CuAlO_2 has a rhombohedral crystal structure with lattice constants $a=2.85670 \text{ \AA}$ and $c=16.9430 \text{ \AA}$ [3]. Its electrical conductivity is of p -type semiconductor due to native defects in its crystal structure [4]. Our review of literature on this subject turned up several papers that are directly related to our study. They are the following. Park *et al.* studied the effects of sintering temperature on thermoelectric properties of CuAlO_2 [2]. They found that the porosity of their samples sintered at 1423K and 1473K were 26.6% and 25.1%, respectively. The highest value of the power factor of the CuAlO_2 sample obtained by sintering at 1473K was $6.62 \times 10^{-5} \text{ W/(m.K}^2\text{)}$. In order to improve CuAlO_2 's

thermoelectric property, groups of investigators have doped it with dopants such as Ca and Fe. In a study by Park *et al.*, CuAlO₂ was doped with Ca to obtain CuAl_{1-x}Ca_xO₂ ($0 \leq x \leq 0.2$) [5]. They found that substitution of Al with Ca in a proportion of about $x=0.1$ increased both the electrical conductivity and thermoelectric power of the compound. The highest power factor of the CuAl_{0.9}Ca_{0.1}O₂ samples was 7.82×10^{-5} W/(m.K²). In another study, Park *et al.* also reported that electrical conductivity increased with addition of Fe dopant, up to $x=0.1$ of CuAl_{1-x}Fe_xO₂ ($0 \leq x \leq 0.2$) [6]. The highest power factor of the CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ samples sintered at 1140K was 1.1×10^{-4} W/(m.K²). The highest power factor reported was 12×10^{-12} W/(m.K²) for CuAl_{0.99}Ni_{0.01}O₂. The findings from all of those studies indicate that we can improve the thermoelectric property of CuAlO₂ by adding suitable dopants to it and sintering it at a proper temperature. Substitution of 10% of Al with Fe in CuAlO₂ yielded a compound with the maximum power factor of 1.1×10^{-4} Wm⁻¹K⁻² [6]. However, none of the above studies investigated the thermal conductivity of the doped CuAlO₂ compounds, a key parameter that determines the compounds' ZT and thermoelectric efficiency. In this respect, Mikio Ito *et al.* studied the thermoelectric performance of n-type and p-type β-FeSi₂ compounds added with Cu and prepared by pressureless sintering [7]. They observed many small pores dispersed in their samples. These pores effectively reduced the compounds' thermal conductivity and increased their thermoelectric efficiency. It was also found that porosity of CuAlO₂ depended on sintering temperature [2]. The specific purposes of this work were to study the effects of the sintering temperature on the thermoelectric power, electrical conductivity and thermal conductivity of CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ prepared by solid state reaction and to determine the compound's ZT, calculated as a function of the operating temperature. Two sintering temperatures; 1423K and 1473K were used in this study because we choose from the literature reviews of this compound.

Experimental

High purity grade Cu₂O(99.99%), Al₂O₃(99.9%) and Fe₂O₃(99.9%) powders were mixed together and then pressed into pellets. The pellets obtained were sintered in the air at 1423K and 1473K for 8 hours. After that, they were ground, pressed, and sintered again for three times in order to obtain homogeneous samples. The crystalline structure of the as-sintered samples was investigated by x-ray diffraction (XRD, Bruker AXS:D8 Discover) and scanning electron microscopy (SEM, Carl Zeiss EVO MA10). The porosity of the samples was measured by mercury intrusion porosimetry. Thermoelectric power and electrical conductivity of the samples were simultaneously measured at room temperature and up to 973K by dc four-terminal method (ZEM-3,Ulvac, Inc.). A sample's thermal conductivity was determined from its thermal diffusivity and specific heat measured by laser flash thermal constant analyzer.

Results and discussion

Figure1(a) shows the XRD patterns of CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ sintered at 1423K and 1473K. The patterns matched well with that of CuAlO₂ in JCPDS No. 75-1988. Both samples consisted of Fe-doped CuAlO₂ with trace amount of CuO. Fe₂O₃ and CuAl₂O₄ structures were not observed in the XRD patterns; this might be due to the amount of Fe₂O₃ and CuAl₂O₄ being smaller than the detection limit of the XRD machine. In addition, the CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ sample sintered at 1473 K exhibited a higher crystal quality than the other sample sintered at 1423K. Regarding the effect of sintering temperature on the Fe substitution of Al atoms, the (012) and (101) peaks of the sample sintered at 1423K were found to shift toward lower angles compared to the one sintered at 1473 K, as shown in Fig.1(b), indicating that more Fe³⁺ substituted Al³⁺ in the sample. The ionic crystal radii of Fe³⁺ and Al³⁺ are 0.65 Å and 0.53 Å, respectively [8]. Note that, the peaks of CuO were used as reference peaks for indicating the shift peak.

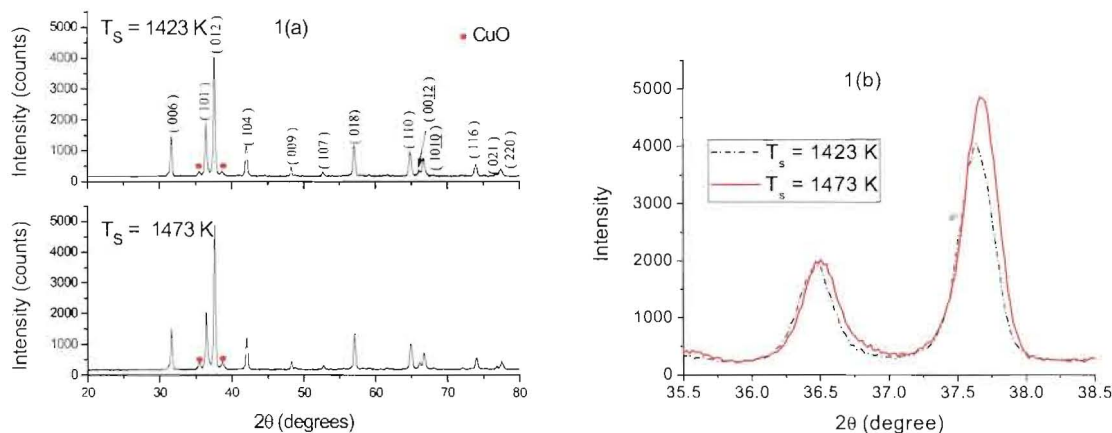


Figure 1. (a) XRD patterns of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples, 1(b): Comparison of XRD (012) and (101) peaks of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1423K (dash line) and 1473K (solid line).

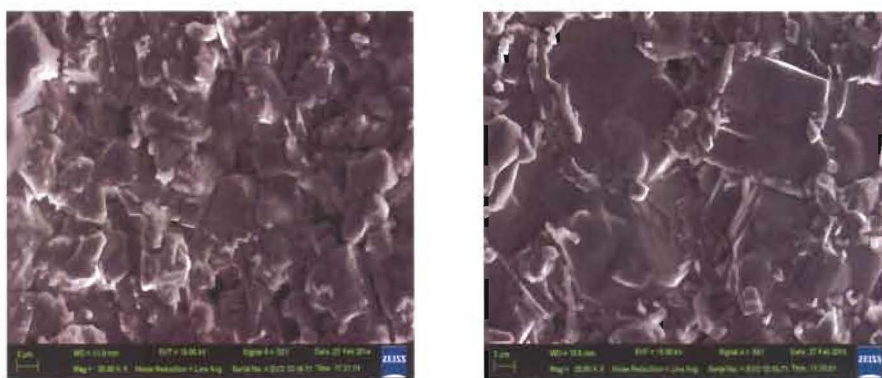


Figure 2. SEM images of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1423 K (left) and 1473 K (right).

Figure 2 shows the SEM images of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples sintered at 1423K and 1473K. It was found that, as the sintering temperature increased, the grain size of the samples also increased from 2.0 to 5.0 μm , and their porosity decreased. From mercury intrusion porosimetry measurements, the pore size and porosity of the sample sintered at 1423K were 0.16 μm and 9.53%, respectively, while those of the sample sintered at 1473K were 0.02 μm and 2.14%, respectively, showing that sintering temperature strongly affected the degree of porosity. The pores were mostly located at grain boundaries. Figure 3(a) and 3(b) show the temperature dependence of the thermoelectric power and electrical conductivity, respectively. In this work, the thermoelectric power was found to be positive for all samples, meaning that hole-like carriers dominated the electron transport. The thermoelectric power decreased with increasing temperature up to 500K but then increased at higher temperature. This result agreed with that in the study of Park *et al.* [6]. The thermoelectric power of the sample sintered at 1473K was significantly higher than that of the sample sintered at 1423K. Figure 3(b) shows that the electrical conductivities of all samples increased rapidly with increasing temperature, indicating a semiconductor behavior. In general, for a given compound, electrical conductivity increases with increasing grain size and decreasing porosity. However, the electrical conductivity of the sample sintered at 1423K was higher than that of the sample sintered at 1473K. This could be explained as an effect of more Fe^{3+} substitution of Al^{3+} in the former because the electrical conductivity of CuFeO_2 (2.0-10.0 S/cm) [9] is higher than that of CuAlO_2 (0.7-1.5 S/cm) [2], and the thermoelectric power of CuFeO_2 (250-290 $\mu\text{V/K}$) [9] is lower than that of CuAlO_2 (500-525 $\mu\text{V/K}$) [2].

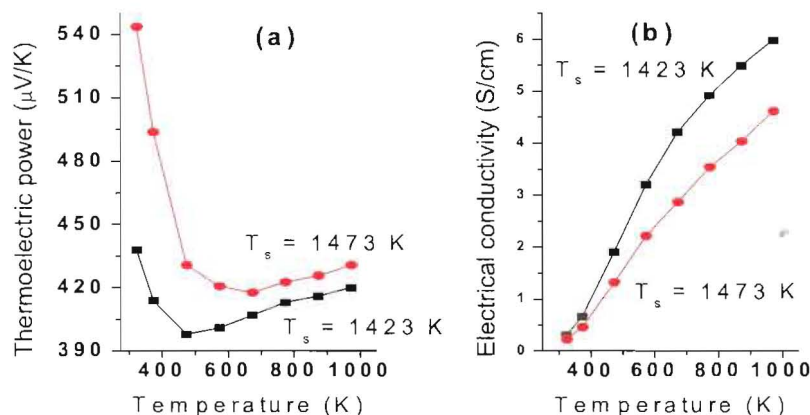


Figure 3. Temperature dependence of (a) the thermoelectric power and (b) the electrical conductivity of the samples sintered at 1423K and 1473K.

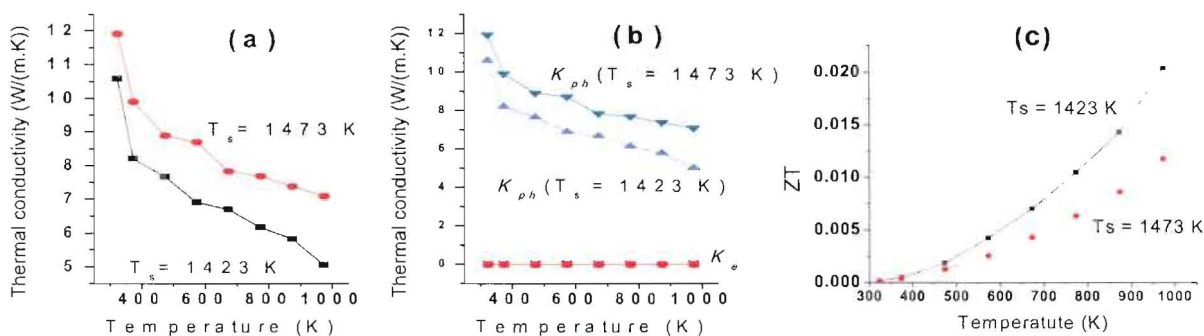


Figure 4. Temperature dependence of (a) the total thermal conductivity, (b) the lattice component (K_e) and electronic component (K_{ph}), and (c) Dimensionless figure of merit of the samples sintered at 1423K and 1473K.

Figure 4(a) shows the temperature dependence of the thermal conductivity of the samples sintered at 1423K and 1473K. The thermal conductivity of all samples decreased with increasing temperature. Total thermal conductivity (k_{total}) consists of two basic components: lattice component and electronic component, in the following relation $K_{total} = K_{el} + K_{ph}$. The electronic contribution to thermal conductivity, K_{el} , was calculated using Wiedemann-Franz law, $K_{el} = L\sigma T$, where L is Lorenz number, σ is electrical conductivity and T is the absolute temperature. The lattice contribution, K_{ph} , was obtained by subtracting K_{el} from K_{total} . The temperature dependence of K_{el} and K_{ph} of all samples are shown in Fig. 4(b). The influence of electronic contribution on thermal conductivity was rather small in comparison with the lattice contribution. As described above, bigger pore size and higher porosity were observed in the sample sintered at 1423K compared to the sample sintered at 1473K. A possible explanation for these results is that these bigger pores effectively caused phonon scattering that decreased the K_{ph} .

Dimensionless figure of merit, ZT , was calculated from thermoelectric power, electrical conductivity and thermal conductivity. Figure 4(c) shows the temperature dependence of dimensionless figure of merit of the samples sintered at 1423K and 1473K. We found that dimensionless figure of merit (ZT) increases with increasing operating temperature and agree with the previous studies [4-7]. Moreover, the highest ZT of the compound is firstly reported up to 0.020 at 973 K in this study. The results indicate that the porosity in thermoelectric compound exhibits an important parameter to enhance the thermoelectric properties. We came to a conclusion that the influence of Fe^{3+} substitution of Al^{3+} and the higher porosity effectively improved the thermoelectric efficiency of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound.

Conclusion

To conclude, the effects of sintering temperatures on the thermoelectric performance of $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ were determined in this study. XRD patterns showed a single phase $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ with a rhombohedral structure, $R\bar{3}m$, along with a trace of CuO second phase. Moreover, the XRD peaks indicated that the sample sintered at 1423K had more Fe^{3+} substitution of Al^{3+} than the sample sintered at 1473K did. The grain size of the samples increased with increasing sintering temperature while the pore size and porosity decreased with increasing temperature. The high extent of Fe^{3+} substitution of Al^{3+} and the high porosity of the samples enhanced the compound's thermoelectric properties by increasing its electrical conductivity and decreasing its thermal conductivity. The first report on highest ZT was 0.021 at 973K in the sample sintered at 1423K.

References

- [1] K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, Thermoelectric properties of single crystal CuAlO_2 with a layered structure, *J. Mater. Chem.* 11 (2011) 251-252.
- [2] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *J. Euro. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219-2222.
- [3] T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, K. Tanaka, F. Marumo, Charge-density distribution in crystals of CuAlO_2 with d-s hybridization, *Acta Cryst.* 39 (1983) 561-564.
- [4] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono, P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 , *J. Nature.* 389 (1997) 939-942.
- [5] K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *Mater. Sci. Eng.* 129 (2006) 1-7.
- [6] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon and S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 1-6.
- [7] M. Ito, H. Nagai, T. Tanaka, S. Katsuyama, K. Majima, Thermoelectric performance of n-type and p-type $\beta\text{-FeSi}_2$ prepared by pressureless sintering with Cu addition, *J. Alloys Compd.* 319 (2001) 303-311.
- [8] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1976.
- [9] C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, Thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1-x}\text{Pt}_x\text{FeO}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.05$) delafossite-type transition oxide, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4588-4594.