

การเพิ่มสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของบัลค์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์โดยการ
เติมเหล็กและกราฟีน

ENHANCING THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BULK CuAlO_2
WITH Fe and GRAPHENE ADDITION

นพณัฐ เดชะคำภู
NOPPANUT DAICHAKOMPHU

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2563

KMITL-2020-SC-D-030-026

การเพิ่มสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของบัลค์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์โดยการ
เติมเหล็กและกราฟีน

ENHANCING THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BULK CuAlO_2
WITH Fe and GRAPHENE ADDITION

นพณัฐ เดชะคำภู
NOPPANUT DAICHAKOMPHU

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาปรัชญาดุษฎีบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2563

KMITL-2020-SC-D-030-026

ENHANCING THE THERMOELECTRIC PROPERTIES OF BULK CuAlO_2
WITH Fe and GRAPHENE ADDITION

NOPPANUT DAICHAKOMPHU

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE
DOCTOR OF PHILOSOPHY PROGRAM IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2020
KMITL-2020-SC-D-030-026

COPYRIGHT 2020

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การเพิ่มสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของบัลค์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์โดยการเติมเหล็กและกราฟีน
ชื่อนักศึกษา	นาย นพณัฐ เดชะคำภู
รหัสประจำตัว	59605106
ปริญญา	ปรัชญาดุษฎีบัณฑิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์
พ.ศ.	2563
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รองศาสตราจารย์ ดร.อภาภรณ์ สกฤตการะเวก

บทคัดย่อ

สารประกอบคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuAlO_2) ได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวางในฐานะของวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี (P-type) เนื่องจากการสังเคราะห์ที่ง่ายและใช้สารตั้งต้นราคาไม่แพง วิทยานิพนธ์ฉบับนี้แบ่งออกเป็น 3 ส่วน

ส่วนที่ 1 ศึกษากลไกเชิงลึกของความหนาแน่นของพาหะ (carrier concentration) ที่ได้ผลกระทบจากการเจือด้วยเหล็ก (Fe) ในสารประกอบ CuAlO_2 อัตราส่วนระหว่าง $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ได้รับการตรวจสอบด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS) มีความสอดคล้องกับการตรวจสอบด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) นอกจากนี้ Fe ยังช่วยเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน (interstitial oxygen) และการดูดซับออกซิเจนที่พื้นผิว (surface oxygen adsorption) ของสารประกอบ CuAlO_2 การเปลี่ยนแปลงค่าความหนาแน่นของพาหะเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของโฮล (hole) ในสารประกอบ CuAlO_2 เป็นสาเหตุมาจากอิทธิพลของไอออนของโลหะ $2+$ (Fe^{2+}) และออกซิเจนส่วนเกิน ($\text{O}_{2+\delta}$) จากผลการวิจัย พบว่า อัตราส่วนระหว่าง $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ มีค่าสูงสุดที่การเจือด้วย Fe 10 at.% ค่าความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Fe ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งจะเพิ่มขึ้นสูงอยู่ที่ประมาณ $8.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ สำหรับสารประกอบ CuAlO_2 ที่เจือด้วย Fe 10 at.% จากการวัดด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์โดยการเพิ่มอุณหภูมิขณะการวัด (Time-resolved X-ray absorption spectroscopy, TR-XAS) และเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H_2 -TPR) เพื่อช่วยอธิบายถึงคุณสมบัติของปฏิกิริยารีดอกซ์ในสารประกอบ CuAlO_2 พบว่า อุณหภูมิสำหรับการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารประกอบ CuAlO_2 ลดลงประมาณ 60 เคลวิน สำหรับการเจือด้วย Fe 10 at.%

ส่วนที่ 2 ศึกษาอิทธิพลของการเติมกราฟีน (graphene) ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CuAlO_2 พบว่า ปริมาณของกราฟีนมีผลต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุผสม graphene/ CuAlO_2 โดยมีสูงสุดอยู่ที่ปริมาณของกราฟีนประมาณ 0.05 wt% ซึ่งเกิดจากการเพิ่มของการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) เนื่องจากปริมาณความหนาแน่นของพาหะที่เพิ่มขึ้น และเกิดจากการลดลงของการนำความร้อน (thermal conductivity) เนื่องจากกราฟีนช่วยเพิ่มของการกระเจิงระหว่างโฟนอน (phonon) กับข้อบกพร่องผลึกแบบจุด (point defects) และโฟนอนกับ

พาหะ (โฮล) ดังนั้นจึงส่งผลให้ได้ค่า ZT สูงสุดประมาณ 0.0045 ที่อุณหภูมิ 575 เคลวิน ด้วยรูปแบบของวัสดุผสม graphene/CuAlO₂

ส่วนที่ 3 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CuAlO₂ ที่ทำการปรับปรุงโดยอาศัยทั้งอิทธิพลของ Fe และกราฟีน ของการเติมกราฟีน (graphene) ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CuAlO₂ จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) พบว่ากราฟีนไม่ได้เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบ CuAlO₂ แต่ Fe เข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของอลูมิเนียม (Al) ในโครงสร้างของสารประกอบ CuAlO₂ และจากผลของเทคนิค XPS พบว่า กราฟีนสามารถของเพิ่มออกซิเจนส่วนเกินในโครงสร้างของสารประกอบ CuAlO₂ ผ่านทางพันธะ C-O-Cu และช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้า และค่าการนำความร้อนจะลดลงเนื่องจากการเจือระหว่างโฟนอนกับข้อบกพร่องผลึกแบบจุด, โฟนอนกับโฟนอน และโฟนอนกับพาหะ (โฮล) การเติมทั้ง Fe และกราฟีนลงในสารประกอบ CuAlO₂ จำได้ค่า ZT สูงสุดประมาณ 0.0114 ที่อุณหภูมิ 575 เคลวิน ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของค่าความหนาแน่นของพาหะและการลดลงของค่าการนำความร้อน การศึกษาครั้งนี้มุ่งเน้นถึงการใส่ Fe และกราฟีนในการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ CuAlO₂ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเป็นอีกวิธีที่ดีในการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

คำสำคัญ : คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์, เหล็ก, กราฟีน, ออกซิเจนส่วนเกิน, เทอร์โมอิเล็กทริก

Thesis	Enhancing the thermoelectric properties of bulk CuAlO ₂ with Fe and graphene addition
Student Name	Mr. Noppanut Daichakomphu
Student ID	59605106
Degree	Doctor of Philosophy
Department	Physics
Year	2020
Thesis Advisor	Assoc.Prof.Dr. Aparporn Sakulkalavek

Abstract

Bulk CuAlO₂ compound has been widely studied as a p-type metal oxide semiconductor material due to the simplicity in its synthesis and use of inexpensive raw materials. This thesis was divided into three parts.

First, the in-depth mechanism of the effect of carrier concentration in Fe doped CuAlO₂ was studied. The total atomic ratios of Cu²⁺/Cu¹⁺ obtained by X-ray absorption spectroscopy (XAS) result were consistent with data obtained through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. In addition, Fe doping can improve the interstitial oxygen and surface oxygen adsorption capability of CuAlO₂. The variations of carrier concentration due to the hole density in CuAlO₂ caused by double effects, divalent metal ions (Fe²⁺) doping and excess oxygen (O_{2+δ}). The results indicated that the maximum amount of Cu²⁺/Cu¹⁺ in solid solution as Fe content of 10 at.%. The carrier concentration increased as Fe concentration increased, which reached maximum of $8.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for CuAlO₂ with Fe content of 10 at.%. Time-resolved X-ray absorption spectroscopy and hydrogen-temperature-programmed reduction were used to characterize the redox properties, respectively. The results demonstrate that the redox temperature can be reduced by ~60 K for the 10 at.% Fe-doped.

Second, the effects of graphene addition on thermoelectric properties of delafossite CuAlO₂ were studied. The thermoelectric properties of the graphene/CuAlO₂ composites depend on the graphene content, at which the maximum value was obtained for a small graphene addition (0.05 wt%). This phenomenon was attributed to the increased electrical conductivity that resulted from the increase in carrier concentration. In addition, we found that the addition of a small amount of graphene reduces the thermal conductivity because the graphene generates many point defects and causes carrier-phonon scattering. The improved

power factor and reduced thermal conductivity were achieved at a maximum ZT value of 0.0045 at 575 K with the graphene/CuAlO₂ composite.

The last, the thermoelectric properties of CuAlO₂, prepared by the combination effects of Fe and graphene, were investigated. The results of X-ray diffractometry showed that graphene was insoluble in delafossite CuAlO₂ while Fe was substituted into Al sites, expanding the d-spacing. From X-ray photoelectron spectroscopy, graphene induced excess oxygen in the delafossite CuAlO₂ structure via C–O–Cu bonds and improved the electrical conductivity. In addition, the thermal conductivity was reduced due to generation of point defects, phonon-phonon Umklapp and carrier-phonon scattering. The addition of Fe and graphene in CuAlO₂ shows an improvement of ZT to 0.0114 at 573 K. This is attributable to its increase in charge carrier density, as well as a decrease in thermal conductivity. This study highlights the benefits of combining Fe and graphene in delafossite CuAlO₂ as a prospective process for attaining a high figure of merit thermoelectric materials.

Keywords : CuAlO₂, Fe doped, Cu valency, Graphene, Excess oxygen, Thermoelectric

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความกรุณาของ รองศาสตราจารย์ ดร.อาภาภรณ์ สุกุลภา
ระเวก และรองศาสตราจารย์ ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ ที่คอยอบรมสอนวิชาความรู้และคอย
ช่วยเหลือในทุกๆ ด้านตลอดมา จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า
เจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่คอยให้ความช่วยเหลือในการทำงานเสมอ

สุดท้ายขอกราบขอบคุณ อาจารย์ทุกท่าน ที่เมตตาประสิทธิ์ประสาท วิชาความรู้ตั้งแต่
การศึกษาภาคบังคับจนถึงปัจจุบัน ตลอดจนกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และผู้มีพระคุณทุก
ท่าน ที่ให้การอุปการะทุนในการศึกษาเล่าเรียน และเป็นกำลังใจที่ดีตลอดมา

นายพนัญฐ์ เดชะคำภู

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูปภาพ	ณ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 หลักการพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	4
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค	4
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์	5
2.2 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์	5
2.2.1 ค่าสภาพการนำไฟฟ้า	6
2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	7
2.2.3 ค่าสภาพการนำความร้อน	7
2.3 สารประกอบเตลาฟอสไฟต์	10
2.4 สารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์	11
2.5 การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์	13
2.5.1 การเจือตรงตำแหน่งของอะตอมคอปเปอร์	13
2.5.2 การเจือตรงตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียม	14
2.5.3 การเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน	17
2.5.4 การเติมกราฟีน	17
2.6 หลักการและเครื่องมือในการวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์	19
2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	19
2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	20
2.6.3 เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์	21
2.6.4 เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์	23
2.6.5 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค	24

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	27
3.1 สารตั้งต้นสำหรับเตรียมตัวอย่าง	27
3.2 อุปกรณ์สำหรับเตรียมตัวอย่าง	27
3.3 วิธีการคำนวณสารตั้งต้นสำหรับเตรียมตัวอย่าง	27
3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$	28
3.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง CuAlO_2 -graphene	29
3.6 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ -graphene (0.05% wt.)	29
3.7 ขั้นตอนการตรวจวัดและวิเคราะห์ตัวอย่าง	30
3.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดและวิเคราะห์	30
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	31
3.1 ศึกษากลไกในเชิงลึกของสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe)	31
3.2 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuAlO_2 เมื่อเติมกราฟีน (Graphene)	40
3.3 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe) และกราฟีน (Graphene)	48
บทที่ 5 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	55
3.1 ศึกษากลไกในเชิงลึกของสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe)	
3.2 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuAlO_2 เมื่อเติมกราฟีน (Graphene)	55
3.3 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสเฟต CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe) และกราฟีน (Graphene)	56
เอกสารอ้างอิง	57
ภาคผนวก	62
ภาคผนวก ก	63
ภาคผนวก ข	69
ภาคผนวก ค	77
ภาคผนวก ง	84
ประวัติผู้เขียน	89

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 โครงสร้างผลึกและค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสเฟตฐาน	10
3.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของผลึก CuO, Al ₂ O ₃ และ Fe ₂ O ₃ สำหรับสังเคราะห์ CuAl _{1-x} Fe _x O ₂	28
4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของผลึก CuAl _{1-x} Fe _x O ₂ (0.00 ≤ x ≤ 0.15) ที่เตรียมด้วย ขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	32
4.2 แสดงค่าจากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ด้วยรูปแบบแก๊สเขียนฟังก์ชัน และวิเคราะห์ สเปกตรัม XAS ด้วยผลรวมเชิงเส้นของผลึก CuAl _{1-x} Fe _x O ₂ (0.00 ≤ x ≤ 0.15) ที่ เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	36
4.3 แสดงค่า Cu ²⁺ /Cu ¹⁺ และสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAl _{1-x} Fe _x O ₂ (0.00 ≤ x ≤ 0.15) ที่ เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	37
4.4 แสดงอัตราส่วนค่าคงที่โครงสร้างผลึก (c/a) ของผลึก CuAlO ₂ และ CuAlO ₂ เติมด้วย กราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	40
4.5 แสดงค่าพารามิเตอร์จากการหาเส้นโค้งที่เหมาะสมของการนำความร้อนจากแลตทิซ (κ _{lat}) ของ CuAlO ₂ และ CuAlO ₂ เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วย ขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	46
4.6 แสดงอัตราส่วนค่าคงที่โครงสร้างผลึก (c/a) ของผลึก CuAlO ₂ (CAO), CuAlO ₂ ผสมด้วย กราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ (CAFO) และ CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ ผสมด้วย กราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	49
4.7 แสดงค่าจากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผลึก CuAlO ₂ (CAO), CuAlO ₂ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ (CAFO) และ CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการ ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	50
4.8 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAlO ₂ (CAO), CuAlO ₂ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ (CAFO) และ CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	50
4.9 แสดงค่าพารามิเตอร์จากการหาเส้นโค้งที่เหมาะสมของการนำความร้อนจากแลตทิซ (κ _{lat})ของ CuAlO ₂ (CAO), CuAlO ₂ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ (CAFO) และ CuAl _{0.9} Fe _{0.1} O ₂ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	53

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	แสดงปรากฏการณ์ซีเบค	4
2.2	แสดงปรากฏการณ์ซีเบค	5
2.3	แสดงชนิดของสารกึ่งตัวนำ	6
2.4	แสดงการนำความร้อนของวัสดุ	7
2.5	แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์	10
2.6	แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์ CuAlO_2 แบบ $R\bar{3}m$	11
2.7	การเกิดคอปเปอร์ (II) ไอออน และการขาดหายไปของอะตอมคอปเปอร์ตรงบริเวณชั้นคอปเปอร์ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง	11
2.8	แสดงงานวิจัยของ J. Luo และคณะ	13
2.9	แสดงงานวิจัยของ S. Pantian และคณะ	14
2.10	แสดงงานวิจัยของ S.I. Yanagiya และคณะ	14
2.11	แสดงงานวิจัยของ K. Park และคณะ	15
2.12	แสดงงานวิจัยของ Y.C. Liou และคณะ	16
2.13	แสดงงานวิจัยของ Y. Lu และคณะ	17
2.14	แสดงการปรับปรุงสมบัติเทอร์ทริกส์ของสารประกอบต่างๆโดยการเติมกราฟีน	18
2.15	แสดงตัวอย่างการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนและแผ่นกราฟีน	18
2.16	แสดงคลื่นตกกระทบและสะท้อนตามกฎของแบรกก์	19
2.17	แสดงหลักการทำงานของเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และผลการทดลอง	20
2.18	แสดงองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	20
2.19	ภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	21
2.20	แสดงอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์	22
2.21	สเปกตรัม XAS	23
2.22	แสดงเครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3	24
2.23	แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค	25
2.24	แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน	25
3.1	แสดงรูปแบบของตัวอย่างสำหรับนำไปวัดและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่ต่างกัน	30
4.1	แสดงพีคการเลี้ยวเบนของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งรูปที่	31
4.2	แสดงภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDXS ของเม็ด CuAlO_2 และ $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	33
4.3	แสดงภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDXS ของเม็ด $\text{CuAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง: CuAlO_2 , CuO และ CuAl_2O_4	33
4.4	แสดงสเปกตรัม XPS ของ $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	34

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.5	แสดงสเปกตรัม XPS ของ (a) Al 2p ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00$ และ 0.10) และ (b-d) Fe 2p _{3/2} ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	34
4.6	แสดงสเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	35
4.7	แสดงสเปกตรัม XAS ของ Cu K-Edge ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง: ข้อมูล XAS และการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค LCF	36
4.8	แสดงค่าความหนาแน่นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	38
4.9	แสดงโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนของ CuAlO_2 และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	39
4.10	แสดงพีคการเลี้ยวเบนของผงผลึก CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	40
4.11	แสดงภาพถ่าย TEM ของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.20% wt., และรูปแบบการเลี้ยวเบนของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.20% wt.	41
4.12	แสดงค่าความหนาแน่นของพาหะและความคล่องตัวของพาหะของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	42
4.13	แสดงค่าการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	43
4.14	แสดงค่าการนำความร้อนรวมและการนำความร้อนจากแลตทิซ ของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	44
4.15	ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	47
4.16	แสดงพีคการเลี้ยวเบนของผงผลึก $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	48
4.17	แสดงสเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	49

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.18	แสดงค่าการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	51
4.19	แสดงค่าการนำความร้อนรวมและการนำความร้อนจากแลตทิซของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	52
4.20	ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	53
4.21	แสดงการปรับปรุงค่า ZT ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	54

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric materials) ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย เนื่องจากความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า [1] ซึ่งเหมาะแก่การประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมต่างๆ ที่มีความร้อนสูงมาเกี่ยวข้อง เช่น อุตสาหกรรม หลอมเหล็ก อุตสาหกรรมเซรามิกส์ และโรงไฟฟ้าถ่านหิน เป็นต้น ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกกำหนดโดยค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท (dimensionless figure of merit, ZT) ซึ่งพารามิเตอร์ที่สำคัญ คือ 1.ค่าการนำไฟฟ้า 2.ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ 3.ค่าการนำความร้อน จากการศึกษาพบว่า การจะปรับปรุงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต้องเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือลดค่าการนำความร้อน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มโลหะออกไซด์ได้ถูกพัฒนาขึ้นอย่างแพร่หลายเนื่องจากคุณสมบัติที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [2] ยกตัวอย่างเช่น ZnO, WO₃ และ V₂O₅ เป็นต้น

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเดลตาฟอสไซด์ (Delafossite structure) มีสูตรทางเคมีทั่วไปเป็นแบบ A¹⁺B³⁺O₂ เมื่อ A แทนด้วย Cu, Ag, Pd หรือ Pt และ B แทนด้วย Al, Fe, Cr หรือ Ga เป็นต้น [3] โดยเฉพาะสารประกอบเดลตาฟอสไซด์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuAlO₂) ได้รับความสนใจเป็นพิเศษ เนื่องจากการสังเคราะห์ที่ง่าย สารตั้งต้นราคาไม่แพง และสามารถใช้งานได้ดีในอุณหภูมิที่สูง ประมาณ 700 องศาเซลเซียส แต่เนื่องจากสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuAlO₂ มีค่าการนำไฟฟ้าที่ไม่สูงมากจึงส่งผลต่อค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท ดังนั้น การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuAlO₂ จึงเป็นสิ่งที่จำเป็นในการเพิ่มค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท นอกจากการเพิ่มค่าการนำไฟฟ้ายังต้องพิจารณาถึงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าการนำความร้อนที่อาจจะเกิดการเปลี่ยนแปลงตามค่าการนำไฟฟ้า เนื่องจากพารามิเตอร์ทั้ง 3 ตัว มีความเกี่ยวเนื่องกันและมีผลกับค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuAlO₂ มีด้วยกัน 3 วิธี คือ 1.ทำการเจือตรงตำแหน่ง Cu อะตอม 2.การเจือตรงตำแหน่ง Al อะตอม และ 3.ทำการเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน (O_{2+x}) [4-6]

จากการศึกษา การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuAlO₂ โดยวิธีที่ 1 ด้วยการเจือ Ag อะตอม แทนที่ในตำแหน่งของ Cu อะตอม นอกจากจะช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้ายังช่วยเพิ่มค่าการนำความร้อนอีกด้วย [6] นอกจากนี้การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuAlO₂ โดยวิธีที่ 3 ด้วยการเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน ถึงจะช่วยเพิ่มค่าการนำไฟฟ้าแต่ก็ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงและเวลานาน [5] ดังนั้น การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ CuAlO₂ โดยวิธีที่ 2 ด้วยการเจือตรงตำแหน่ง Al อะตอม จึงเป็นสิ่งที่ได้รับความนิยมและน่าจะเป็นวิธีที่ปรับปรุงค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริทได้ดีที่สุด [7] โดยที่การเจือ Fe อะตอม ลงบนตำแหน่งของ Al อะตอม ได้มีการทดลองกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถทำได้โดยง่าย ซึ่งจากรายงานก่อนหน้านี้นี้ แสดงให้เห็นว่าค่าการนำไฟฟ้าและค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริทเพิ่มขึ้นสูงสุดเมื่อเติม Fe อะตอม 10 at.% ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรน (grain size) และปริมาณความหนาแน่นพาหะ (carrier concentration) [8,9] อย่างไรก็ตาม เมื่อเติม Fe อะตอม มากกว่า 10 at.% พบว่าค่าการนำไฟฟ้า

ลดลง ดังนั้น การปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าและค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ทของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ด้วยการเจือ Fe อะตอม ลงบนตำแหน่งของ Al อะตอม ยังมีจุดที่ยังไม่ได้รับการศึกษาและอธิบาย เช่น สาเหตุของการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะ และสาเหตุของการลดลงของค่าการนำไฟฟ้าเมื่อเจือ Fe อะตอม มากกว่า 10 at.%

กราฟีน (Graphene) เป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอน โดยที่อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวในรูปแบบหกเหลี่ยมเรียงกันไปแบบ 2 มิติ กล่าวคือ เป็นชั้นหนาเพียงอะตอมเดียวของแร่แกรไฟต์ที่เป็นชั้นๆ สมบัติที่เด่นกราฟีน เช่น มีความแข็งแรงมาก น้ำหนักเบา (กราฟีนขนาด 1 ตารางเมตรมีน้ำหนักเพียง 0.77 มิลลิกรัมเท่านั้น) เกือบโปร่งใส และเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี [10] จากสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อนของกราฟีนจึงส่งผลให้ในช่วงที่ผ่านมาได้มีการนำกราฟีนเข้ามาใช้ในการปรับปรุงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น Bi_2Te_3 -graphene [11], PbTe -graphene [12] และ CoSb_3 -graphene [13] เป็นต้น ซึ่งจากการค้นคว้าก่อนหน้านี้ ยังไม่พบการรายงานถึงการปรับปรุงประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 หรือแม้กระทั่งสารประกอบในตระกูลเตลาฟอสไซด์ตัวอื่น

ในงานวิจัยนี้ ได้มุ่งเน้นถึงการปรับปรุงค่าการนำไฟฟ้าและค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ทของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ด้วยการเติม Fe และกราฟีน โดยในส่วนของ การเติม Fe จะทำการศึกษากลไกในเชิงลึกถึงสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของปริมาณพาหะเมื่อเติม Fe น้อยกว่า 10 wt.% และสาเหตุของการนำไฟฟ้าที่น้อยลงเมื่อเติม Fe มากกว่า 10 at.% ในส่วนต่อมา ทำการศึกษาลักษณะของกราฟีนที่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 และค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ทที่เปลี่ยนแปลง ในส่วนสุดท้าย ศึกษาการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ด้วยการเติมทั้ง Fe และกราฟีน

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษากลไกในเชิงลึกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติม Fe
2. ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมกราฟีน
3. ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. เตรียมสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่เติม Fe ตั้งแต่ 0–30 at.%
2. เตรียมสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่เติมกราฟีน ตั้งแต่ 0–0.2 wt.%
3. เตรียมสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่เติม Fe 10 at.% และกราฟีน 0.05 wt.%
4. วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)
5. วิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)
6. วิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

7. วิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS)
8. วิเคราะห์หาอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)
9. วิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ Hall effect measurement
10. วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าโดยใช้เครื่อง ZEM-3
11. วิเคราะห์ค่าการนำความร้อนด้วยเครื่อง ULVAC-RIKO รุ่น TC-7000

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เผยแพร่และแสดงให้เห็นถึงคุณประโยชน์ของเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์
2. ทำให้เกิดองค์ความรู้ในปรับคุณสมบัติของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ ($A^{1+}B^{3+}O_2$) ด้วยวิธีการเจือตรงตำแหน่งของ B^{3+} (Al^{3+}) อะตอม
3. ทำให้เกิดองค์ความรู้ในใช้กราฟีนสำหรับปรับปรุงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในรูปแบบของวัสดุผสม (composite materials)

บทที่ 2

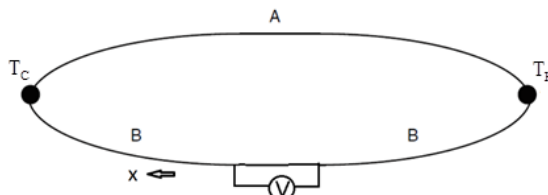
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 หลักการพื้นฐานของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectrics material) คือ วัสดุที่สามารถเปลี่ยนจากพลังงานความร้อนไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยอาศัยความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของจุดสองจุด โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าบนเนื้อวัสดุ ทำให้เกิดความต่างศักย์ซึ่งสามารถนำพลังงานไฟฟ้าที่เกิดขึ้นมาใช้ประโยชน์ได้ ความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้าของวัสดุมีอยู่ 2 ปรากฏการณ์หลักๆ คือ

2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

มีการค้นพบว่า เมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างบริเวณรอยต่อระหว่างโลหะสองชนิด หลังจากได้รับพลังงานความร้อนจะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้นภายในระบบ ตามรูปที่ 2.1 จากปรากฏการณ์ดังกล่าวจึงเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค



รูปที่ 2.1 แสดงปรากฏการณ์ซีเบค

จากรูปที่ 2.1 เส้นลวดโลหะสองชนิด ได้แก่ ชนิด A และชนิด B ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อสองจุด จุดแรกเป็นจุดที่มีอุณหภูมิต่ำ (T_C) อีกจุดหนึ่งเป็นจุดที่มีอุณหภูมิสูง (T_H) โดยทั้งสองจุดมีอุณหภูมิที่ต่างกัน ($\Delta T = T_H - T_C$) เมื่อเกิดความต่างของอุณหภูมิระหว่างจุดทั้งสองจุดส่งผลให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำ ทั้งนี้ เนื่องจากพาหะอิสระ (free carrier) (รายละเอียดจะกล่าวในหัวข้อ 2.2.1) ภายในเส้นลวดโลหะบางชนิดมีทิศทางการแพร่ (diffusion) ไปในทิศทางเดียวกับการถ่ายเทอุณหภูมิ (temperature Gradient) ตามทิศทาง x กล่าวคือ บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูงจึงทำให้เกิดการแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่าเพื่อลดพลังงานลงทำให้พาหะอยู่ในสภาวะสมดุล อีกประการหนึ่งคือลวดตัวนำทั้งสองเป็นโลหะต่างชนิดกัน จึงมีค่าสัมประสิทธิ์การเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิหรือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคไม่เท่ากัน จึงเป็นเหตุให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุดเชื่อมต่อทั้งสองซึ่งเป็นไปตามสมการ

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

เมื่อ S_{AB} คือ ผลต่างของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะ 2 ชนิด (โวลต์ต่อเคลวิน)
 V_S คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้าตกคร่อมระหว่างจุด 2 จุด (โวลต์)

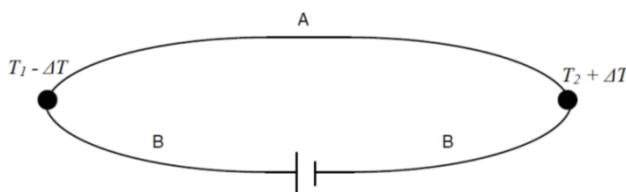
ΔT	คือ	ผลต่างอุณหภูมิระหว่างจุดสองจุด (เคลวิน)
S_A	คือ	สัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะชนิด A (โวลต์ต่อเคลวิน)
S_B	คือ	สัมประสิทธิ์ซีเบคของโลหะชนิด B (โวลต์ต่อเคลวิน)

2.1.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ คือ ปรากฏการณ์ที่เปลี่ยนจากพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน (ปรากฏการณ์ย้อนกลับของปรากฏการณ์ซีเบค) โดยปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เกิดจากการจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงให้กับโลหะสองชนิดที่เชื่อมต่อกัน 2 ด้าน ตามรูปที่ 2.2 ทำให้บริเวณรอยต่อของโลหะทั้ง 2 ด้าน มีอุณหภูมิที่แตกต่างกัน กล่าวคือ มีการคายพลังงานความร้อนหรือดูดพลังงานความร้อนทั้งนี้ขึ้นอยู่กับทิศทางกระแสไฟฟ้า ซึ่งอัตราการดูดหรือการคายพลังงานความร้อนจะเป็นสัดส่วนกับกระแสไฟฟ้า ซึ่งเป็นไปตามสมการ

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

เมื่อ	π_{AB}	คือ	สัมประสิทธิ์ของเพลทีเยอร์ของระบบ (จูลต่อแอมแปร์)
	q	คือ	พลังงานความร้อนที่เข้าหรือออกบริเวณรอยต่อ (จูล)
	I	คือ	กระแสไฟฟ้าที่ให้กับระบบ (แอมแปร์)



รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์

2.2 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก คือ ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าหรือการเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน โดยส่วนใหญ่วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูงมักจะถูกสร้างมาจากวัสดุสารกึ่งตัวนำ การกำหนดค่าประสิทธิภาพของวัสดุ จะถูกกำหนดด้วยค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท (figure of merit, ZT) ดังสมการ [14, 15]

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k_T} T \quad (2.3)$$

เมื่อ	S	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (โวลต์ต่อเคลวิน)
	σ	คือ	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า (ซีเมนส์ต่อเมตร)
	k_T	คือ	ค่าสภาพการนำความร้อน (วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน)
	T	คือ	อุณหภูมิที่พิจารณา (เคลวิน)

2.2.1 ค่าสภาพการนำไฟฟ้า

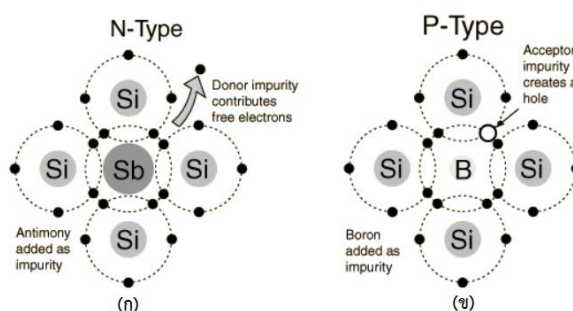
คุณสมบัติการนำไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจากอุณหภูมิของโลหะและสารกึ่งตัวนำมีความแตกต่างกัน กล่าวคือ กรณีของโลหะถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นสภาพนำไฟฟ้าจะลดลง ในทางกลับกัน สารกึ่งตัวนำถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นสภาพนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะพฤติกรรมของพาหะภายในโลหะและสารกึ่งตัวนำมีความแตกต่างกัน โดยที่พาหะในสารกึ่งตัวนำสามารถแบ่งสารกึ่งตัวนำเป็น 2 ชนิด โดยในที่นี้จะยกตัวอย่างเป็นซิลิกอน (Si) เพื่อความเข้าใจโดยง่าย คือ

1. สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type)

เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมซิลิกอนกับอะตอมของพลวง (Sb) ทำให้มีอิเล็กตรอน (electron) เกินขึ้นมา 1 ตัว เรียกว่า อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งสามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ ในก้อนผลึกนั้นจึงยอมให้กระแสไฟฟ้าไหลได้เช่นเดียวกับตัวนำทั่วไป แสดงดังรูปที่ 2.3(ก)

2. สารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type)

เป็นสารกึ่งตัวนำที่เกิดจากการจับตัวของอะตอมซิลิกอนกับอะตอมของโบรอน (B) ทำให้เกิดที่ว่างซึ่งเรียกว่า โฮล (hole) ขึ้นในแขนร่วมของอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนข้างโฮลจะเคลื่อนที่ไปอยู่ในโฮลทำให้ดูคล้ายกับโฮลเคลื่อนที่ได้จึงทำให้กระแสไหลได้ แสดงดังรูปที่ 2.3(ข)



รูปที่ 2.3 แสดงชนิดของสารกึ่งตัวนำ (ก) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และ (ข) สารกึ่งตัวนำชนิดพี

ดังนั้น เมื่อใส่สนามไฟฟ้าเข้าไปในสารกึ่งตัวนำ อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบนำจะตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าเกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนกลายเป็นกระแสไฟฟ้า จากกฎของโอห์ม (Ohm's law) สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity, σ) คือ อัตราส่วนของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า (current density, J) ต่อสนามไฟฟ้า (electric field, E) ที่ใส่เข้าไปในสารกึ่งตัวนำ ดังสมการ

$$\sigma = \frac{J}{E} \quad (2.4)$$

โดยที่ความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าสามารถหาได้จากสมการ

$$J = q(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (2.5)$$

เมื่อ q คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
 n คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน
 μ_n คือ สภาพคล่องของอิเล็กตรอน

p คือ ความหนาแน่นของโฮล

μ_p คือ สภาพคล่องของโฮล

ดังนั้น ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น คือ

$$\sigma = q\mu_n n \quad (2.6)$$

และ ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำชนิดพี คือ

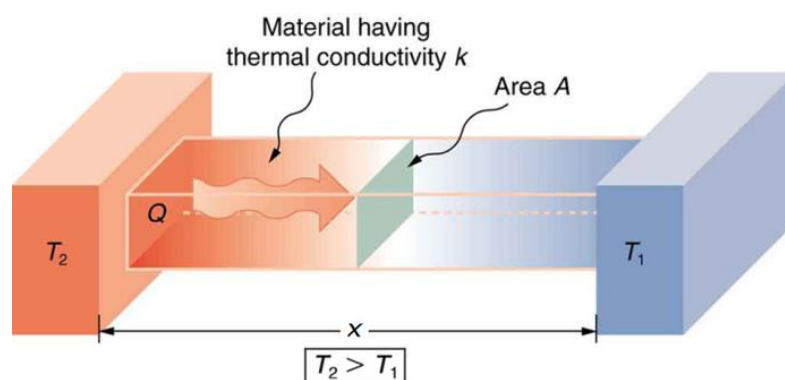
$$\sigma = q\mu_p p \quad (2.7)$$

2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient, S) จะเกิดขึ้นก็ต่อเมื่อมีการต่างกันของอุณหภูมิของจุด 2 จุด ซึ่งความต่างของอุณหภูมิจะทำให้โฟนอน (phonon) จากจุดที่อุณหภูมิสูง (T_H) ไปยังจุดที่อุณหภูมิต่ำกว่า (T_C) ตรงข้ามกับอิเล็กตรอนอิสระที่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้ง 2 ทิศทาง โดยกลุ่มอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำเนื่องจากพลังงานความร้อนที่ได้รับ หลังจากนั้นการที่กลุ่มอิเล็กตรอนไประจุกกันบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำจะส่งผลให้อุณหภูมิตรงจุดนี้สูงขึ้นและเกิดแรงดันไฟฟ้า (voltage) ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงถูกนิยามว่าเป็นอัตราส่วนของความต่างศักย์ไฟฟ้า (ΔV) และส่วนต่างของอุณหภูมิ ($\Delta T = T_H - T_C$) ดังสมการ

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.8)$$

2.2.3 ค่าสภาพการนำความร้อน



รูปที่ 2.4 แสดงการนำความร้อนของวัสดุ

การนำความร้อน (thermal conductivity) คือ ปรากฏการณ์ที่พลังงานความร้อนถ่ายเทภายในวัสดุใดๆ ทิศทางการถ่ายเทความร้อนจะถ่ายเทจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า (รูปที่ 2.4) โดยที่ตัวกลางไม่มีการเคลื่อนที่ ดังนั้น ความสามารถในการถ่ายเทความร้อน

ร้อนของวัสดุ จึงถูกเรียกว่าค่าสภาพการนำความร้อนรวม (total thermal conductivity, k_T) ซึ่งหาได้จากสมการ

$$Q = -k_T A \frac{dT}{dx} \quad (2.9)$$

เมื่อ Q คือ ฟลักซ์ความร้อน หรือการถ่ายโอนพลังงานความร้อน (วัตต์ต่อตารางเมตร)
 A คือ พื้นที่หน้าตัดที่อุณหภูมิไหลผ่าน (ตารางเมตร)
 $\frac{dT}{dx}$ คือ อัตราการไหลของอุณหภูมิในแนวแกน x (เคลวินต่อเมตร)

เครื่องหมายของค่าการนำความร้อน บ่งบอกถึงทิศทางการถ่ายเทความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า การนำความร้อนในของแข็งมีสาเหตุมาจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระมีลักษณะคล้ายกับการนำไฟฟ้า (electronic thermal conductivity, k_E) และการเคลื่อนที่ของโฟนอน (phonon) ที่เกิดจากการสั่นของผลึก (lattice thermal conductivity, k_L) ดังสมการ [16]

$$k_T = k_E + k_L \quad (2.10)$$

1. การนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน
 ความสัมพันธ์ระหว่างการนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนกับการนำไฟฟ้า (σ) เป็นไปตามสมการ

$$k_E = L_0 \sigma T \quad (2.11)$$

เมื่อ L_0 คือ Lorenz number ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$) [17]
 T คือ อุณหภูมิที่พิจารณา (เคลวิน)

การนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนเป็นการนำความร้อนที่เกิดพร้อมๆกับการนำไฟฟ้า กล่าวคือ กลุ่มอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำเนื่องมาจากพลังงานความร้อน (พลังงานจลน์) ที่ได้รับ หลังจากนั้นการที่กลุ่มอิเล็กตรอนไปกระจุกกันบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำจะส่งผลให้อุณหภูมิตรงจุดนี้สูงขึ้นและเกิดแรงดันไฟฟ้า

2. การนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของโฟนอน

จากการที่กลุ่มอิเล็กตรอนได้รับพลังงานความร้อน (พลังงานจลน์) ส่งผลให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า ซึ่งพลังงานจลน์บางส่วนได้ถูกถ่ายเทให้กับอะตอมในรูปแบบการสั่นของแลตทิซ (lattice vibration) ซึ่งหมายถึงโฟนอน การเคลื่อนที่ของโฟนอนในแต่ละความถี่ จะเกิดการชนกันส่งผลให้เกิดการกระเจิงของโฟนอน (phonon scattering) โดยที่การกระเจิงของโฟ

นอนที่เกิดจากการชนกันของโฟนอน 2 รูปแบบ คือ การกระเจิงเนื่องจากการชนไม่ทำให้เกิดการย้อนกลับของอนุภาคโฟนอน (normal processes) และการกระเจิงเนื่องจากการชนทำให้เกิดการย้อนกลับของอนุภาคโฟนอน (Umklapp processes) ซึ่งการกระเจิงที่ทำให้เกิดการย้อนกลับของอนุภาคโฟนอนเป็นสาเหตุให้เกิดสภาพต้านทานความร้อน (ขีดขวางการเคลื่อนที่ของโฟนอน) จากแบบจำลองของเดอบาย (Debye model) ไม่ได้มีแค่การกระเจิงที่เกิดจากการชนกันของโฟนอนที่ช่วยขีดขวางการเคลื่อนที่ของโฟนอน ดังสมการ [18]

$$k_L = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right) \int_0^{\theta_D} \tau_c \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (2.12)$$

เมื่อ	k_B	คือ	ค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)
	v	คือ	ความเร็วเสียง (4505 m/s สำหรับ CuAlO_2) [19]
	\hbar	คือ	ค่าคงที่ของพลังค์ ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
	θ_D	คือ	อุณหภูมิเดอบาย (617.9 เคลวิน สำหรับ CuAlO_2) [19]
	y	คือ	$\hbar\omega/kT$
	ω	คือ	ความถี่ของโฟนอน
	τ_c	คือ	ระยะเวลาของโฟนอนก่อนการกระเจิง

จากสมการ (2.12) จะเห็นว่าถ้าค่าระยะเวลาของโฟนอนก่อนการกระเจิงมากจะส่งผลให้การนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของโฟนอนมีค่ามาก โดยการกระเจิงของโฟนอนหลักๆมีด้วยกัน 4 รูปแบบ คือ การกระเจิงเนื่องจากขอบของเกรน (grain boundary scattering), การกระเจิงเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก (point defect scattering, such as vacancies, interstitials and antisites), การกระเจิงเนื่องจากโฟนอน (phonon-phonon Umklapp scattering) และการกระเจิงเนื่องจากพาหะ (carrier-phonon scattering) แสดงได้ดังสมการ [18]

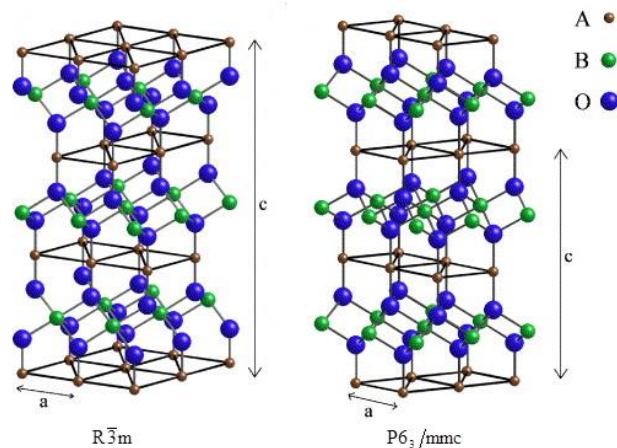
$$\tau_c = \frac{v}{l} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega \quad (2.13)$$

เมื่อ	l	คือ	ความหนาตัวอย่าง
	A	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ที่บอกถึงการกระเจิงเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก
	B	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ที่บอกถึงการกระเจิงเนื่องจากโฟนอน
	C	คือ	ค่าสัมประสิทธิ์ที่บอกถึงการกระเจิงเนื่องจากพาหะ

จากสมการที่ (2.13) สามารถแบ่งได้แบ่งเป็น 4 เทอม คือ เทอมของการกระเจิงเนื่องจากขอบของเกรน ($\frac{v}{l}$), เทอมของการกระเจิงเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก ($A\omega^4$), เทอมของการกระเจิงเนื่องจากโฟนอน ($B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right)$) และเทอมของการกระเจิงเนื่องจากพาหะ ($C\omega$)

2.3 สารประกอบเตลาฟอสไซด์

สารประกอบเตลาฟอสไซด์ (Delafossite structure) จัดอยู่ในกลุ่มโลหะออกไซด์ มีสูตรทางเคมีทั่วไปเป็นแบบ $A^1+ B^3+ O_2$ เมื่อ A แทนด้วย Cu, Ag, Pd หรือ Pt และ B แทนด้วย Al, Fe, Cr หรือ Ga เป็นต้น [3] โดยที่สารประกอบเตลาฟอสไซด์มีโครงสร้างผลึกอยู่ 2 แบบ คือ แบบ $R\bar{3}m$ และแบบ $P6_3/mmc$ แสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ [3]

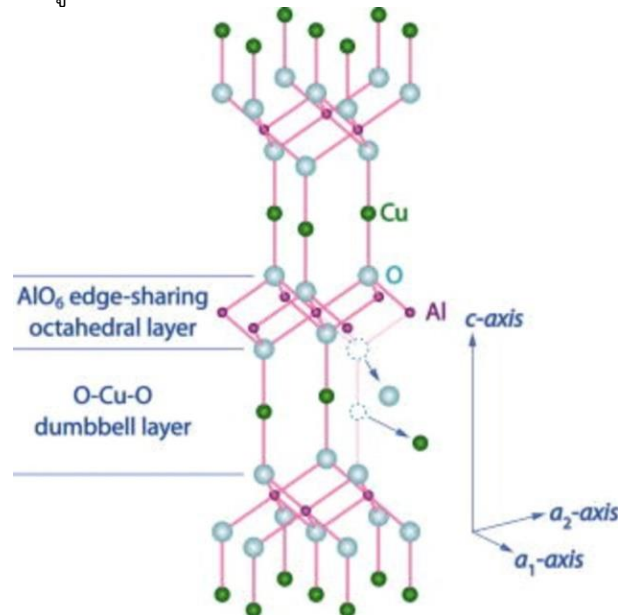
ในช่วงที่ผ่านมาสารประกอบเตลาฟอสไซด์โดยเฉพาะสารประกอบเตลาฟอสไซด์ฐานทองแดง (Cu-based delafossite, $CuB^{3+}O_2$) ได้รับความศึกษากันอย่างแพร่หลายเพื่อนำไปประยุกต์ใช้หลายๆ ด้าน เช่น ฟิล์มโปร่งแสงนำไฟฟ้า (transparent conducting oxides, p-TCO), ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแสง (photocatalytic) และตัวตรวจจับแก๊ส (gas sensor) [20-23] เป็นต้น สาเหตุที่สารประกอบเตลาฟอสไซด์ฐานทองแดงได้รับความสนใจในช่วงที่ผ่านมาเนื่องจากสารตั้งต้นราคาถูกและราคาถูก ตัวอย่างของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ฐานทองแดง แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างผลึกและค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ฐาน

สารประกอบ	โครงสร้างผลึก	ค่าคงที่โครงสร้างผลึก (องศา)		JCPDS
		"a"	"c"	
$CuAlO_2$	$R\bar{3}m$	2.856	16.943	35-1401
$CuAlO_2$	$P6_3/mmc$	2.863	11.314	40-1037
$CuCrO_2$	$R\bar{3}m$	2.976	17.102	39-0247
$CuFeO_2$	$R\bar{3}m$	3.035	17.162	39-0246
$CuGaO_2$	$R\bar{3}m$	2.976	17.158	41-0255
$CuScO_2$	$R\bar{3}m$	3.216	17.089	79-0599
$CuScO_2$	$P6_3/mmc$	3.223	11.413	40-1038
$CuYO_2$	$R\bar{3}m$	3.521	17.127	39-0244
$CuYO_2$	$P6_3/mmc$	3.521	11.418	37-0930

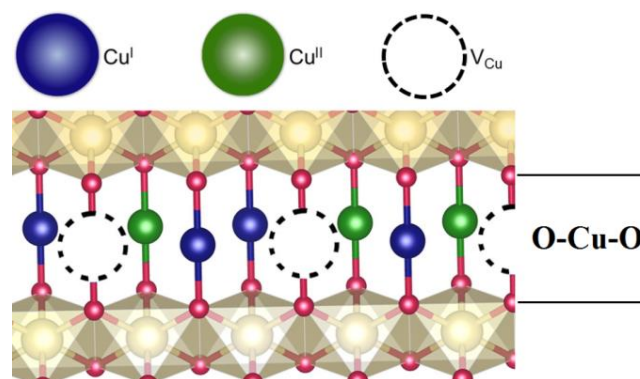
2.4 สารประกอบเตลาฟอสเฟตโคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์

สารประกอบเตลาฟอสเฟตโคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ (CuAlO_2) ที่พบส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างผลึกแบบ $R\bar{3}m$ กล่าวคือ ที่อะตอมของโคอปเปอร์ (Cu) จับพันธะกับอะตอมของออกซิเจน (O) จำนวน 2 อะตอม ในแนวขนานกับแนว “c” ของโครงสร้างผลึก (ตั้งฉากกับแนว “a” ของโครงสร้างผลึก) และอะตอมของอลูมิเนียม (Al) ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจนจำนวน 3 อะตอม โดยที่พันธะระหว่างอะตอมของอลูมิเนียมและออกซิเจนไม่ได้อยู่ในแนวขนานกับทั้งแนว “a” และ “c” ของโครงสร้างผลึก [24, 25] โครงสร้างผลึกแบบ $R\bar{3}m$ ของสารประกอบเตลาฟอสเฟตโคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์แสดงดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสเฟตโคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ CuAlO_2 แบบ $R\bar{3}m$ [24, 25]

สารประกอบเตลาฟอสเฟตโคอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์มีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี กล่าวคือ มีปริมาณพาหะข้างมากคือโฮล โดยที่ปัจจัยต่างๆไปที่มีผลต่อปริมาณโฮลในสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง คือ การเกิดโคอปเปอร์ (II) ไอออน (Cu^{2+}) และการขาดหายไปของอะตอมโคอปเปอร์ (Cu vacancy, V_{Cu}) [24, 26, 27] ตรงบริเวณชั้นโคอปเปอร์ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การเกิดโคอปเปอร์ (II) ไอออน และการขาดหายไปของอะตอมโคอปเปอร์ตรงบริเวณชั้นโคอปเปอร์ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง [24, 26, 27]

1. การเกิดคอปเปอร์ (II) ไอออน ตรงบริเวณชั้นคอปเปอร์

คอปเปอร์ (II) ไอออน ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ฐานทองแดง ($\text{CuB}^{3+}\text{O}_2$) เกิดจากการที่คอปเปอร์ (I) ไอออน (Cu^{1+}) ตรงบริเวณชั้นคอปเปอร์มีการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันจาก 1+ ไปเป็น 2+ โดยที่สาเหตุของการเกิดคอปเปอร์ (II) ไอออน ตรงบริเวณชั้นคอปเปอร์ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ฐานทองแดง ($\text{CuB}^{3+}\text{O}_2$) มีด้วยกัน 2 ประการ คือ อิทธิพลจากปริมาณของออกซิเจนส่วนเกิน (excess oxygen) และอิทธิพลจากเกิดสถานะออกซิเดชัน 2+ ของโลหะ (divalent metal ions) ตรงตำแหน่งที่ควรจะมีสถานะออกซิเดชัน 3+ (ตำแหน่งของ B^{3+} ในสารประกอบ $\text{CuB}^{3+}\text{O}_2$) ดังสมการ [28, 29]



เมื่อ δ คือ ปริมาณออกซิเจนส่วนเกิน ($\text{O}_{2+\delta}$)
 B^{3+} คือ สถานะออกซิเดชัน 3+ ของโลหะ (Trivalent metal ions)
 B^{2+} คือ สถานะออกซิเดชัน 2+ ของโลหะ (Divalent metal ions)

จากการที่อลูมิเนียมมีสถานะออกซิเดชันแค่ 3+ ดังนั้น อิทธิพลที่ส่งผลต่อการเกิดคอปเปอร์ (II) ไอออน ตรงบริเวณชั้นคอปเปอร์ในโครงสร้างผลึกสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์จึงมีแค่อิทธิพลจากปริมาณของออกซิเจนส่วนเกิน

2. การขาดหายไปของอะตอมคอปเปอร์ตรงบริเวณชั้นคอปเปอร์

การขาดหายไปของอะตอมคอปเปอร์ ในสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์เป็นอีกหนึ่งสาเหตุในการเกิดโพล กล่าวคือ ตามสูตรทางเคมีทั่วไป (CuAlO_2) อัตราส่วนระหว่างอะตอมคอปเปอร์และอะตอมอลูมิเนียมเท่ากันหนึ่งต่อหนึ่ง (1 : 1) แต่ในความเป็นจริงแล้ว อะตอมคอปเปอร์จะมีปริมาณน้อยกว่าอะตอมอลูมิเนียมซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดโพล

J. Luo และคณะ [26] ได้ศึกษาการเพิ่มการนำไฟฟ้าของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ในรูปแบบของฟิล์มบาง (Thin film) ซึ่งชี้ให้เห็นว่าการขาดหายไปของอะตอมคอปเปอร์ (Cu/Al) และปริมาณของออกซิเจนส่วนเกิน (O/A) ในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ ส่งผลต่อปริมาณพาหะโพลและการนำไฟฟ้า แสดงดังรูปที่ 2.8

ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา สารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ได้รับการศึกษาและพัฒนาสำหรับนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งแสงชนิดพี และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์สำหรับการใช้งานที่อุณหภูมิสูง เนื่องมาจากราคาถูก, สัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้า, ส่องผ่านแสงได้ดี, ค่าช่องว่างแถบพลังงานงานสูง ($\sim 3.4\text{eV}$) และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิสูง ($\geq 700^\circ\text{C}$) เป็นต้น [6, 30] อย่างไรก็ตาม สารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์มีการนำไฟฟ้าที่ไม่สูงมาก

[3] และการนำความร้อนที่สูง (ลักษณะทั่วไปของสารประกอบโลหะออกไซด์) [31] ซึ่งในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ การนำไฟฟ้าและการนำความร้อนเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลถึงประสิทธิภาพของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

Tuning the formation of p-type defects by peroxidation of CuAlO_2 films

Jie Luo (羅傑),¹ Yow-Jon Lin (林祐仲),^{1,a)} Hao-Che Hung (洪浩哲),² Chia-Jyi Liu (劉嘉吉),² and Yao-Wei Yang (楊曜璋)¹

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS **114**, 033712 (2013)

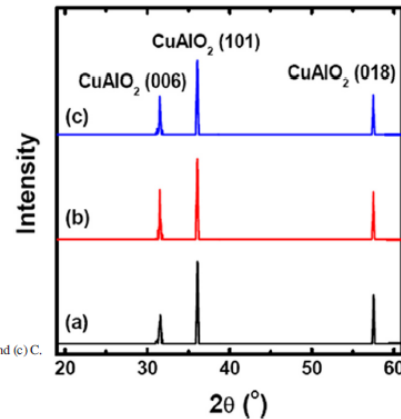


FIG. 1. XRD patterns of CuAlO_2 samples from groups (a) A, (b) B, and (c) C.

TABLE I. The carrier concentration, mobility, conduction type and resistivity of the delafossite films determined by Hall measurements.

Groups	Conduction type	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Resistivity (Ωcm)	[Cu/Al]	[O/Al]	
$\text{Cu}_{0.93}\text{AlO}_{1.96}$	A	p	8.88×10^{13}	0.60	117304	0.93	1.96
$\text{Cu}_{0.83}\text{AlO}_{2.16}$	B	p	1.45×10^{15}	0.82	5256	0.83	2.16
$\text{Cu}_{0.78}\text{AlO}_{2.55}$	C	p	8.21×10^{16}	0.10	761	0.78	2.55

รูปที่ 2.8 แสดงงานวิจัยของ J. Luo และคณะ [26]

2.5 การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์

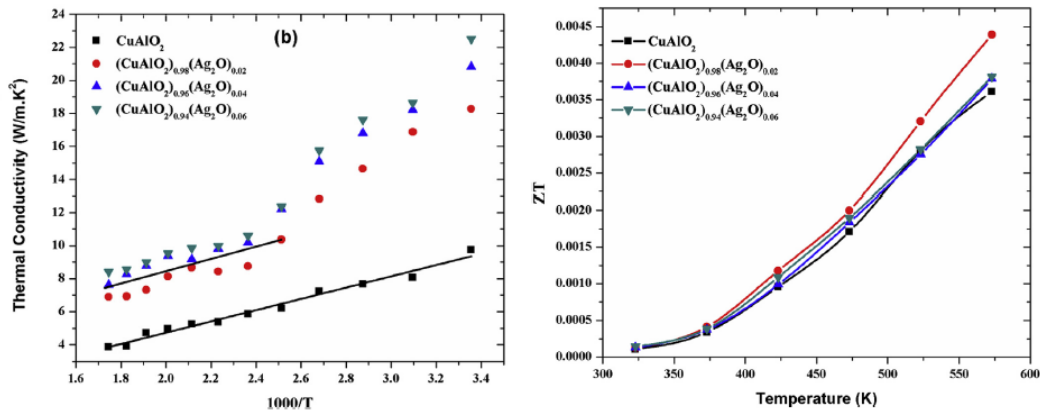
การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-solid reaction) โดยเทคนิคการเจือหรือเพิ่มอะตอมบางชนิดมีด้วยกันอยู่ 3 เทคนิค คือ การเจือตรงตำแหน่งของคอปเปอร์, การเจือตรงตำแหน่งของอลูมิเนียม และการเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน ($\text{CuAlO}_{2+\delta}$) นอกจากนี้ ในช่วงที่ผ่านมาได้มีการนำกราฟีน (Graphene) เข้ามาช่วยปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบต่างๆ แต่ยังไม่ได้รับรายงานถึงการนำกราฟีนในการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์

2.5.1 การเจือตรงตำแหน่งของอะตอมคอปเปอร์

ธาตุที่นิยมนำมาเจือตรงตำแหน่งของอะตอมคอปเปอร์ คือ เงิน (Ag) จากการศึกษาพบว่าการเติมธาตุเงินเพื่อปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์เป็นเทคนิคที่ราคาสูง (เงิน หรือเงินออกไซด์ มีราคาสูง), สังเคราะห์ยาก และเพิ่มการนำความร้อน

Enhancing the electrical conductivity and thermoelectric figure of merit of the p-type delafossite CuAlO_2 by Ag_2O addition

Sarayut Pantian^a, Rachsak Sakdanuphab^b, Aparporn Sakulkalavek^{a,*}



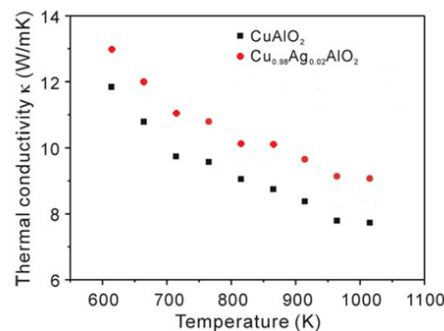
รูปที่ 2.9 แสดงงานวิจัยของ S. Pantian และคณะ [6]

รูปที่ 2.9 แสดงการเติมอะตอมเงินในสารประกอบเดลฟาออสไซต์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์ พบว่า อะตอมเงินไม่ได้ไปแทนที่ตำแหน่งอะตอมคอปเปอร์แต่เกิดการผสมกันอยู่ระหว่างสารประกอบเดลฟาออสไซต์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์และเงิน จากผลการทดลอง ค่าการนำไฟฟ้าและค่าการนำความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณเงิน, และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคลดลงตามปริมาณเงินที่เพิ่มขึ้น (เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพาหะ) จึงส่งผลให้ค่า ZT สามารถเพิ่มขึ้นเมื่อเติมเงินเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ S.I. Yanagiya และคณะ [4] ยังได้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน คือ เมื่อเติมเงินในสารประกอบเดลฟาออสไซต์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์ส่งผลให้ค่าการนำความร้อนเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.10

The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate

Shun-ichi Yanagiya^{1,2,*}, Ngo Van Nong², Jianxiao Xu² and Nini Pryds²

Materials 2010, 3, 318-328



รูปที่ 2.10 แสดงงานวิจัยของ S.I. Yanagiya และคณะ [4]

2.5.2 การเจือตรงตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียม

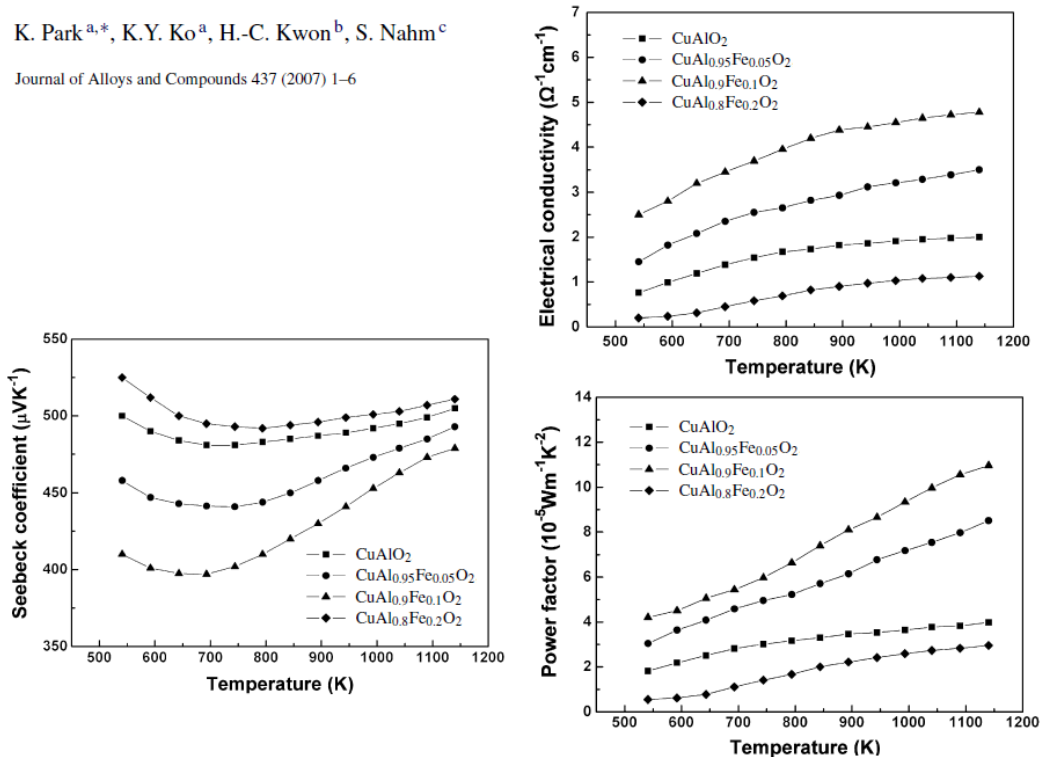
จากการศึกษา พบว่า อะตอมที่ถูกนำมาเจือตรงตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียมมีหลายหลาก ขึ้นอยู่กับการประยุกต์ใช้งาน เช่น โคบอลต์ (Co), แคลเซียม (Ca), เหล็ก (Fe), แมกนีเซียม (Mg) และแมงกานีส (Mn) เป็นต้น [32-36] สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์นิยมใช้การเจือเหล็กตรงตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียม [8, 9, 36, 37] เนื่องมาจากราคาที่ถูกลงและสังเคราะห์ง่าย (Delafossite single phase, เฟสเดียว) ดังนั้น จึงมีความสนใจในการปรับปรุงสมบัติเทอร์ทริกส์ของ

สารประกอบเตลาฟอสไฟท์คอปเปอร์ลูมิเนียมออกไซด์โดยการเติมเหล็กและสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3

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

Journal of Alloys and Compounds 437 (2007) 1–6



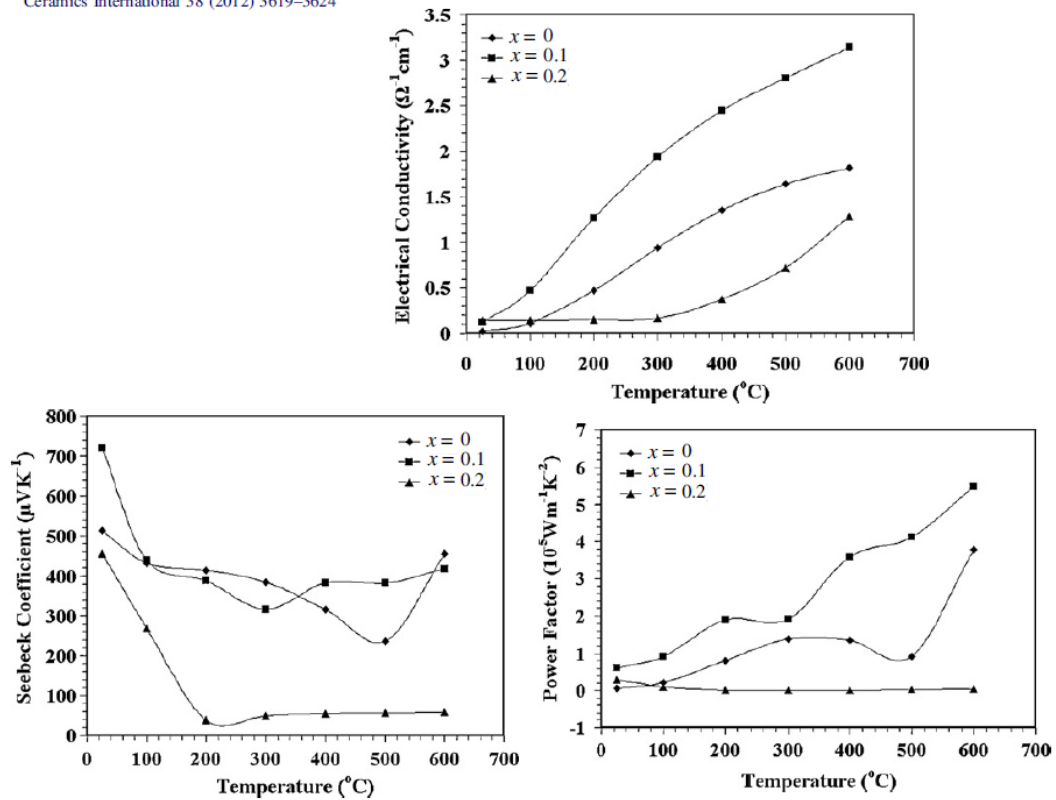
รูปที่ 2.11 แสดงงานวิจัยของ K. Park และคณะ [8]

K. Park และคณะ [8] ได้ทำการเติมเหล็กในสารประกอบเตลาฟอสไฟท์คอปเปอร์ลูมิเนียมออกไซด์ โดยเพิ่มปริมาณเหล็กตั้งแต่ 0, 5, 10 และ 20 เปอร์เซ็นต์โดยจำนวนอะตอม (atomic percent, %at) แสดงดังรูปที่ 2.11 จากผลการทดลองพบว่า การนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้น โดยการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นสูงสุดที่ปริมาณของเหล็กเท่ากับ 10 %at เนื่องจากขนาดเกรนและปริมาณพาหะ (โฮล) ที่เพิ่มขึ้น แต่เมื่อปริมาณของเหล็กมากกว่า 10 %at การนำไฟฟ้าลดลงเนื่องจากการเกิดเฟสผสม ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงตามปริมาณของเหล็กที่เพิ่มขึ้นและลดลงต่ำสุดที่ปริมาณของเหล็กเท่ากับ 10 %at (สอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของพาหะ) ในทำนองเดียวกัน เมื่อปริมาณของเหล็กมากกว่า 10 %at ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้รายงานการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์คอปเปอร์ลูมิเนียมออกไซด์โดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำไฟฟ้าและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคด้วยค่า Power factor ($\text{PF} = S^2\sigma$) เนื่องมาจากไม่ได้ศึกษาค่าการนำความร้อน พบว่า ค่า PF มีลักษณะเหมือนกันค่าการนำไฟฟ้า กล่าวคือ มีค่าสูงสุดเมื่อปริมาณของเหล็กเท่ากับ 10 %at และมีค่าลดลงเมื่อปริมาณของเหล็กมากกว่า 10 %at

Effects of mechanical milling on preparation and properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ thermoelectric ceramics

Yi-Cheng Liou^{a,b}, Li-Shin Chang^c, Yang-Ming Lu^{d,*}, Hong-Chou Tsai^e, Uang-Ru Lee^a

Ceramics International 38 (2012) 3619–3624



รูปที่ 2.12 แสดงงานวิจัยของ Y.C. Liou และคณะ [9]

Y.C. Liou และคณะ [9] ได้ทำการทดลองแบบเดียวกันโดยการเติมเหล็กในสารประกอบเตลาฟอสไซท์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์ โดยเพิ่มปริมาณเหล็กตั้งแต่ 0, 10 และ 20 %at (รูปที่ 2.12) พบว่าได้ผลการทดลองแบบเดียวกัน คือ การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเหล็กเท่ากับ 10 %at แต่เมื่อปริมาณของเหล็กเท่ากับ 20 %at การนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ค่า PF เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเหล็กเท่ากับ 10 %at และลดลงเมื่อปริมาณของเหล็กเท่ากับ 20 %at โดยที่ Y.C. Liou และคณะ ไว้ว่าการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น (เหล็ก 10 %at) เนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของขนาดเกรนและปริมาณพาหะแบบเดียวกับงานวิจัยของ K. Park และคณะ อย่างไรก็ตาม เมื่อปริมาณของเหล็กมากกว่า 10 %at (20 %at) ทำให้การนำไฟฟ้านี้ลดลงเนื่องจากอะตอมเหล็กเกิดการแทนที่ตรงตำแหน่งอะตอมคอปเปอร์ทำให้ประมาณพาหะลดลง

ดังนั้น สารประกอบเตลาฟอสไซท์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์เมื่อมีการเติมเหล็กยังมีจุดที่น่าสนใจที่ยังไม่ได้รับการศึกษา ได้แก่ สาเหตุของปริมาณพาหะที่เพิ่มขึ้นซึ่งส่งผลให้การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของเหล็กเท่ากับ 10 %at หรือสาเหตุของการนำไฟฟ้าที่ลดลงเมื่อปริมาณของเหล็กมากกว่า 10 %at หรือการนำความร้อนของสารประกอบเตลาฟอสไซท์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์เมื่อมีการเติมเหล็ก

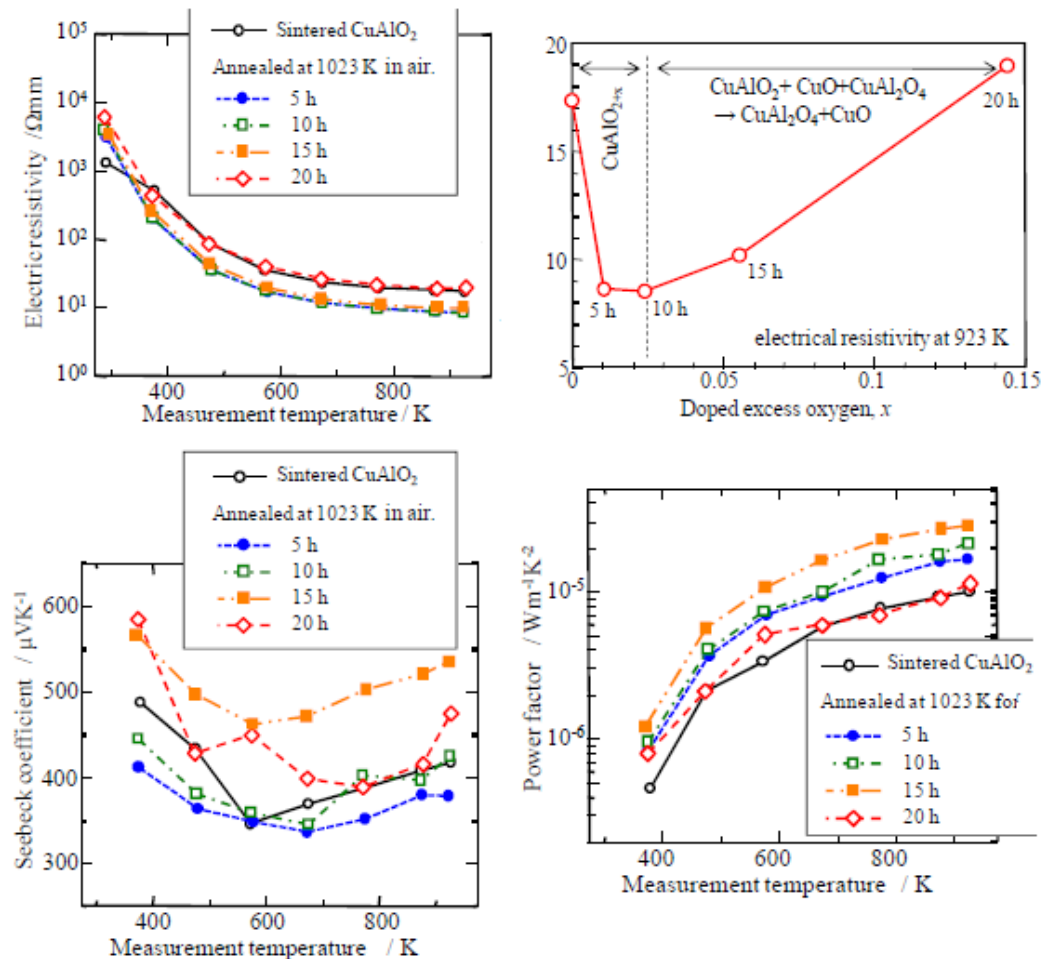
2.5.3 การเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน

เทคนิคการเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน เป็นเทคนิคที่ไม่ได้รับความนิยมเนื่องจากมีการใช้เวลานานและอุณหภูมิที่สูง Y. Lu และคณะ [5] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์ด้วยเทคนิคการเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน (รูปที่ 2.13) พบว่า การอบที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดในการเพิ่มออกซิเจนส่วนเกิน ค่า PF เพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการอบมากขึ้น เมื่อใช้เวลามากกว่า 10 ชั่วโมง จะเกิดเฟสผสม (CuAlO_2 , CuO และ CuAl_2O_4) เนื่องจากปริมาณออกซิเจนส่วนเกินที่มากเกินไป ซึ่งแสดงถึงขีดจำกัดของปริมาณออกซิเจนส่วนเกินในโครงสร้างผลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์คอปเปอร์ออลูมิเนียมออกไซด์

Materials Science Forum Vol. 750 (2013) pp 134-137

Improvement of Thermoelectric Properties of CuAlO_2 by Excess Oxygen Doping in Annealing

Yun Lu^{1,a}, Kazunari Maeda², Katahiro Sagara^{2,b}, Liang Hao^{2,c} and Yingrong Jin^{3,d}

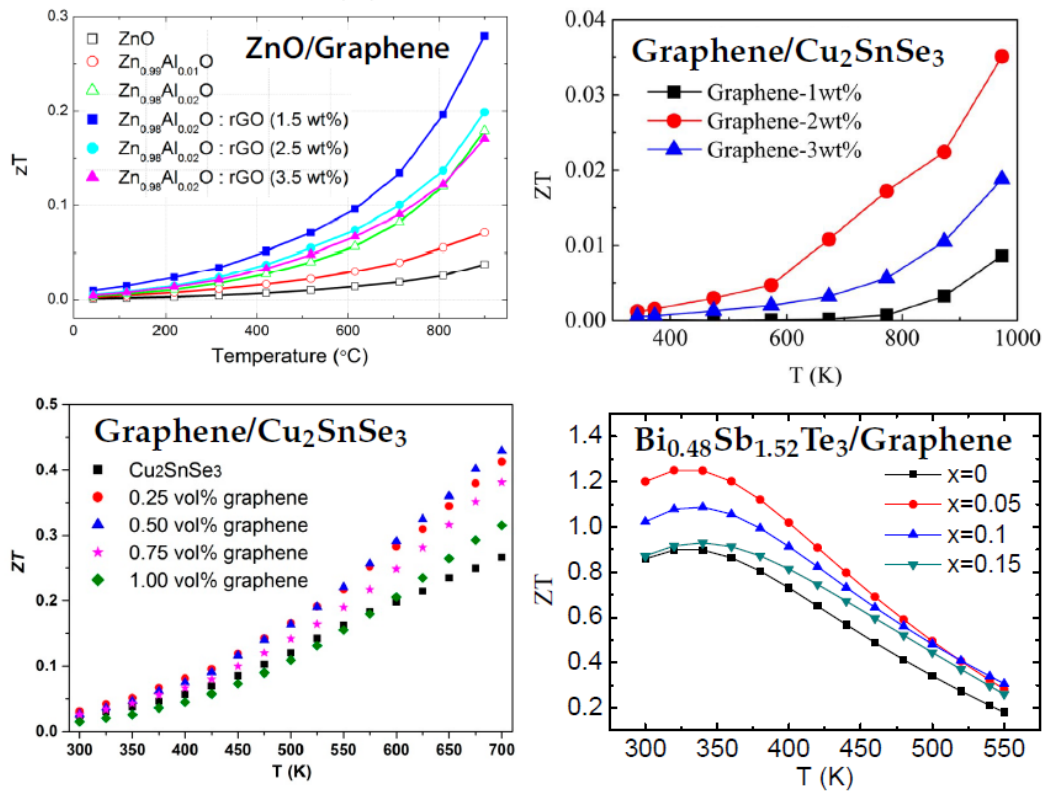


รูปที่ 2.13 แสดงงานวิจัยของ Y. Lu และคณะ [5]

2.5.4 การเติมกราฟีน

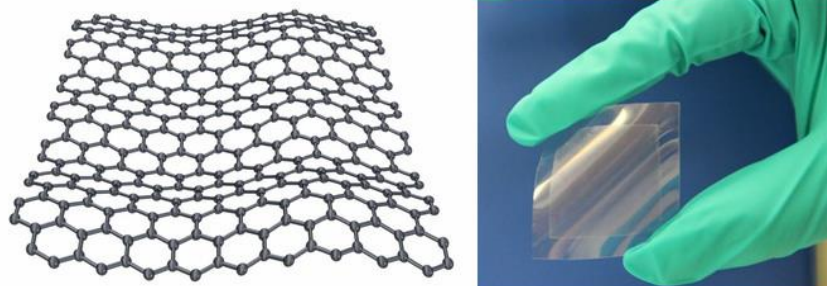
เทคนิคการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุโดยการเติมกราฟีนกำลังได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใหม่ ตัวอย่างงานวิจัยที่ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์โดยการเติมกราฟีนแสดงดัง

รูปที่ 2.15 เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ใหม่จึงยังไม่มีการศึกษาถึงการปรับปรุงสมบัติเทอร์ทริกส์ของสารประกอบเตลารุฟอสไซท์คอปเปอร์อลูมิเนียมออกไซด์โดยการเติมกราฟีน จากศึกษา (รูปที่ 2.14) พบว่า การเติมกราฟีนในปริมาณที่น้อยจะช่วยปรับปรุงสมบัติเทอร์ทริกส์ของวัสดุ ในทางกลับกัน การเติมกราฟีนในปริมาณที่มากจะส่งผลให้ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ลดลง



รูปที่ 2.14 แสดงการปรับปรุงสมบัติเทอร์ทริกส์ของสารประกอบต่างๆโดยการเติมกราฟีน [38-41]

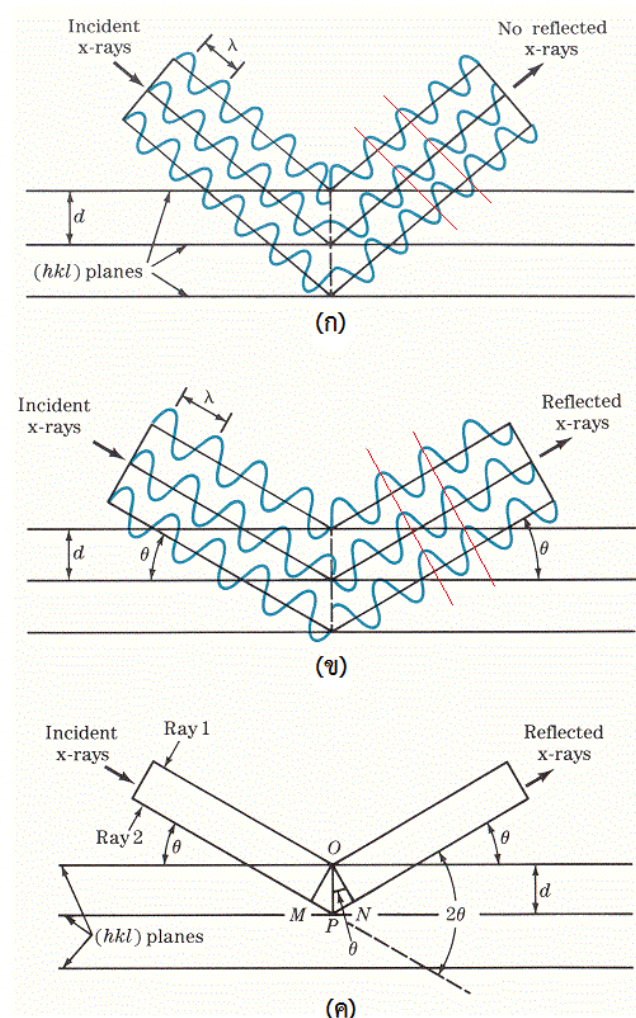
กราฟีน เป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอน เคียงข้างกับ เพชร, กราไฟท์, ท่อนาโนคาร์บอนและฟูลเลอรีน โดยที่อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวในรูปแบบหกเหลี่ยมรังผึ้งทั่วไป (รูปที่ 2.15) กราฟีนสามารถอธิบายได้ว่าเป็นชั้นหนาเพียงอะตอมเดียวของแร่แกรไฟต์ที่เป็นชั้นๆ กราฟีนที่มีคุณภาพสูง มีความแข็งแรงมาก น้ำหนักเบา (กราฟีนขนาด 1 ตารางเมตรมีน้ำหนักเพียง 0.77 มิลลิกรัมเท่านั้น) เกือบโปร่งใส และเป็นตัวนำความร้อนและไฟฟ้าที่ดี [10, 42] การที่มันมีปฏิสัมพันธ์ที่ดีกับวัสดุอื่นๆ และกับแสง, และการที่โดยธรรมชาติเป็นแบบสองมิติของมัน ทำให้มันมีคุณสมบัติเฉพาะที่ไม่เหมือนใคร



รูป 2.15 แสดงตัวอย่างการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนและแผ่นกราฟีน

2.6 หลักการและเครื่องมือในการวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.6.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)



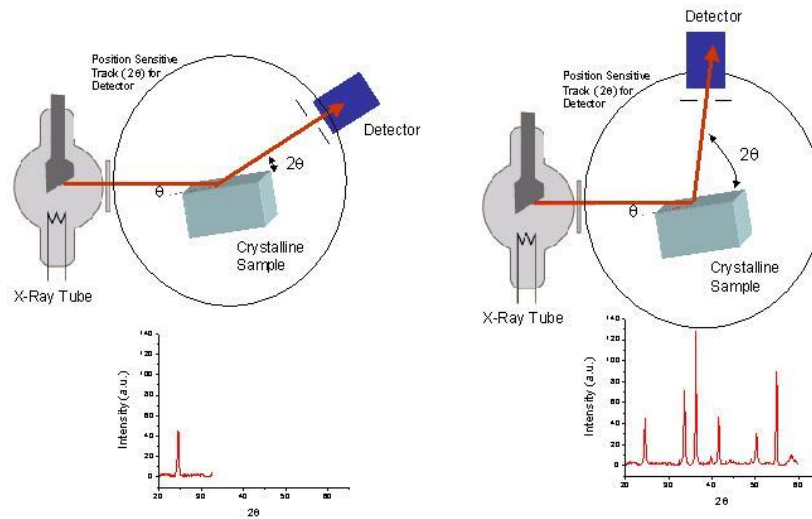
รูปที่ 2.16 แสดงคลื่นตกกระทบและสะท้อนตามกฎของแบรกก์

W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่า โครงสร้างผลึกประกอบไปด้วยระนาบ (plane) ของอะตอมที่สามารถสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบโดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ลำคลื่นที่สะท้อนออกไปจะมีความเข้มสูงก็ต่อเมื่อระยะห่างของระนาบมีค่าเป็นจำนวนเท่าตัวของความยาวคลื่นส่งผลให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมกัน (รูปที่ 2.16(ก) และ 2.16(ข)) ดังสมการ

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.16)$$

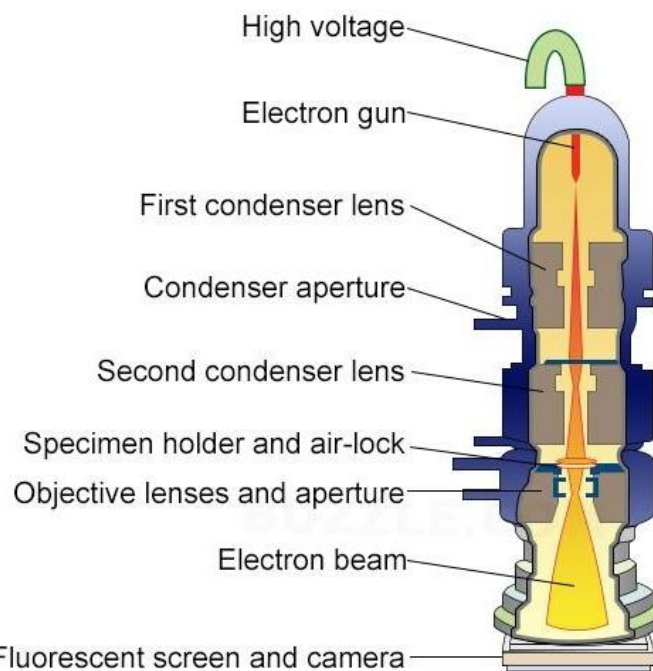
เมื่อ	d_{hkl}	คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
	θ	คือ มุมของรังสีตกกระทบและสะท้อน
	n	คือ ลำดับของคลื่น เท่ากับ 1, 2, 3,
	λ	คือ ความยาวคลื่น

โดยสามารถเรียกสมการที่ (2.16) ว่ากฎของแบรกก์ จากรูปที่ 2.16(ค) จะเห็นได้ว่ามุมระหว่างคลื่นสะท้อนกับแนวคลื่นตกกระทบมีค่าเป็นสองเท่าของมุมตกกระทบ (2θ) ต่อมาได้ถูกพัฒนาจนกลายเป็นเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยที่ระนาบที่แตกต่างกันของสารตัวอย่างจะทำให้เกิดการแทรกสอดแบบเสริมที่มุม 2θ ที่ต่างกัน ดังรูปที่ 2.17 นอกจากนี้ ธาตุหรือสารประกอบที่แตกต่างกันจะมีระยะห่างระหว่างระนาบที่ไม่เท่ากันขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและความยาวของพันธะ จึงสามารถยืนยันหรือจำแนกโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.17 แสดงหลักการทำงานของเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และผลการทดลอง

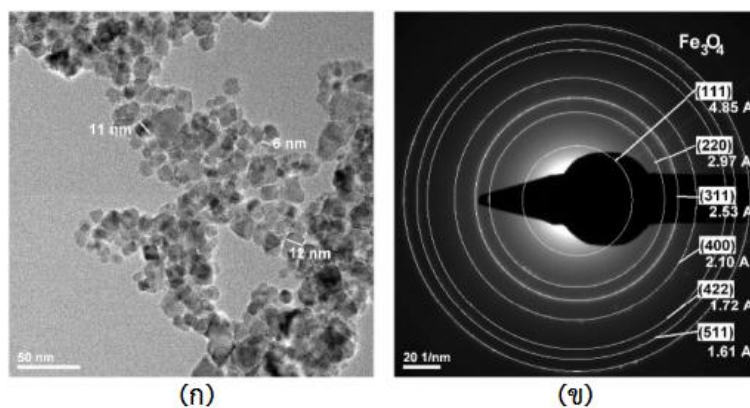
2.6.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)



รูปที่ 2.18 แสดงองค์ประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงดังรูปที่ 2.18 โดยหลักการทำงานจะอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนในการสร้างภาพ หลักการทำงานของเครื่อง TEM คือ อิเล็กตรอนถูกผลิตโดยปืนอิเล็กตรอน (electron gun) โดยที่กลุ่มอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่าง (specimen) ซึ่งตัวอย่างในที่นี้จะต้องมีความบางมาก (1-100 นาโนเมตร) เมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นและอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างจะถูกปรับโฟกัสของภาพให้ได้รายละเอียดของภาพมากที่สุดโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lenses) จากนั้นลำอิเล็กตรอน (electron beam) จะไปปรากฏบนฉากเรืองแสง สุดท้ายเกิดเป็นภาพขึ้นมา แสดงดังรูปที่ 2.19(ก)

อีกโหมดที่สำคัญของการใช้ TEM คือโหมดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction) โดยภาพที่เกิดขึ้นจะเกิดจากการรวมกันของลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนหลังจากทะลุผ่านตัวอย่างและฉายลงบนฉาก ภาพที่ได้จะเรียกว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (diffraction pattern) แสดงดังรูปที่ 2.19(ข) ซึ่งภาพที่ได้บ่งบอกถึงโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง ณ บริเวณที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบ



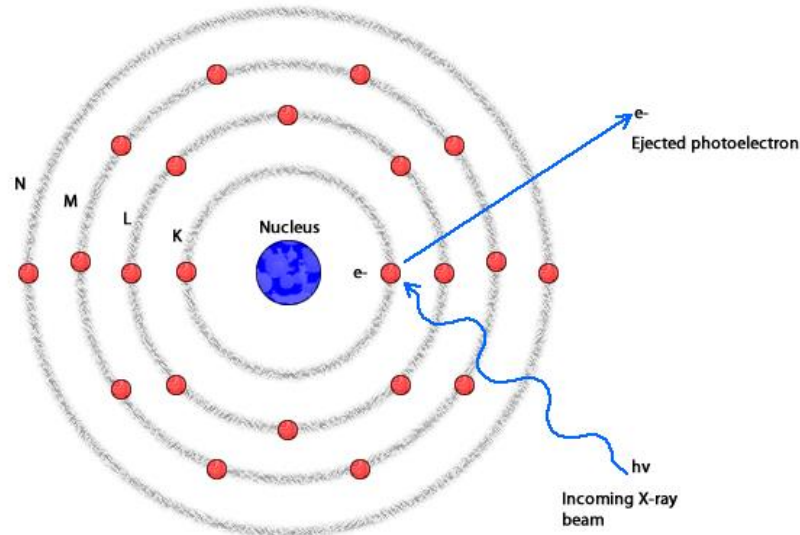
รูปที่ 2.19 ภาพถ่ายที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) แสดงภาพถ่ายในโหมดปกติ และ (ข) ที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

2.3.3 เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

เทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาถึงองค์ประกอบของธาตุ (element composition) และสถานะทางเคมี (chemical state) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยอาศัยการศึกษาจากพลังงานยึดเหนี่ยวของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกจากอะตอมในสารตัวอย่าง ซึ่งหลักการของเทคนิค XPS เริ่มมาจากพลังงานของโฟตอนของรังสีเอกซ์สามารถหาความสัมพันธ์ดังนี้

$$E = h\nu \quad (2.17)$$

เมื่อ h คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s)
 ν คือ ค่าความถี่ของรังสีเอกซ์ (Hz)



รูปที่ 2.20 แสดงอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลของสารดูดกลืน (absorption) พลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์ทำให้อะตอมถูกไอออไนซ์ (ionized) และอิเล็กตรอนเกิดการหลุดออกไปจากอะตอมกลายเป็นอิเล็กตรอนอิสระ (free electron) ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) แสดงดังรูปที่ 2.20 ซึ่งสามารถเขียนได้ตามสมการ



หรือเขียนในรูปแบบของพลังงานงานได้ว่า

$$E(A) + hv \rightarrow E(A^+) + E(e^-) \quad (2.19)$$

เมื่อ A คือ อะตอมที่ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์

และเนื่องจากพลังงานโฟโตอิเล็กตรอน คือพลังงานจลน์ (Kinetic energy) หรือ $E(e^-) = KE$ จึงสามารถเขียนสมการใหม่ให้อยู่ในรูปแบบของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน คือ

$$KE = hv - (E(A^+) - E(A^-)) \quad (2.20)$$

จะเห็นได้ว่า เทอมสุดท้ายของสมการ คือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกไอออไนซ์ (ionized atom) และอะตอมที่มีอยู่ในสภาวะปกติ (Neutral atom) เรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (binding energy) ของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไปเป็นโฟโตอิเล็กตรอน ตามสมการ

$$BE = hv - KE \quad (2.21)$$

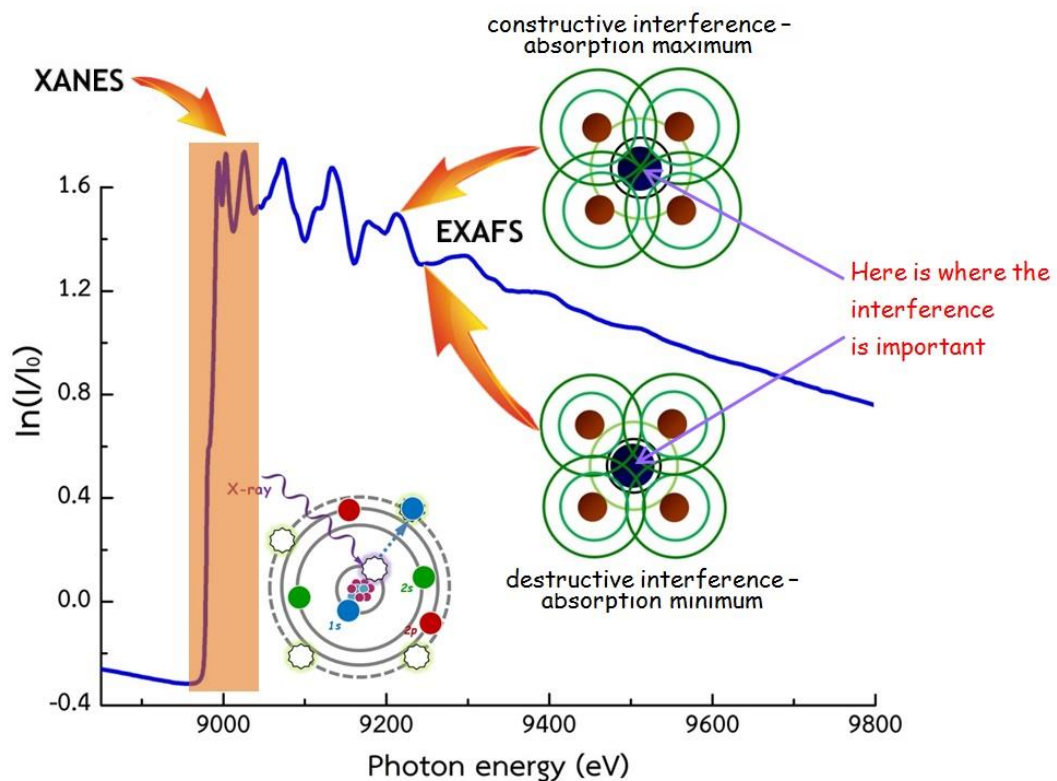
2.6.4 เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS)

จากรูปที่ 2.21 สาเหตุของการเกิดโฟโตอิเล็กตรอนเนื่องมาจาก อะตอมภายในโมเลกุลของสารดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอกซ์ส่งผลให้อะตอมถูกไอออไนซ์ และอิเล็กตรอนเกิดการหลุดออกไปจากอะตอมตั้งนั้น ปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตรอนและปรากฏการณ์ดูดกลืนรังสีเอกซ์ เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นพร้อมกัน กล่าวคือ เทคนิค XPS คือ เทคนิคที่ทำการวัดโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) และเทคนิค XAS คือ เทคนิคที่ทำการวัดการเปลี่ยนแปลงความเข้มของรังสีเอกซ์ โดยอาศัยสมการ

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.22)$$

เมื่อ	I	คือ	ความเข้มของรังสีเอกซ์เมื่อทะลุผ่าน
	I_0	คือ	ความเข้มของรังสีเอกซ์ตกกระทบ
	x	คือ	ความหนาของวัสดุ
	μ	คือ	สัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสง

เมื่อนำค่าสัมประสิทธิ์ของการดูดกลืนแสงที่เปลี่ยนไปตามพลังงานของรังสีเอกซ์ (พลังงานโฟตอน) ที่เปลี่ยนแปลงไปมาเขียนเป็นกราฟ จะได้สเปกตรัม XAS ซึ่งมี 2 ช่วง [43] แสดงดังรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 สเปกตรัม XAS [43]

1. ช่วงเซนส์ (XANES, X-ray absorption near edge structure)

ช่วง XANES คือ ช่วงที่ปรากฏในสเปกตรัมของสัญญาณ XAS ตั้งแต่บริเวณใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีของอะตอมจนถึงกระทั่งบริเวณช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 50 eV เนื้อขอบการดูดกลืน (บริเวณสีส้มในรูปที่ 2.21) โครงสร้าง XANES ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดจากการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึก (core electron) แล้วเกิดการไอออไนเซชัน (ionization) จากโครงสร้าง XANES เราสามารถนำมาวิเคราะห์ได้หลายอย่างเช่น วิเคราะห์ Oxidation state ของตัวอย่าง ชนิดเคมีของอะตอม และแยกแยะองค์ประกอบทางเคมีที่มีในสารตัวอย่าง เป็นต้น

2. ช่วงเอ็กซ์เอฟเอส (EXAFS, extended X-ray absorption fine structure)

ช่วง EXAFS คือ ช่วงที่ต่อจากต่อจากโครงสร้าง XANES เนื้อขอบการดูดกลืนรังสี ไปจนถึงกระทั่งถึงบริเวณช่วงพลังงานโฟตอนประมาณ 500 eV ถึง 1,000 eV โครงสร้าง EXAFS เกิดขึ้นจากโฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยมาจากอะตอมในระหว่างการดูดกลืนนั้น ประพจน์ตัวเป็นคลื่นไปชนกับอะตอมรอบข้างทำให้เกิดการกระเจิงและสะท้อนกลับมา เกิดแทรกสอดทั้งแบบเสริมและแบบหักล้างกับคลื่นเดิม ดังนั้นจากโครงสร้าง EXAFS ทำให้เราสามารถวิเคราะห์โครงสร้างของอะตอม ความยาวพันธะ รูปแบบการจับตัวของโมเลกุลของสารที่สนใจ รวมถึงชนิดและจำนวนของอะตอมรอบข้างอะตอมที่สนใจได้

2.6.5 เครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค (ZEM-3)

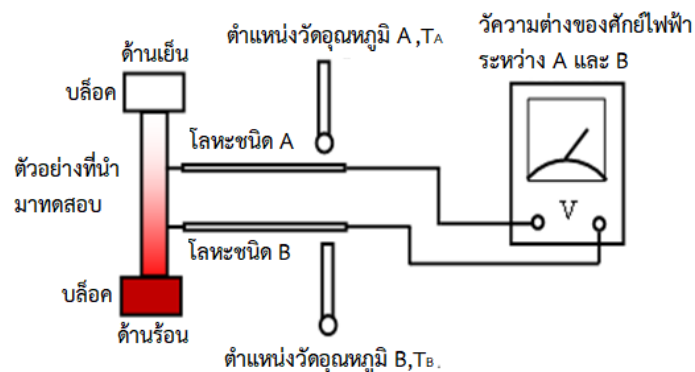
เครื่อง ZEM-3 เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดค่าสภาพนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยการวัดค่าอัตราการเหนี่ยวนำไฟฟ้าด้วยอุณหภูมิและค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ โดยควบคุมการทำงานด้วยระบบคอมพิวเตอร์ แสดงดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.22 แสดงเครื่องวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค หรือ ZEM-3

การวิเคราะห์หาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีหลักการ คือ วางวัสดุในแนวตั้งระหว่างบล็อกด้านบนและด้านล่างของเตาให้ความร้อน ดังรูปที่ 2.23 ขณะที่วัสดุได้รับความร้อนจากเตาจะส่งผลให้ด้านล่างมีอุณหภูมิสูงกว่าด้านบน จากนั้นจะใช้หลักการของเทอร์โมคัปเปิลมาทำการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยต่อโลหะต่างชนิดกัน A และ B บริเวณ 2 จุดบนสารตัวอย่าง จากนั้นวัดอุณหภูมิบริเวณบริเวณ

พื้นผิวของโลหะทั้งสองชนิด กำหนดให้เป็นตัวแปร T_A และ T_B ตามลำดับ ในขณะที่เดียวกันวัดแรงดันไฟฟ้าระหว่างโลหะทั้งสอง (V_A และ V_B)



รูปที่ 2.23 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

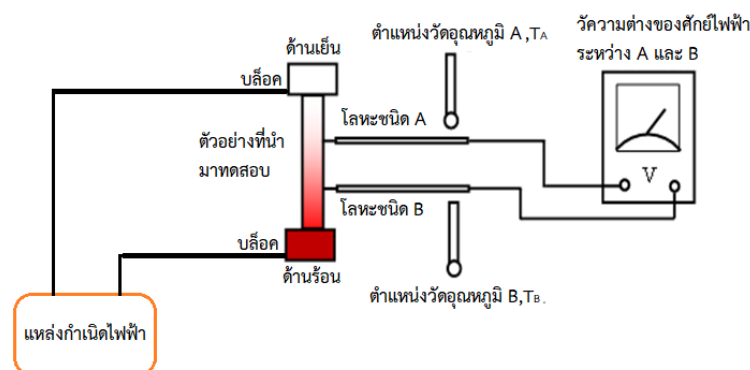
เมื่อได้ค่าต่างๆ แล้ว นำมาหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามสมการ

$$S = \frac{V_B - V_A}{T_B - T_A} \quad (2.23)$$

อุณหภูมิเฉลี่ยของการวัด (T) สามารถหาได้จากสมการ

$$T = \frac{T_B + T_A}{2} \quad (2.24)$$

การหาค่าความสภาพนำไฟฟ้า จะต้องหาค่าสภาพต้านทานก่อนจึงจะนำมาคำนวณหาค่าสภาพนำไฟฟ้า โดยการจ่ายกระแสคงที่จากเครื่องกำเนิดไฟฟ้าให้กับวงจรบริเวณบล็อกด้านบนและบล็อกด้านล่าง ดังรูปที่ 2.24 กำหนดความต้านทานอ้างอิงที่ต่อกับวัสดุตัวอย่างแบบอนุกรมขึ้นมากำหนดให้เป็น R_{ref} และความต้านทานของวัสดุตัวอย่างกำหนดให้เป็น R_{sample} ทำการวัดความต่างศักย์ตกคร่อมความต้านทานอ้างอิงและวัสดุตัวอย่าง



รูปที่ 2.24 แสดงไดอะแกรมหลักการวัดค่าสภาพต้านทาน

จากกฎการแบ่งแรงดันทางไฟฟ้ากระแสที่ไหลผ่านตัวต้านทาน R_{ref} และ R_{sample} จะมีค่าเท่ากัน (R_{ref} อนุกรมกับ R_{sample}) และจากกฎของโอห์ม ($V = IR$) จะได้เป็น

$$\frac{V_{ref}}{R_{ref}} = \frac{V_{sample}}{R_{sample}} \quad (2.25)$$

$$R_{sample} = \frac{V_{sample}}{V_{ref}} \times R_{ref} \quad (2.26)$$

จากความต้านทานไฟฟ้าสามารถนำไปหาสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) และสภาพนำไฟฟ้า (σ) ได้จากสมการ

$$\rho = \frac{R \times L}{A} \quad (2.27)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.28)$$

เมื่อ L คือ พื้นที่หน้าตัดของวัสดุตัวอย่าง
 A คือ ความยาวของวัสดุตัวอย่าง

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

3.1 สารตั้งต้นสำหรับเตรียมตัวอย่าง

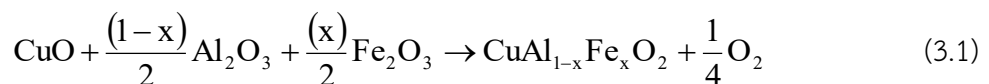
1. ผงผลึก CuO (Sigma-Aldrich)
2. ผงผลึก Al₂O₃ (Sigma-Aldrich)
3. ผงผลึก Fe₂O₃ (Sigma-Aldrich)
4. ผงกราฟีน (Graphene) ขนาดนาโน (www.graphene-supermarket.com)

3.2 อุปกรณ์สำหรับเตรียมตัวอย่าง

1. เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series
2. ครกบดสาร (Alumina mortar)
3. แบบพิมพ์รูปวงกลมและรูปสี่เหลี่ยม (รูปที่ 3.1)
4. เครื่องอัดไฮโดรลิกแกนเดียว
5. ภาชนะสำหรับเผาสาร (Crucible)
6. เตาเผา ยี่ห้อ Thermolyne รุ่น 47900 Furnace

3.3 วิธีการคำนวณสารตั้งต้นสำหรับเตรียมตัวอย่าง

สารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบ CuAl_{1-x}Fe_xO₂ สามารถเตรียมได้จากผงผลึก CuO, Al₂O₃ และ Fe₂O₃ ด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-solid reaction) ดังสมการ



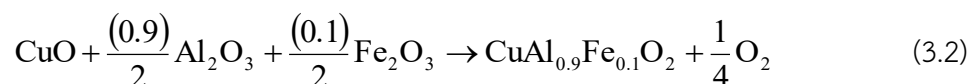
มวลโมเลกุลของ CuO = 63.546 + 15.999 = 79.545 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ Al₂O₃ = 2(26.982) + 3(15.999) = 101.961 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของ Fe₂O₃ = 2(55.847) + 3(15.999) = 159.691 กรัมต่อโมล

ตัวอย่าง กรณี x = 0.1

ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง



มวลโมเลกุลของ CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ = 63.546 + 24.284 + 5.585 + 31.998 = 125.413 กรัมต่อโมล

จากสมการที่ 3.2 ถ้าต้องการ CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ ปริมาณ 1 กรัม จะต้องใช้สารตั้งต้นต่างๆ เท่ากับ

$$\text{CuO} = \left(\frac{79.545}{125.413} \right) = 0.6343 \quad (3.3)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(0.9)}{2} \left(\frac{101.961}{125.413} \right) = 0.3659 \quad (3.4)$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0.1}{2} \left(\frac{159.691}{125.413} \right) = 0.0637 \quad (3.5)$$

ดังนั้น ถ้า $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ปริมาณ 1 กรัม ต้องใช้สารตั้งต้น CuO, Al_2O_3 และ Fe_2O_3 เท่ากับ 0.6343, 0.3659 และ 0.0637 กรัม ตามลำดับ และอัตราส่วนของสารตั้งต้นในกรณีต่างๆ แสดงได้ยังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของผงผลึก CuO , Al_2O_3 และ Fe_2O_3 สำหรับสังเคราะห์ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

สัดส่วนโมล (x)	ปริมาณสารตั้งต้น (กรัม)		
	CuO	Al_2O_3	Fe_2O_3
0.00	0.6492	0.4161	-
0.05	0.6417	0.3907	0.0322
0.10	0.6343	0.3659	0.0637
0.15	0.6271	0.3416	0.0944
0.20	0.6199	0.3179	0.1245
0.30	0.6064	0.2720	0.1826

3.4 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

- นำสารตั้งต้น CuO, Al_2O_3 และ Fe_2O_3 มาชั่งตามสัดส่วนโมลในตารางที่ 3.1
- ทำการผสมสารตั้งต้นของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ด้วยครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- นำสารตั้งต้นของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ที่ผ่านการบดมาเผาที่อุณหภูมิ 1373 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ
- หลังจากการเผา จะได้ผงผลึกของสารประกอบ CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ และ $\text{CuAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$
- นำผงผลึกของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ มาขึ้นรูปด้วยแบบพิมพ์รูปร่างกลมและเครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว จะได้เป็นตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นเม็ดมีรัศมี 12 มิลลิเมตร และหนา 2.5 มิลลิเมตร
- นำตัวอย่าง $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ มาเผาที่อุณหภูมิ 1373 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ

3.5 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง CuAlO₂-graphene

1. นำสารตั้งต้น CuO และ Al₂O₃ มาชั่งตามสัดส่วนโมลในตารางที่ 3.1
2. ทำการผสมสารตั้งต้นของ CuAlO₂ ด้วยครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. นำสารตั้งต้นของ CuAlO₂ ที่ผ่านการบดมาเผาที่อุณหภูมิ 1373 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ
4. หลังจากการเผาจะได้ผงผลึกของสารประกอบ CuAlO₂
5. เพิ่มผงกราฟีนขนาดนาโนตั้งแต่ 0.05, 0.1 0.15 และ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (%.wt) ลงในผงผลึกของ CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂
6. ทำการผสมผงผลึกของ CuAlO₂ ผงกราฟีนขนาดนาโนด้วยครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
7. นำผงของ CuAlO₂-graphene มาขึ้นรูปด้วยแบบพิมพ์รูปร่างกลมและเครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว จะได้เป็นตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นเม็ดมีรัศมี 12 มิลลิเมตร และหนา 2.5 มิลลิเมตร
8. นำผงของ CuAlO₂-graphene มาขึ้นรูปด้วยแบบพิมพ์รูปร่างสี่เหลี่ยมและเครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว จะได้เป็นตัวอย่างที่มีขนาด 12x0.5x0.3 มิลลิเมตร
9. นำตัวอย่าง CuAlO₂-graphene มาเผาที่อุณหภูมิ 1373 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ

3.6 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂-graphene (0.05% wt.)

1. เพิ่มผงกราฟีนขนาดนาโนปริมาณ 0.05 %.wt ลงในผงผลึกของ CuAlO₂ และทำการ
2. ทำการผสมผงผลึกของ CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ ผงกราฟีนขนาดนาโนด้วยครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3. นำผงของ CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂-graphene มาขึ้นรูปด้วยแบบพิมพ์รูปร่างกลมและเครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว จะได้เป็นตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นเม็ดมีรัศมี 12 มิลลิเมตร และหนา 2.5 มิลลิเมตร
4. นำผงของ CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂-graphene มาขึ้นรูปด้วยแบบพิมพ์รูปร่างสี่เหลี่ยมและเครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว จะได้เป็นตัวอย่างที่มีขนาด 12x0.5x0.3 มิลลิเมตร
5. นำตัวอย่าง CuAlO₂-graphene มาเผาที่อุณหภูมิ 1373 เคลวิน เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ และทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในอากาศ

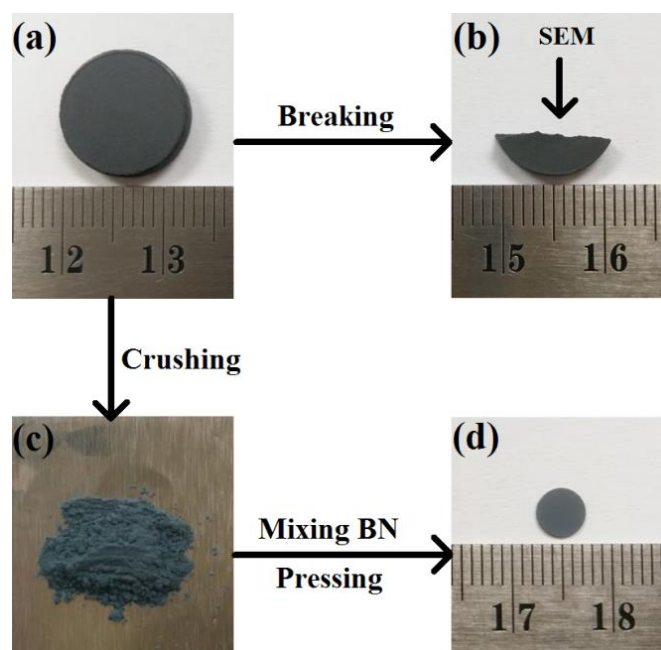
3.7 ขั้นตอนการตรวจวัดและวิเคราะห์ตัวอย่าง

1. วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)
2. วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)
3. วิเคราะห์การกระจายตัวของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)
4. วิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ด้วยเทคนิคสเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

5. วิเคราะห์สถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS)
6. วิเคราะห์หาอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) ด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (Temperature programmed reduction: H₂-TPR)
7. วิเคราะห์ความหนาแน่นของพาหะโดยใช้ Hall effect measurement
8. วิเคราะห์ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคและค่าสภาพนำไฟฟ้าโดยใช้เครื่อง ZEM-3
9. วิเคราะห์ค่าการนำความร้อนด้วยเครื่อง ULVAC-RIKO รุ่น TC-7000

3.8 ขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างสำหรับการตรวจวัดและวิเคราะห์

1. ตัวอย่างที่ทำการขึ้นรูปและได้รับการเผา แสดงดังรูปที่ 3.1a
2. ตัวอย่างในรูป 3.1a จะนำไปใช้สำหรับการวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
3. ทำการทุบตัวอย่างสำหรับนำไปวัดและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM แสดงดังรูปที่ 3.1b
4. ทำการบดตัวอย่างให้เป็นผงสำหรับนำไปวัดและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD, XPS, TEM และ H₂-TPR แสดงดังรูปที่ 3.1c
5. นำผงของสารตัวอย่างไปผสมกับโบรอนไนไตรด์ (Boron Nitride, BN) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และทำการขึ้นรูปสำหรับนำไปวัดและวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XAS แสดงดังรูปที่ 3.1d



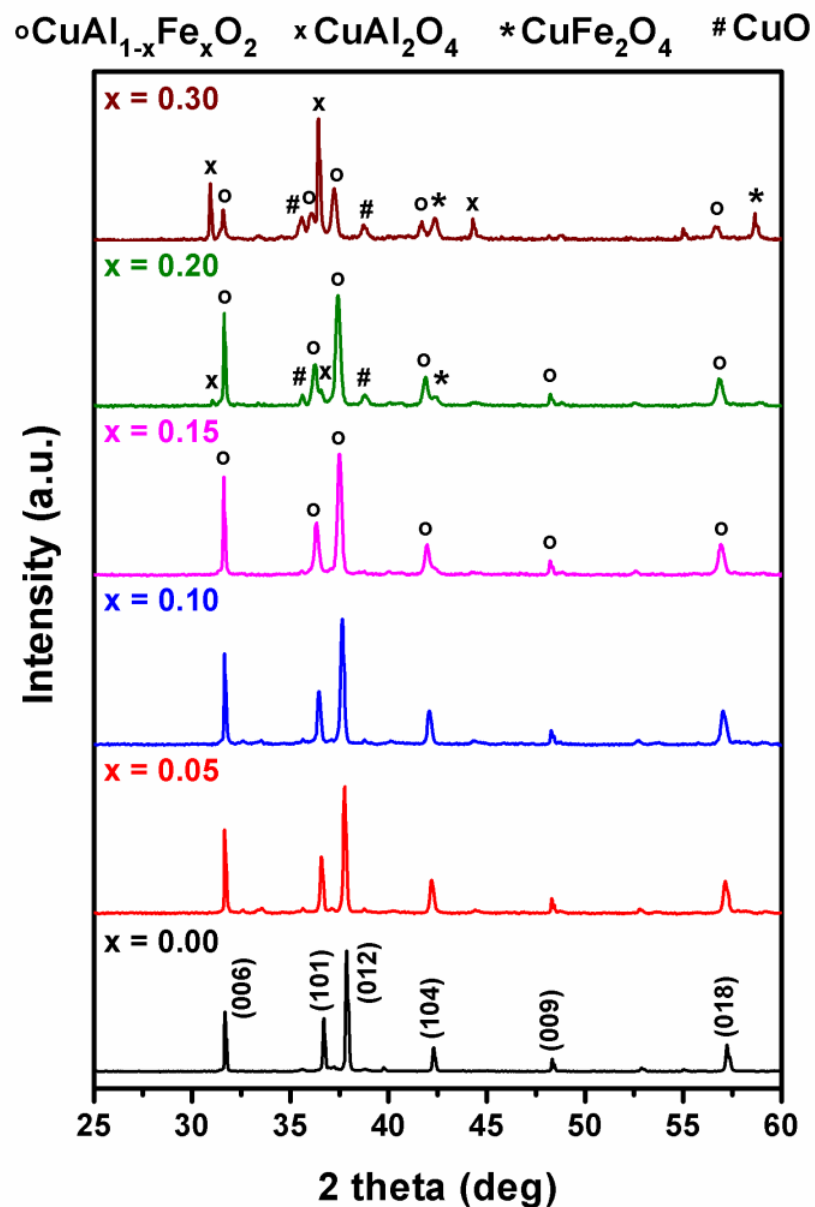
รูปที่ 3.1 แสดงรูปแบบของตัวอย่างสำหรับนำไปวัดและวิเคราะห์ด้วยเทคนิคที่ต่างกัน

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

ในวิทยานิพนธ์นี้ ได้ทำการศึกษาการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ CuAlO_2 โดยการเติมเหล็ก (Fe) และกราฟีน (Graphene) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-solid reaction) ที่อุณหภูมิ 1373 เคลวิน ในบรรยากาศปกติ และทำให้เย็นตัวลงสู่อุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็ว

4.1 ศึกษาผลึกในเชิงลึกของสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe) [44-45]



รูปที่ 4.1 แสดงพีคการเลี้ยวเบนของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่า เมื่อมีค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe น้อยกว่า 0.2 ($x < 0.2$) จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฟสเดียวของเดลตาฟอสไซด์ (delafossite) ของสารประกอบ CuAlO_2 (No. 35-1401) แต่เมื่อมีค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe ตั้งแต่ 0.2 ขึ้นไป ($x \geq 0.2$) จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบผสมระหว่างเดลตาฟอสไซด์ของสารประกอบ CuAlO_2 , โมโนคลินิก (monoclinic) ของสารประกอบ CuO (No. 45-0937) และสปินเนล (spinel) ของสารประกอบ CuAl_2O_4 (No. 45-0937) ซึ่งแสดงถึงขีดจำกัดของการเติม Fe ลงบนตำแหน่งของอะตอมอลูมิเนียม (Al) ในโครงสร้างผลึกของ CuAlO_2 แสดงดังรูป 4.1

จากรูปที่ 4.1 สามารถคำนวณหาค่าคงที่โครงผลึก (lattice constants) ของตัวอย่าง โดยอาศัยความสัมพันธ์ของโครงผลึกแบบเฮกซะโกนัล (hexagonal) ดังสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad 4.1$$

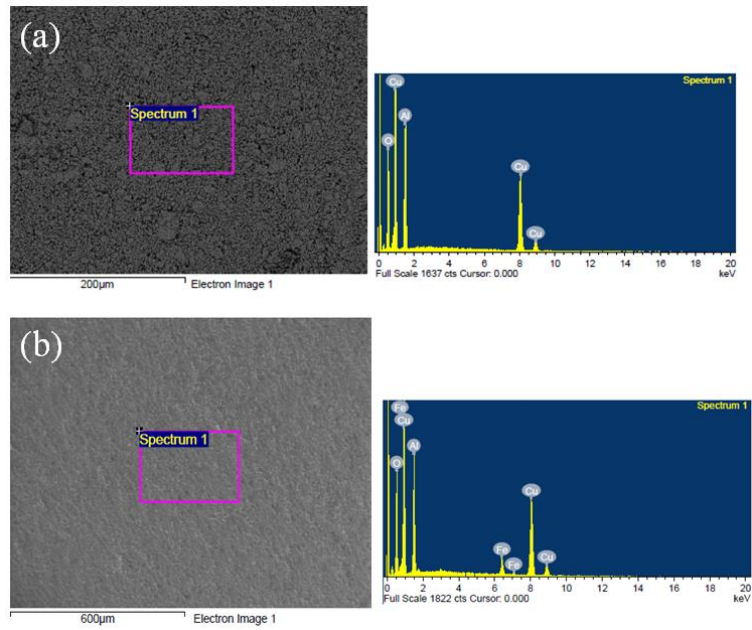
เมื่อ a และ c คือ ค่าคงที่โครงผลึก
 h, k และ l คือ ดัชนีมิลเลอร์

จากการคำนวณค่าคงที่โครงผลึกโดยอาศัยสมการที่ 4.1 พบว่าเมื่อค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe เพิ่มมากขึ้น จะทำให้ค่าคงที่โครงผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดอะตอมของ Fe มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอะตอมของ Al แสดงดังตาราง 4.1

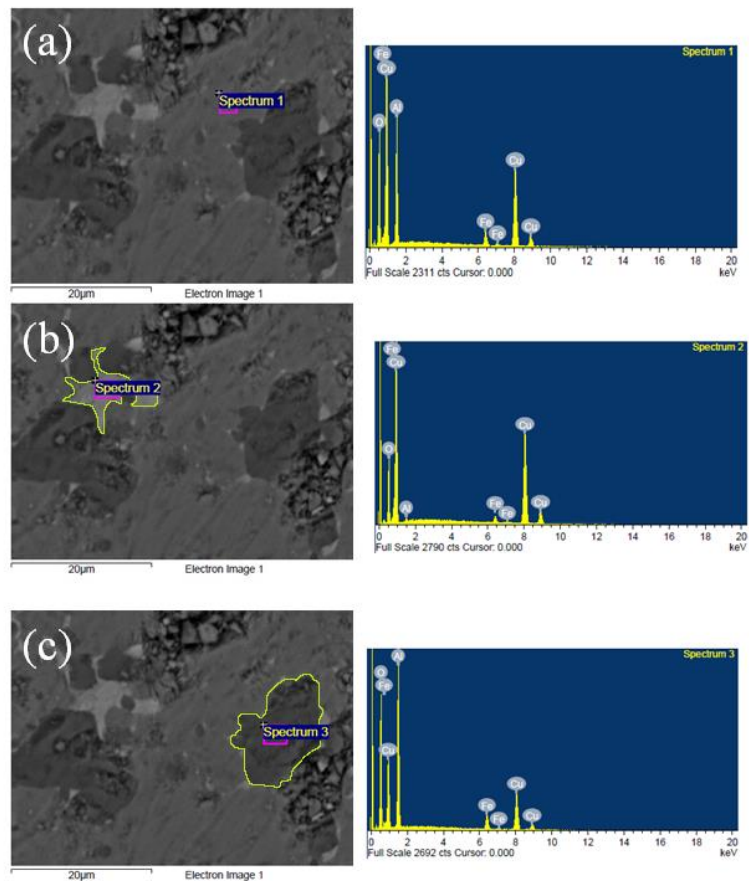
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่โครงผลึกของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

สัดส่วนโมล (x)	ค่าคงที่โครงผลึก (อังสตรอม)	
	"a"	"c"
0.00	2.8551	16.9337
0.05	2.8641	16.9386
0.10	2.8733	16.9389
0.15	2.8835	16.9556

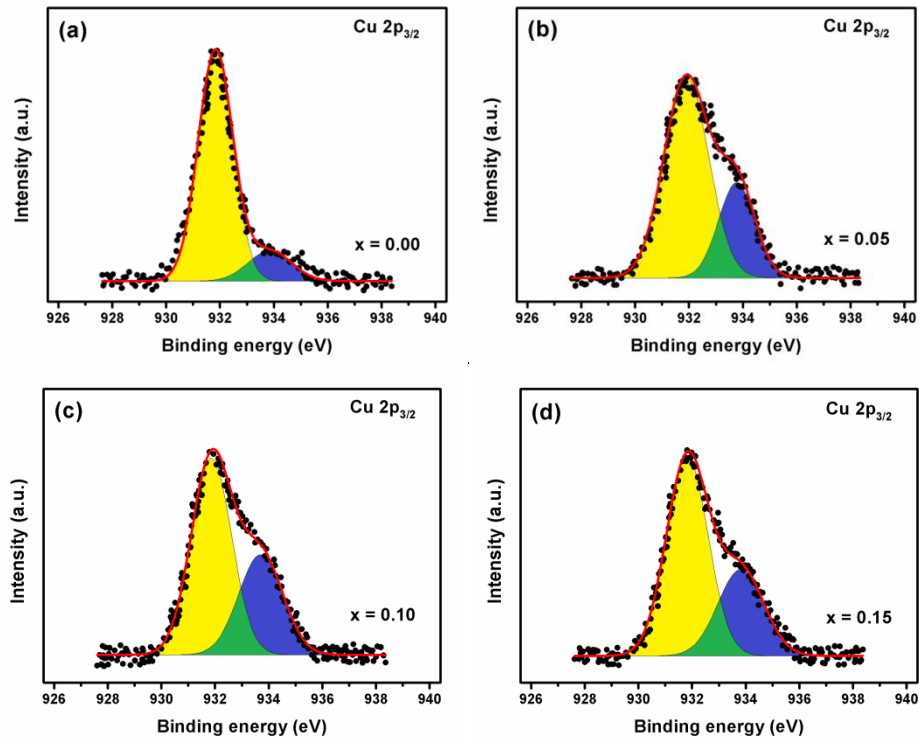
จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในโหมด BEI (back scattered electron image) และการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDXS) ของเม็ด CuAlO_2 และ $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ (รูปที่ 4.2) แสดงเฟสเดียวของสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ แต่จากภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDXS ของเม็ด $\text{CuAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ พบว่าเกิดเฟสผสมระหว่างสารประกอบเดลตาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (รูปที่ 4.3a), สารประกอบ CuO (รูปที่ 4.3b) และสารประกอบ CuAl_2O_4 (รูปที่ 4.3c) ซึ่งจากภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDXS สอดคล้องกับผลการศึกษาดังกล่าวด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



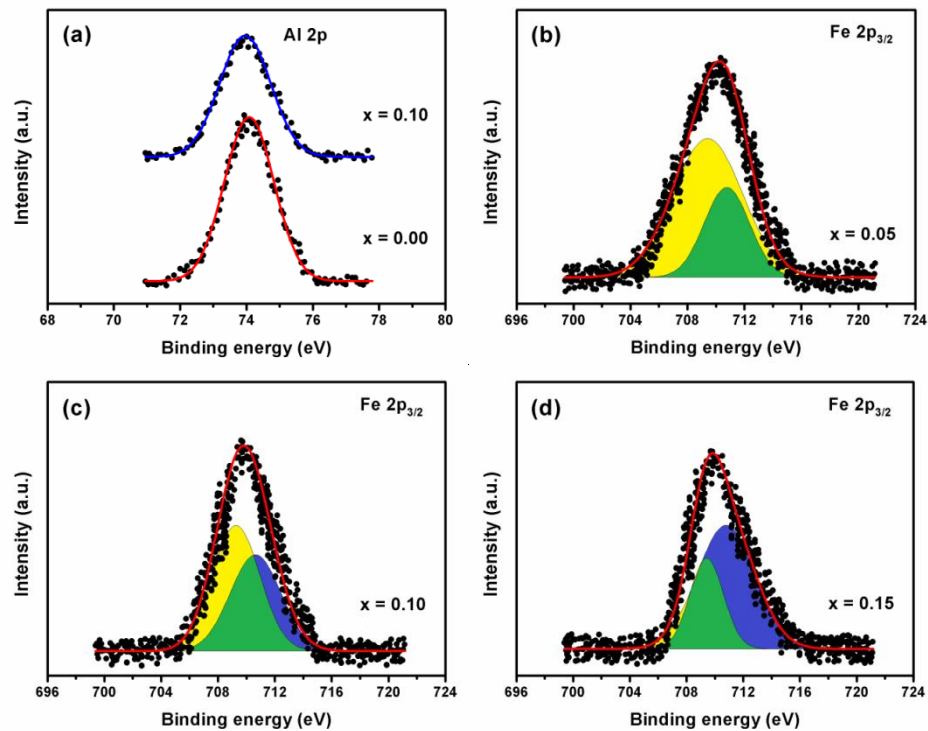
รูปที่ 4.2 แสดงภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDXS ของเม็ด (a) CuAlO_2 และ (b) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง



รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDXS ของเม็ด $\text{CuAl}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_2$ ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง: (a) CuAlO_2 , (b) CuO และ (c) CuAl_2O_4



รูปที่ 4.4 แสดงสเปกตรัม XPS ของ Cu $2p_{3/2}$ ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

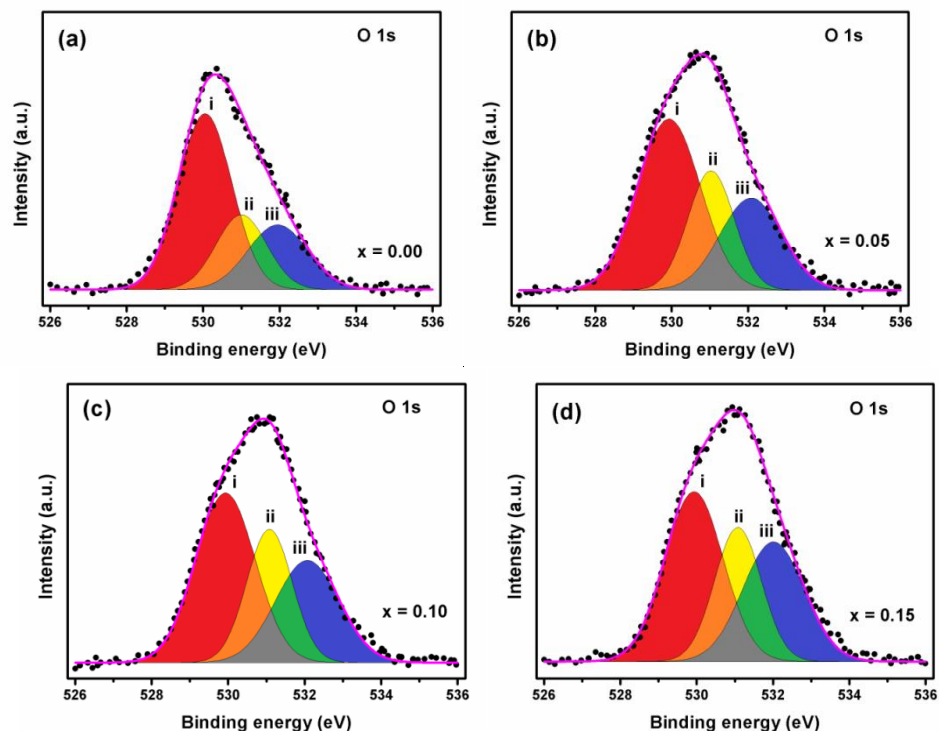


รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัม XPS ของ (a) Al 2p ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00$ และ 0.10) และ (b-d) Fe $2p_{3/2}$ ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) จะอาศัยรูปแบบเกาส์เซียนฟังก์ชัน (Gaussian function) เนื่องจากได้ผลใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากการวัด จากการวิเคราะห์ พบว่า สเปกตรัม XPS แสดงพีคของ Cu^{1+} (สีเหลือง) และ Cu^{2+} (สีน้ำเงิน) อยู่ที่ประมาณ 931.7–932.6 eV และ 933.5–934.5 eV ตามลำดับ โดยอัตราส่วนระหว่าง Cu^{2+} และ Cu^{1+} ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe มีค่าเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.4 และตารางที่ 4.2

จากสเปกตรัม XPS ของ Al 2p ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00$ และ 0.10) แสดงถึงพีคของ Al^{3+} อยู่ที่ประมาณ 76 eV แสดงดังรูปที่ 4.5a และจากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ Fe $2p_{3/2}$ ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.15$) ด้วยรูปแบบเกาส์เซียนฟังก์ชัน (รูปที่ 4.5b-d) พบว่า สเปกตรัม XPS แสดงพีคของ Fe^{2+} (สีเหลือง) และ Fe^{3+} (สีน้ำเงิน) อยู่ที่ประมาณ 709.4 และ 710.6 eV ตามลำดับ อัตราส่วนระหว่าง Fe^{2+} และ Fe^{3+} ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) แสดงดังตารางที่ 4.2

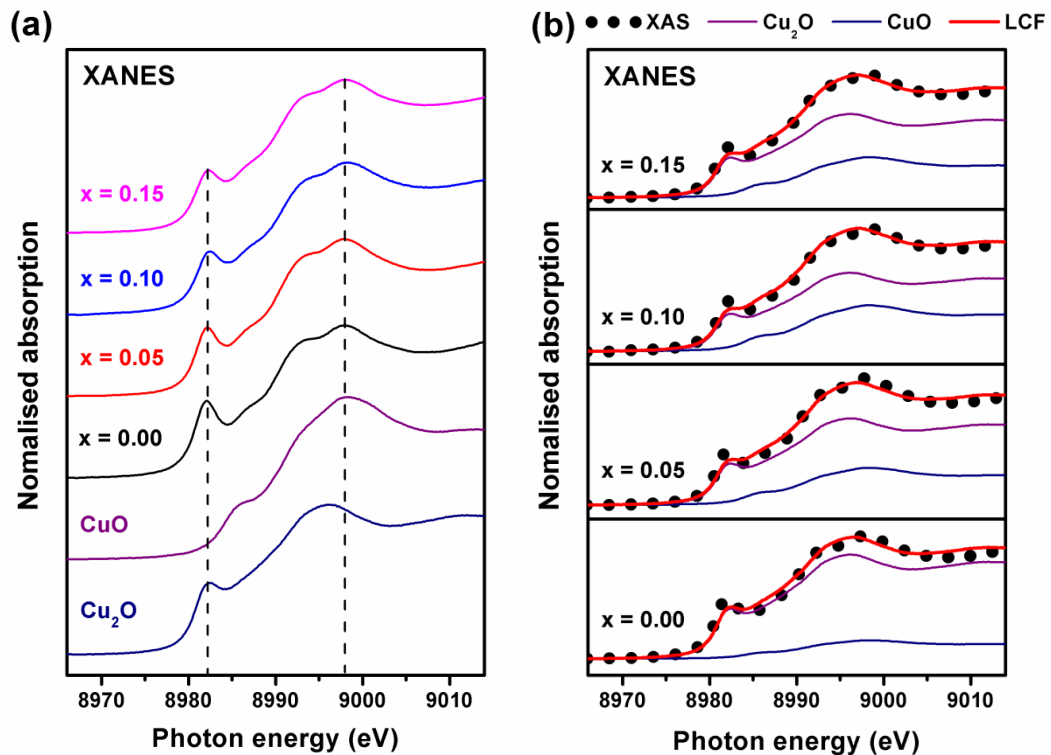
จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ด้วยรูปแบบเกาส์เซียนฟังก์ชัน พบว่า สเปกตรัม XPS แสดงพีคของออกซิเจนในแลตทิซ (lattice oxygen, i), ออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้าง (interstitial oxygen, ii) และออกซิเจนบริเวณผิวหน้า (surface adsorbed oxygen, iii) อยู่ที่ประมาณ 530.0, 531.0 และ 532.0 eV ตามลำดับ พื้นที่ของพีคของออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้าง (ii) และพีคของออกซิเจนบริเวณผิวหน้า (iii) เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับพื้นที่ของพีคของออกซิเจนในแลตทิซ (i) ตามค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe ที่เพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.6 และตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.6 แสดงสเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าจากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ด้วยรูปแบบเกาส์เซียนฟังก์ชัน และวิเคราะห์สเปกตรัม XAS ด้วยผลรวมเชิงเส้นของฟังก์ชันของผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Composition (x)	XPS				XAS $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$
	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	Peak area (%)		
			Interstitial oxygen	Surface adsorbed oxygen	
0.00	0.164	-	28.5	29.0	0.163
0.05	0.386	2.367	33.7	34.7	0.391
0.10	0.554	1.229	37.4	39.1	0.541
0.15	0.456	0.427	38.7	42.6	0.445

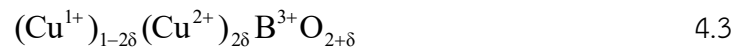
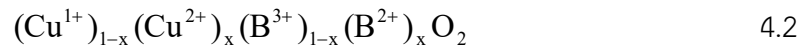


รูปที่ 4.7 แสดงสเปกตรัม XAS ของ Cu K-Edge ของผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง: (a) ข้อมูล XAS และ (b) การวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค LCF

จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XAS ของ Cu K-Edge ของผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) พบว่า มีพีคที่ตรงกับผลึกของ Cu_2O (99.99%, SigmaAldrich) และ CuO (99.99%, SigmaAldrich) อยู่ที่ประมาณ 8982 และ 8998 eV ตามลำดับ โดยที่ Cu_2O เป็นตัวแทน Cu^{1+} และ CuO เป็นตัวแทนของ Cu^{2+} แสดงดังรูปที่ 4.7a ดังนั้น จากสเปกตรัม XAS แสดงถึงการมีอยู่ของ Cu^{1+} และ Cu^{2+} ในผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ สอดคล้องกับผลของ XPS ในการวิเคราะห์หาสัดส่วนของ

Cu^{1+} และ Cu^{2+} ในผงผลึก $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ จากสเปกตรัม XAS สามารถทำได้โดยการใช้ผลรวมเชิงเส้น (linear combination fitting) แสดงดังรูปที่ 4.7b โดยที่อัตราส่วนของ Cu^{2+} และ Cu^{1+} เพิ่มขึ้นเมื่อค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe ที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราส่วนที่คำนวณได้จากเทคนิค XAS มีค่าใกล้เคียงกับที่ได้จากเทคนิค XPS แสดงดังตารางที่ 4.2

จากศึกษาพบว่า อัตราส่วนของ Cu^{2+} และ Cu^{1+} ของสารประกอบเดลตาฟอสไฟต์ฐานทองแดง (Cu-based delafossite) จะขึ้นอยู่กับปริมาณไอออน 2+ ของโลหะ (divalent metal ions) ตรงตำแหน่งของโลหะ 3+ และปริมาณออกซิเจนส่วนเกิน (excess oxygen) ดังสมการ



เมื่อ B^{3+} คือ ไอออน 3+ ของโลหะ

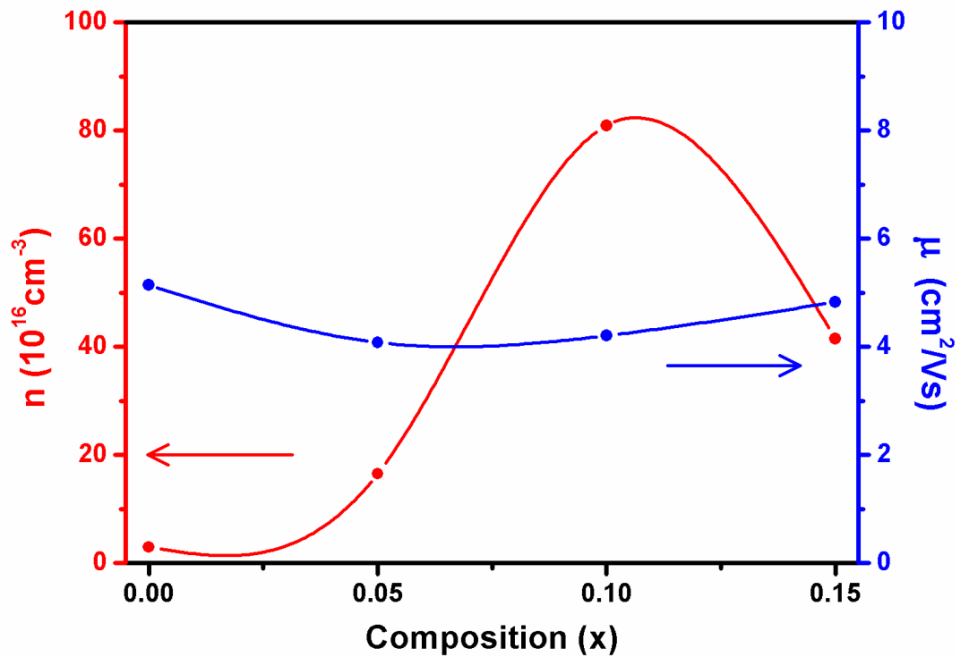
B^{2+} คือ ไอออน 2+ ของโลหะ

δ คือ ออกซิเจนส่วนเกิน

จากสเปกตรัม XPS พบว่า อะตอมของ Fe ที่ถูกเจือตรงตำแหน่งของอะตอมของ Al แสดงพฤติกรรมเป็นทั้งไอออน 2+ และ 3+ (Fe^{2+} และ Fe^{3+}) ผสมกันอยู่ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณของ Cu^{2+} ตามสมการที่ 4.2 และจากการที่เติมอะตอมของ Fe ตรงตำแหน่งอะตอมของ Al ส่งผลให้ค่าคงที่โครงสร้างผลึกเพิ่มขึ้น (ตารางที่ 4.1) ซึ่งสามารถช่วยเพิ่มปริมาณออกซิเจนส่วนเกินที่แทรกอยู่ในโครงสร้าง (δ) ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณของ Cu^{2+} ตามสมการที่ 4.3 ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของ Cu^{2+} และ Cu^{1+} (ยืนยันด้วยเทคนิค XPS และ XAS) ในงานวิจัยนี้เกิดจากทั้งด้วยไอออน 2+ ของโลหะและการเพิ่มขึ้นของปริมาณออกซิเจนส่วนเกิน

ตารางที่ 4.3 แสดงค่า $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ และสมบัติทางไฟฟ้าของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Composition (x)	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$		Electrical properties		
	XPS	XAS	n (10^{16} cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	σ (S/cm)
0.00	0.164	0.163	2.69	5.139	0.024
0.05	0.386	0.391	16.50	4.082	0.108
0.10	0.554	0.541	80.90	4.205	0.544
0.15	0.456	0.445	41.50	4.823	0.320



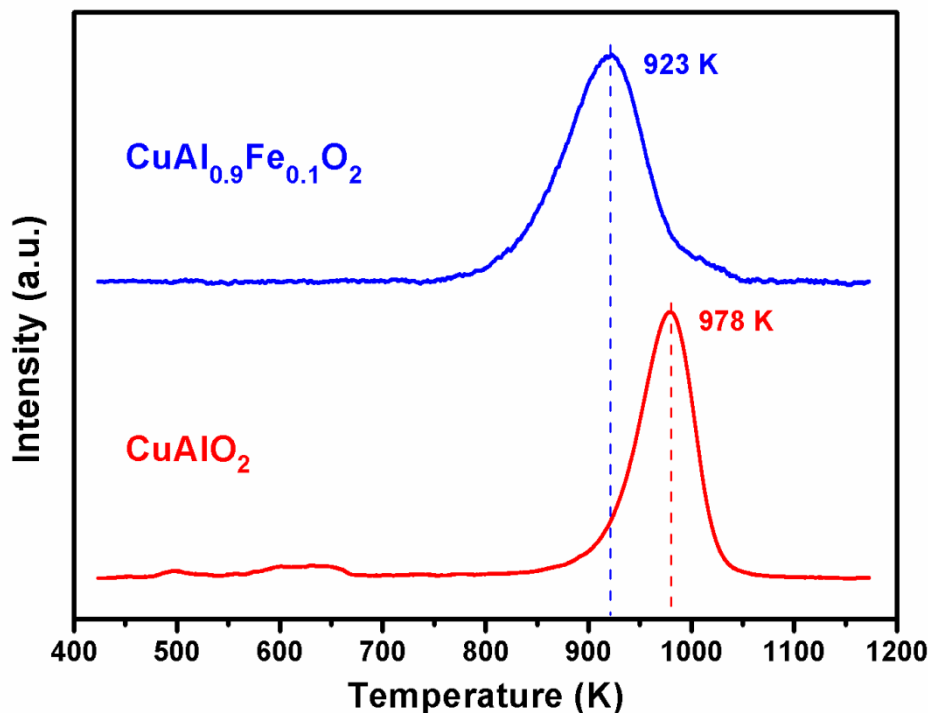
รูปที่ 4.8 แสดงค่าความหนาแน่นของพาหะ (n) และความคล่องตัวของพาหะ (μ) ของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การวัดสมบัติทางไฟฟ้าของ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($0.00 \leq x \leq 0.15$) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แสดงดังรูป 4.8 และตารางที่ 4.3 โดยที่ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของพาหะ (n), ความคล่องตัวของพาหะ (μ) และการนำไฟฟ้า (σ) ดังสมการ

$$\sigma = nq\mu \quad 4.4$$

เมื่อ q คือ ประจุไฟฟ้า (1.602×10^{-19} คูลอมบ์)

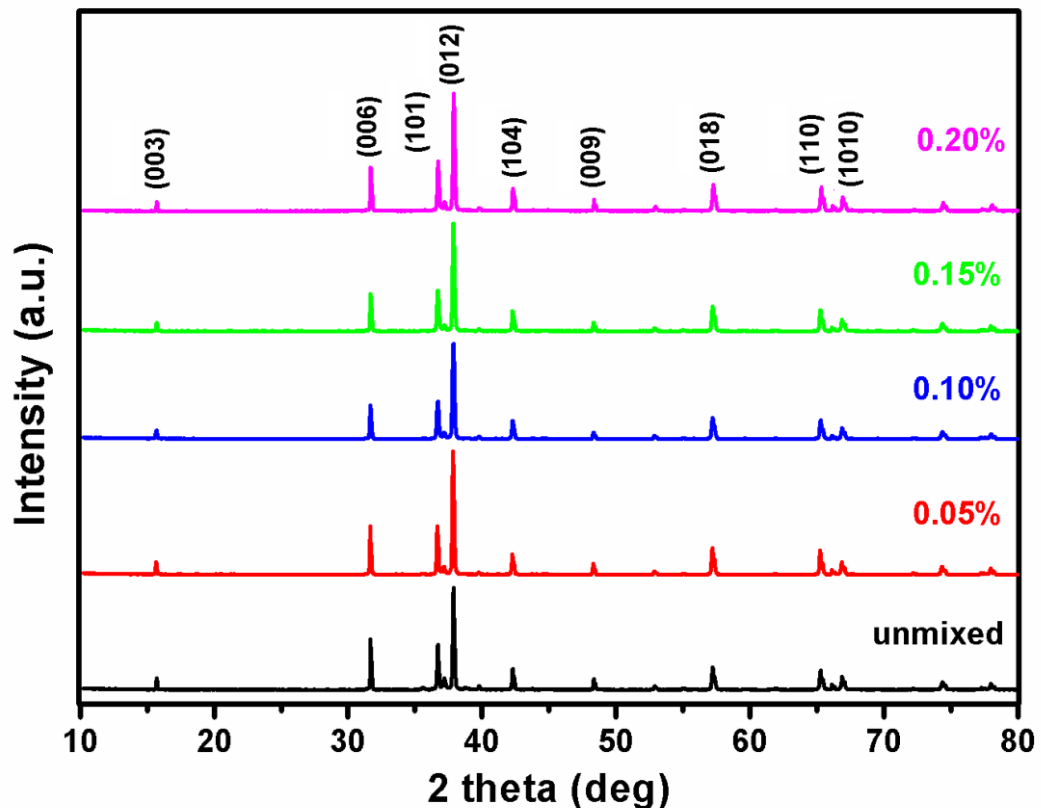
จากผลการวัด พบว่า ความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.1 ($x \leq 0.1$) แต่เมื่อค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe มากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 ($x > 0.1$) ความหนาแน่นของพาหะมีค่าลดลง โดยที่การเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของพาหะมีความเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนของ Cu^{2+} และ Cu^{1+} (ตารางที่ 4.3) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยต่างๆก่อนหน้านี้ ที่ระบุว่าความหนาแน่นของพาหะ (โฮล, hole) ของสารประกอบเตลาฟอสเฟตฐานทองแดงจะขึ้นอยู่กับปริมาณของ Cu^{2+} ในโครงสร้าง กล่าวคือ ปริมาณโฮลจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Cu^{2+} ที่เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าค่าความคล่องตัวของพาหะมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย ซึ่งโดยทั่วไปเมื่อค่าความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ค่าความคล่องตัวของพาหะลดลงเนื่องจากเกิดการชนกันของพาหะมากขึ้น แต่ในกรณีนี้อะตอมของ Fe ที่เติมลงตรงตำแหน่งอะตอมของ Al ส่งผลให้ค่าคงที่โครงผลึกและขนาดของเกรนมีค่าเพิ่มขึ้น (อะตอมของ Fe ใหญ่กว่าอะตอมของ Al) ซึ่งสามารถช่วยลดการชนกันของพาหะในขณะการเคลื่อนที่ ดังนั้นสารประกอบเตลาฟอสเฟต $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ($x = 0.10$) จึงแสดงค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด แสดงดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.9 แสดงโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจนของ CuAlO_2 และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากการศึกษาวิจัยก่อนหน้า¹ และจากผลการวิจัยในวิทยานิพนธ์นี้ พบว่า การเติมด้วย Fe ปริมาณ 10% at. ลงตรงตำแหน่งของ Al ในโครงสร้างของ CuAlO_2 จะเพิ่มการนำไฟฟ้าและประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก แต่จากการทดสอบด้วยเทคนิคโปรแกรมอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันด้วยไฮโดรเจน (H_2 -TPR) พบว่า สารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation reaction) สูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 978 เคลวิน (705 องศาเซลเซียส) และเมื่อเติมด้วย Fe ปริมาณ 10% at. ($\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$) จะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันสูงสุดอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 923 เคลวิน (650 องศาเซลเซียส) แสดงในรูปที่ 4.9 การลดลงของอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมด้วย Fe ปริมาณ 10% at. เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่โครงสร้างผลึกส่งผลให้ออกซิเจนสามารถเข้าแทรกในโครงสร้างได้มากขึ้น (สอดคล้องกับผล XPS) ดังนั้น การเติมด้วย Fe ปริมาณ 10% at. ลงตรงตำแหน่งของ Al ในโครงสร้างของ CuAlO_2 อาจจะช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าและประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริก แต่จะลดอุณหภูมิสูงสุดของการใช้งานลงประมาณ 55 เคลวิน (55 องศาเซลเซียส)

4.2 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมกราฟีน (Graphene) [45]

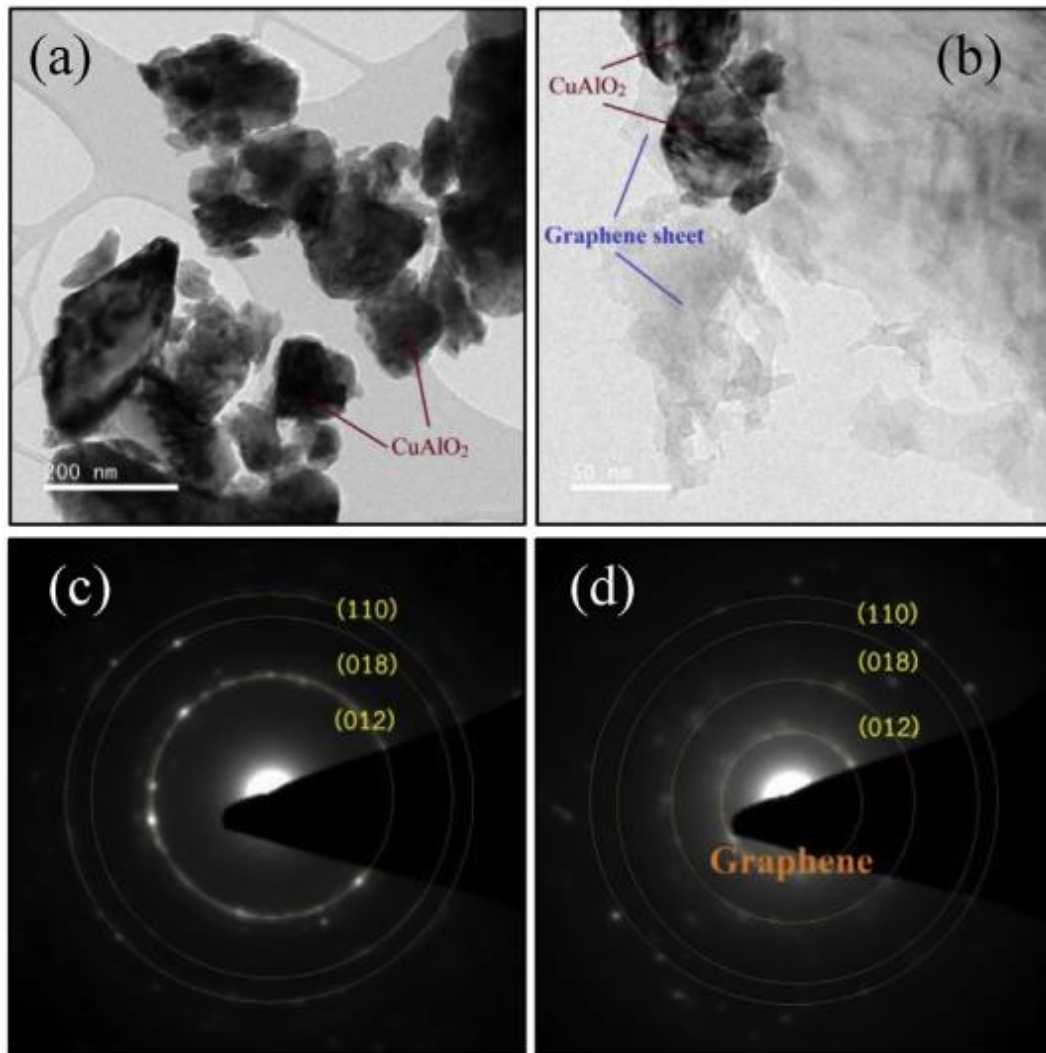


รูปที่ 4.10 แสดงพีคการเลี้ยวเบนของผลึก CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฟสเดียวของเตลาฟอสไซด์ตรงกับข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบ CuAlO_2 (No. 35-1401) และไม่พบการเลื่อนตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบน (รูปที่ 4.10) ซึ่งแสดงถึงกราฟีนที่ถูกเติมไม่ได้ถูกเจือลงในโครงสร้างผลึกของ CuAlO_2 แต่อาจจะอยู่รูปแบบของวัสดุผสม (composite material) จากการคำนวณค่าคงที่โครงผลึกด้วยสมการที่ 4.1 พบว่า อัตราส่วนค่าคงที่โครงผลึก (c/a) ของผลึก CAFO และ CAFO-G มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงอัตราส่วนค่าคงที่โครงผลึก (c/a) ของผลึก CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Sample	CuAlO_2	CuAlO_2 -graphene			
		0.05 wt%.	0.10 wt%.	0.15 wt%.	0.20 wt%.
c/a	5.927	5.928	5.928	5.926	5.928

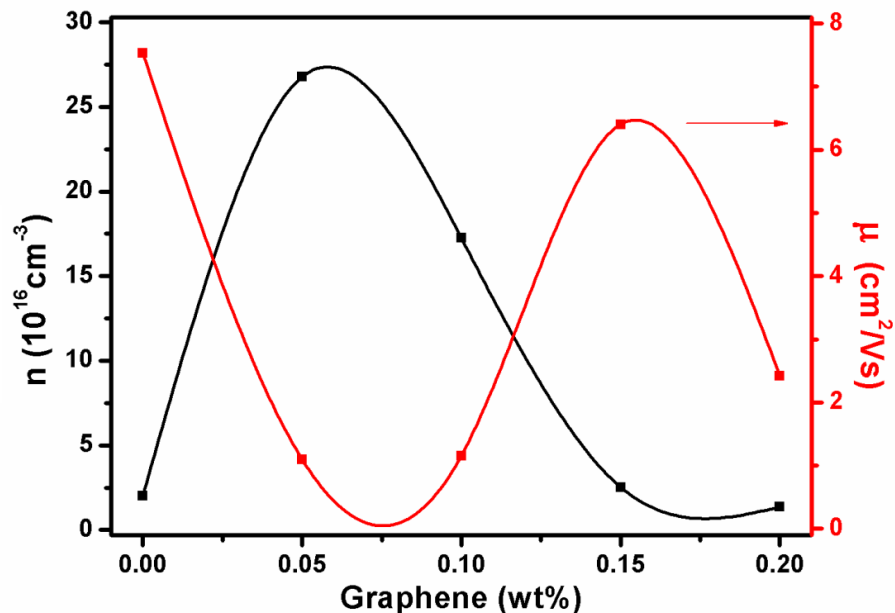


รูปที่ 4.11 แสดงภาพถ่าย TEM ของ (a) CuAlO_2 และ (b) CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.20% wt., และรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (c) CuAlO_2 และ (d) CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.20% wt.

จากภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งเป็นเปรียบเทียบระหว่าง CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.20% wt. ในรูปที่ 4.11(a) และ 4.11(b) ตามลำดับ ช่วยยืนยันรูปแบบของวัสดุผสมระหว่าง CuAlO_2 และกราฟีนซึ่งสอดคล้องกับผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และจากการเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนโดยการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) พบว่า ตัวอย่าง CuAlO_2 แสดงระยะห่างระหว่างระนาบที่ตรงกับระนาบ (012), (018) และ (110) สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานของ CuAlO_2 (No. 35-1401) แสดงดังรูปที่ 4.11c แต่สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่าง CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.20% wt. ในรูปที่ 4.11d แสดงถึงระยะห่างระหว่างระนาบประมาณ 0.42 nm ปรากฏเพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของกราฟีนออกไซด์ (graphene oxide)

จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่า ความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. แต่เมื่อเติมด้วยกราฟีนมากกว่า 0.05% wt. ความหนาแน่นของพาหะมีค่าลดลง แสดงดังรูปที่ 4.12 (เส้นสีดำ) และจากการคำนวณโดยอาศัยสมการที่ 4.4 พบว่า ค่าความคล่องตัวของพาหะมี

การเปลี่ยนแปลงไปตามค่าความหนาแน่นของพาหะ กล่าวคือ เมื่อความหนาแน่นของพาหะเพิ่มขึ้นส่งผลให้ความคล่องตัวของพาหะลดลงซึ่งเกิดจากการชนกันของพาหะที่มากขึ้น จะเห็นได้ว่ามีความแตกต่างจากกรณีของการเติมด้วย Fe ซึ่งสามารถเพิ่มค่าความหนาแน่นของพาหะและลดการชนของพาหะเนื่องจากการเพิ่มขนาดของโครงสร้าง แต่ในกรณีของเติมด้วยกราฟีนไม่ได้เกิดการขยายโครงสร้างเนื่องจากการอยู่ในรูปแบบวัสดุผสมของกราฟีน



รูปที่ 4.12 แสดงค่าความหนาแน่นของพาหะ (n) และความคล่องตัวของพาหะ (μ) ของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

สภาพการนำไฟฟ้า (σ) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (α) ที่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิของ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แสดงดังรูปที่ 4.13 การนำไฟฟ้าของทุกตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมีค่าเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ และการนำไฟฟ้าของ CuAlO_2 มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. แต่เมื่อเติมด้วยกราฟีนมากกว่า 0.05% wt. พบว่า ค่าการนำไฟฟ้ามีค่าลดลง ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของค่าความหนาแน่นของพาหะเมื่อเติมด้วยกราฟีน จากรูปที่ 4.13b ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำสุด และเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.20% wt. มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุดซึ่งจะสอดคล้องกับความหนาแน่นของพาหะ (รูปที่ 4.12) ดังสมการ

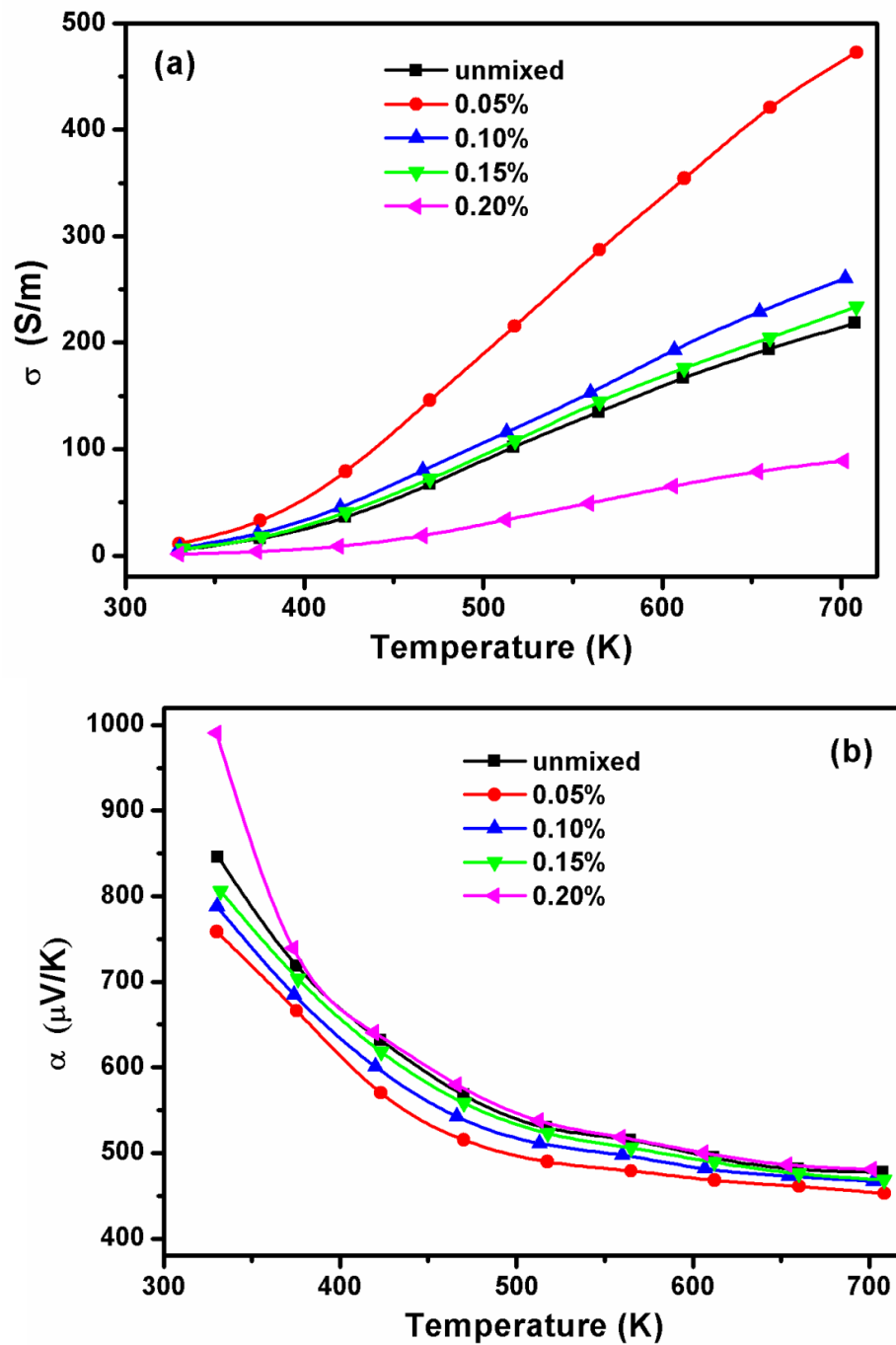
$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3qh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad 4.5$$

เมื่อ α คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค

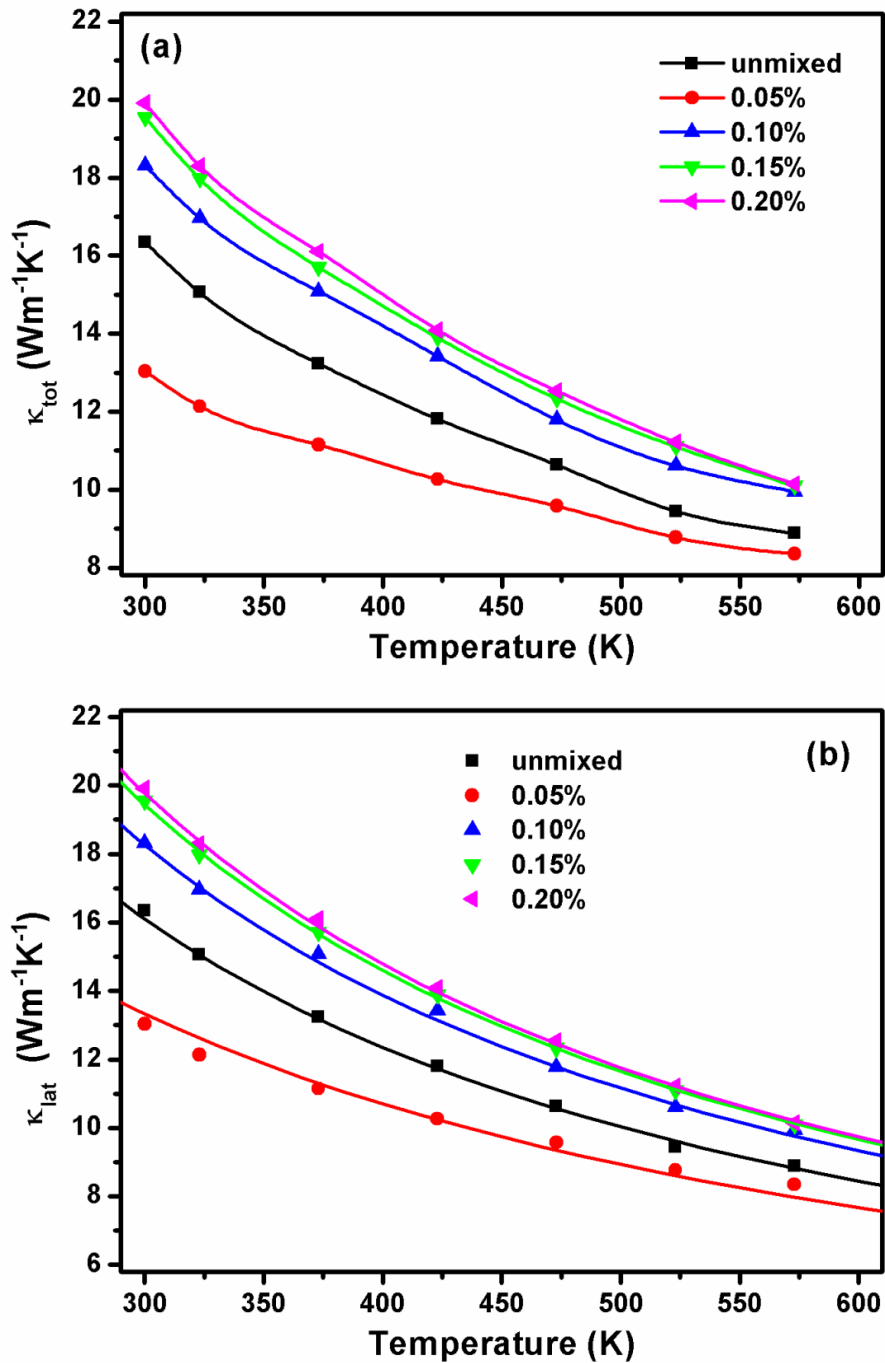
n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

T คือ อุณหภูมิ (เคลวิน)

h คือ ค่าคงตัวของพลังค์ (6.626×10^{-34} จูล-วินาที)



รูปที่ 4.13 แสดงค่า (a) การนำไฟฟ้าและ (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค ของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราไฟท์ (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง



รูปที่ 4.14 แสดงค่า (a) การนำความร้อนรวม และ (b) การนำความร้อนจากแลตทิซ ของ CuAlO₂ และ CuAlO₂ เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปลูกิริยาสถานะของแข็ง

การนำความร้อนรวม (total thermal conductivity, κ_{tot}) มีค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นและการนำความร้อนรวมของ CuAlO₂ มีค่าลดลงเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. แต่จะเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีนมากกว่า 0.05% wt. แสดงดังรูป 4.14a ซึ่งโดยทั่วไปการนำความร้อนรวมของวัสดุเกิดจากผลรวมของการนำความร้อนจากการนำไฟฟ้า (electronic thermal conductivity, κ_{elc}) และการนำความร้อนจากแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat}) ดังสมการ

$$\kappa_{\text{tot}} = \kappa_{\text{ele}} + \kappa_{\text{lat}} \quad 4.6$$

การนำความร้อนจากการนำไฟฟ้า (κ_{ele}) คือ การนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน สามารถคำนวณได้จาก

$$\kappa_{\text{ele}} = L_0 \sigma T \quad 4.7$$

เมื่อ L_0 คือ Lorenz number ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega^2/\text{V}^2$)

และ การนำความร้อนจากแลตทิซ (κ_{lat}) คือ การนำความร้อนเนื่องจากการเคลื่อนที่ของโฟนอน สามารถคำนวณได้จาก

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_C \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad 4.8$$

เมื่อ v คือ ความเร็วเสียง

θ_D คือ อุณหภูมิเดอบาย

y คือ $\hbar\omega/kT$

ω คือ ความถี่ของโฟนอน

τ_C คือ ระยะเวลาของโฟนอนก่อนการกระเจิง

โดยทั่วไปการกระเจิงของโฟนอนในวัสดุมีด้วยกัน 4 รูปแบบ คือ การกระเจิงเนื่องจากขอบของเกรน, การกระเจิงเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก, การกระเจิงเนื่องจากโฟนอน และการกระเจิงเนื่องจากพาหะ ดังสมการ

$$\tau_C^{-1} = \frac{V}{l} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega \quad 4.9$$

เมื่อ l คือ ความหนา (การกระเจิงเนื่องจากขอบของเกรน)

A คือ ค่าสัมประสิทธิ์ที่บอกถึงการกระเจิงเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก

B คือ ค่าสัมประสิทธิ์ที่บอกถึงการกระเจิงเนื่องจากโฟนอน

C คือ ค่าสัมประสิทธิ์ที่บอกถึงการกระเจิงเนื่องจากพาหะ

จากสมการที่ 4.7 พบว่า ค่าการนำความร้อนจากการนำไฟฟ้าของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วย กราฟีน (0.05-0.20% wt.) มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับการนำความร้อนรวมที่ได้จากการวัด (รูปที่ 4.14a) เนื่องจาก ค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำของตัวอย่าง ดังนั้น ค่าการนำความร้อนส่วนใหญ่ของตัวอย่าง

มาจากการนำความร้อนจากแลตทิซ (การเคลื่อนที่ของโฟนอน) โดยที่สามารถคำนวณค่าการนำความร้อนจากแลตทิซได้จากสมการที่ 4.6 ($\kappa_{\text{lat}} = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_{\text{elec}}$) แสดงดังรูปที่ 4.14b (กราฟแบบจุด)

จากการหาเส้นโค้งที่เหมาะสมของค่าการนำความร้อนจากแลตทิซโดยอาศัยสมการที่ 4.8 และ 4.9 พบว่า การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก (พารามิเตอร์ A) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. แต่จะลดลงเมื่อเติมด้วยกราฟีนมากกว่า 0.05% wt. ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าการเติมกราฟีนในปริมาณเล็กน้อยจะช่วยสร้างข้อบกพร่องของโครงผลึกแต่เมื่อเติมกราฟีนในปริมาณมากจะลดข้อบกพร่องของโครงผลึก สำหรับการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากโฟนอน (พารามิเตอร์ B) มีค่าค่อนข้างที่จะไม่เปลี่ยนแปลงซึ่งอาจจะมาสาเหตุของการที่จำนวนของโฟนอนไม่มีเปลี่ยนแปลงเมื่อเติมกราฟีน เนื่องจากไม่มีการเปลี่ยนแปลงความยาวของพันธะของแต่ละอะตอมใน CuAlO_2 (ค่าคงที่โครงผลึกไม่มีการเปลี่ยนแปลง) สุดท้ายในส่วนของการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากพาหะ (พารามิเตอร์ C) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. แต่จะลดลงเมื่อเติมด้วยกราฟีนมากกว่า 0.05% wt. ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นของพาหะ (รูปที่ 4.12) ดังนั้น กราฟีนสามารถเปลี่ยนแปลงค่าการนำความร้อนจากแลตทิซของ CuAlO_2 เนื่องจากการกระเจิงของโฟนอนด้วยข้อบกพร่องของโครงผลึกและพาหะ แสดงดังตารางที่ 4.5

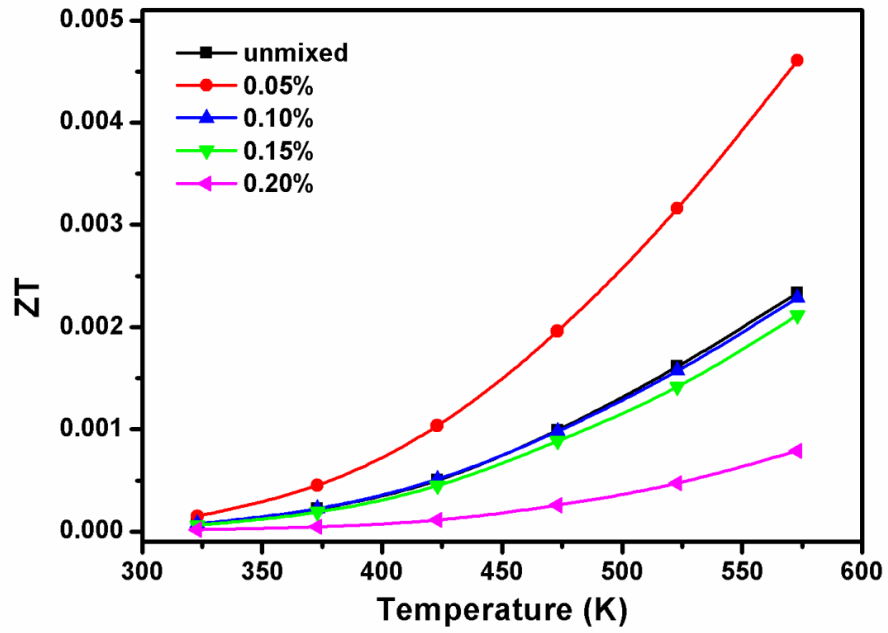
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าพารามิเตอร์จากการหาเส้นโค้งที่เหมาะสมของการนำความร้อนจากแลตทิซ (κ_{lat}) ของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Sample	CuAlO_2	CuAlO_2 -graphene			
		0.05 wt%.	0.10 wt%.	0.15 wt%.	0.20 wt%.
A (10^{-43})	2.72	3.79	1.92	1.53	1.42
B (10^{-18})	2.31	2.21	2.24	2.27	2.29
C (10^{-4})	2.78	8.98	3.08	2.84	2.71

สำหรับประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถแสดงได้จากค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริท (ZT) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ

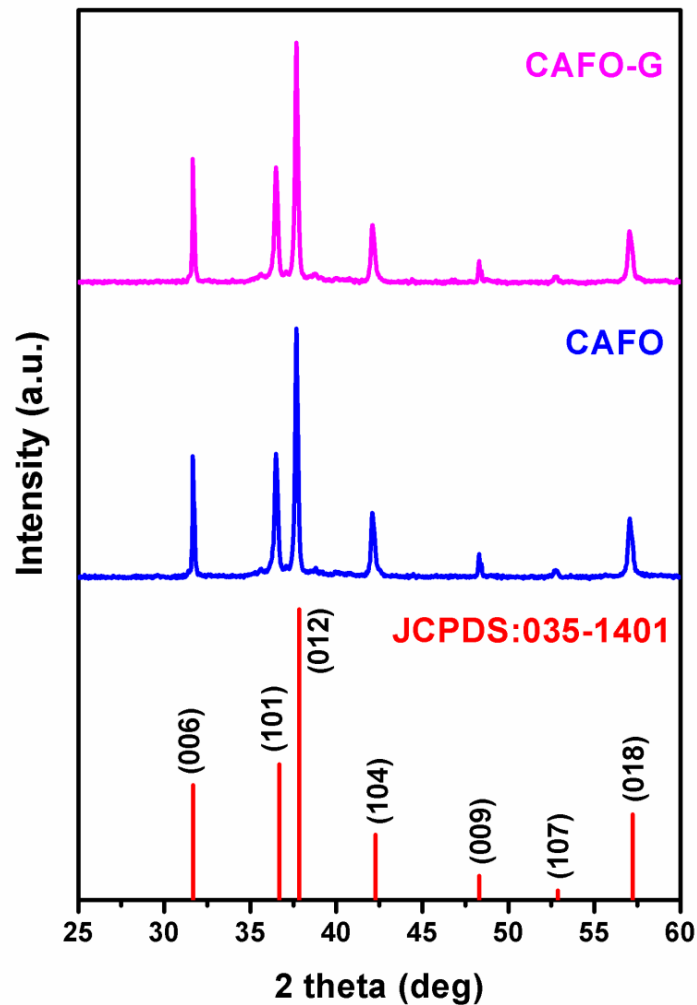
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa_{\text{tot}}} T \quad 4.9$$

จากการคำนวณ พบว่า ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริทของ CuAlO_2 เพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. แต่จะลดลงเมื่อเติมด้วยกราฟีนมากกว่า 0.05% wt. แสดงดังรูปที่ 4.15 โดยที่การเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. สามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของ CuAlO_2 ได้ประมาณเกือบเท่าตัวที่อุณหภูมิประมาณ 573 เคลวิน เนื่องจาก กราฟีนสามารถช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าและลดการนำความร้อนของ CuAlO_2 ซึ่งเป็นปัจจัยหลักสำหรับการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 4.15 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของ CuAlO_2 และ CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิบัติการสถานะของแข็ง

4.3 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเดลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe) และกราฟีน (Graphene) [46]

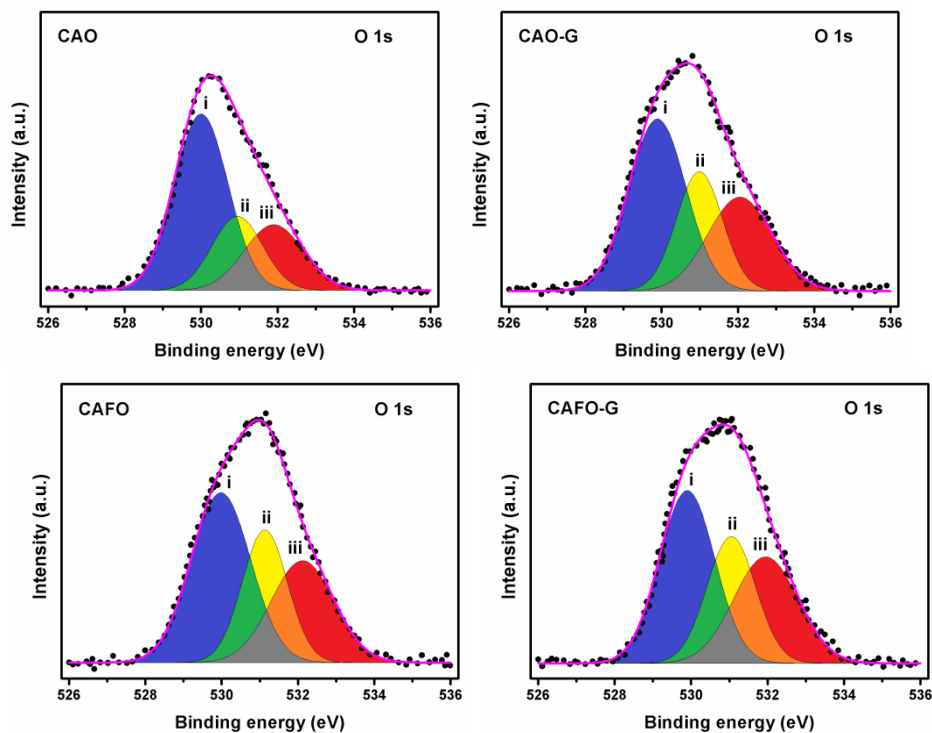


รูปที่ 4.16 แสดงพีคการเลี้ยวเบนของผงผลึก $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง พบว่า มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฟสเดียวของเดลาฟอสไซด์ และพีคของการเลี้ยวเบนเลื่อนตำแหน่งไปยังมุมของการเลี้ยวเบน (2theta) ที่น้อยลงเมื่อเทียบข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบ CuAlO_2 (No. 35-1401) เนื่องจากอิทธิพลของการเติมด้วย Fe แต่เมื่อเติมกราฟีนลงใน $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ พบว่า ไม่มี การเลื่อนตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบน (รูป 4.16) ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองก่อนหน้านี้ที่แสดงถึง กราฟีนไม่ได้ถูกเติมลงในโครงสร้างผลึกของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ จากการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึกด้วย สมการที่ 4.1 พบว่า อัตราส่วนค่าคงที่โครงสร้างผลึก (c/a) ของผงผลึก CAFO และ CAFO-G มีค่า ใกล้เคียงกัน แสดงดังตารางที่ 46

ตารางที่ 4.6 แสดงอัตราส่วนค่าคงที่โคจรผลึก (c/a) ของผงผลึก CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

Sample	c/a
No. 35-1401	5.929
CAO	5.927
CAO-G	5.928
CAFO	5.895
CAFO-G	5.896



รูปที่ 4.17 แสดงสเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\\text{O}_2$ ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก CAO, CAO-G, CAFO และ CAFO-G ด้วยรูปแบบแก๊สเซียนฟังก์ชัน พบว่า สเปกตรัม XPS แสดงพีคของออกซิเจนในแลตทิซ (lattice oxygen, i), ออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้าง (interstitial oxygen, ii) และออกซิเจนบริเวณผิวหน้า (surface adsorbed oxygen, iii) อยู่ที่ประมาณ 530.0, 531.0 และ 532.0 eV ตามลำดับ พื้นที่ของพีคของออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้าง (ii) และพีคของออกซิเจนบริเวณผิวหน้า (iii) เทียบกับพื้นที่ของพีคของออกซิเจนในแลตทิซ (i) ของ CuAlO_2 (CAO) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO-G) และเติมด้วย Fe (CAFO) แสดงดังรูปที่ 4.17 และตารางที่ 4.7 ดังนั้น การเพิ่มขึ้นของออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้างเป็นสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะ (ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 4.3)

จากที่ได้รายงานในหัวข้อที่ 4.1 และ 4.2 โดยที่กราฟีนอาจจะเพิ่มออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้างให้กับ CuAlO_2 ผ่านทางพันธะระหว่าง Cu, O และ C (Cu-O-C) กล่าวคือ CuAlO_2 จะถูกยึดติดกับกราฟีนผ่านทางพันธะ Cu-O-C และสำหรับการเพิ่มขึ้นของออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้างเมื่อเติม Fe สามารถอธิบายได้ตามหัวข้อที่ 4.1 ดังนั้น เมื่ออาศัยทั้งอิทธิพลจากการเติมทั้ง Fe และกราฟีนลงใน CuAlO_2 (CAFO-G) จึงทำให้มีออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้างมากกว่าการเติมด้วย Fe หรือการเติมกราฟีนเพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่ง

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าจากการวิเคราะห์สเปกตรัม XPS ของ O 1s ของผงผลึก CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิบัติวิธานของแข็ง

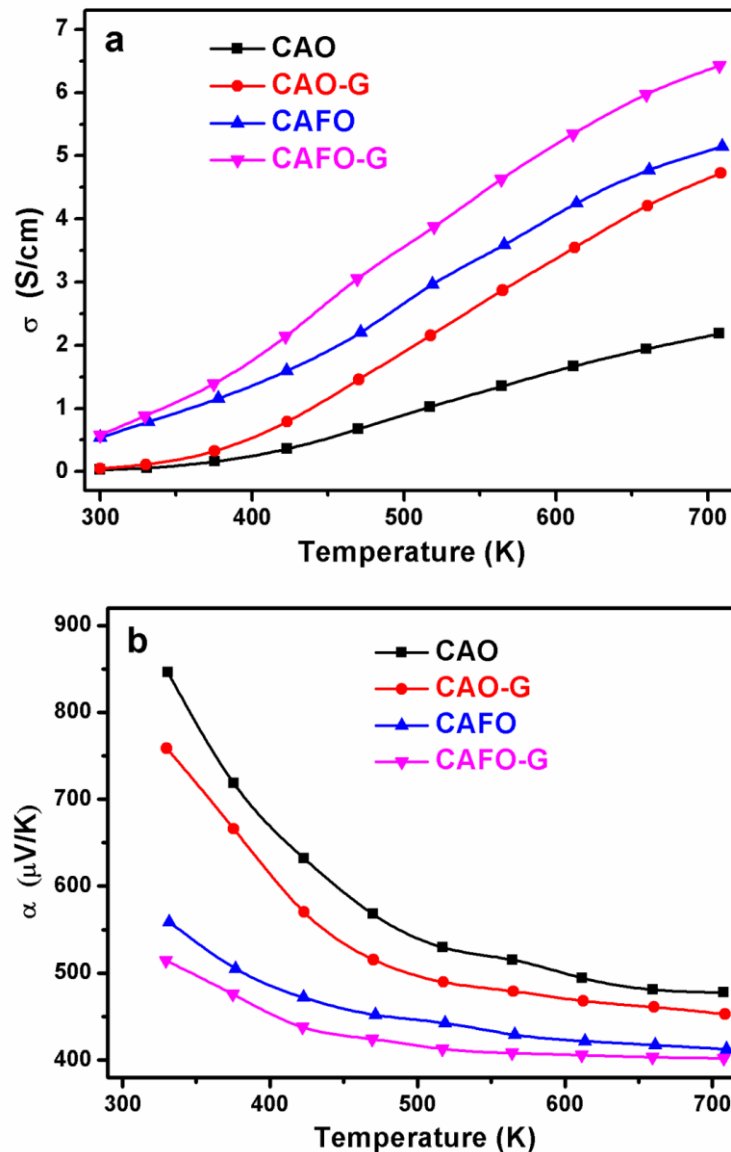
Sample	Peak area (%)	
	Interstitial oxygen	Surface adsorbed oxygen
CAO	28.3	28.9
CAO-G	35.9	38.0
CAFO	37.3	38.7
CAFO-G	39.3	41.8

ตารางที่ 4.8 แสดงสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิบัติวิธานของแข็ง

Sample	n (10^{16} cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	σ (S/cm)
CAO	2.080	7.512	0.025
CAO-G	26.767	1.103	0.047
CAFO	80.879	4.149	0.537
CAFO-G	90.831	3.970	0.577

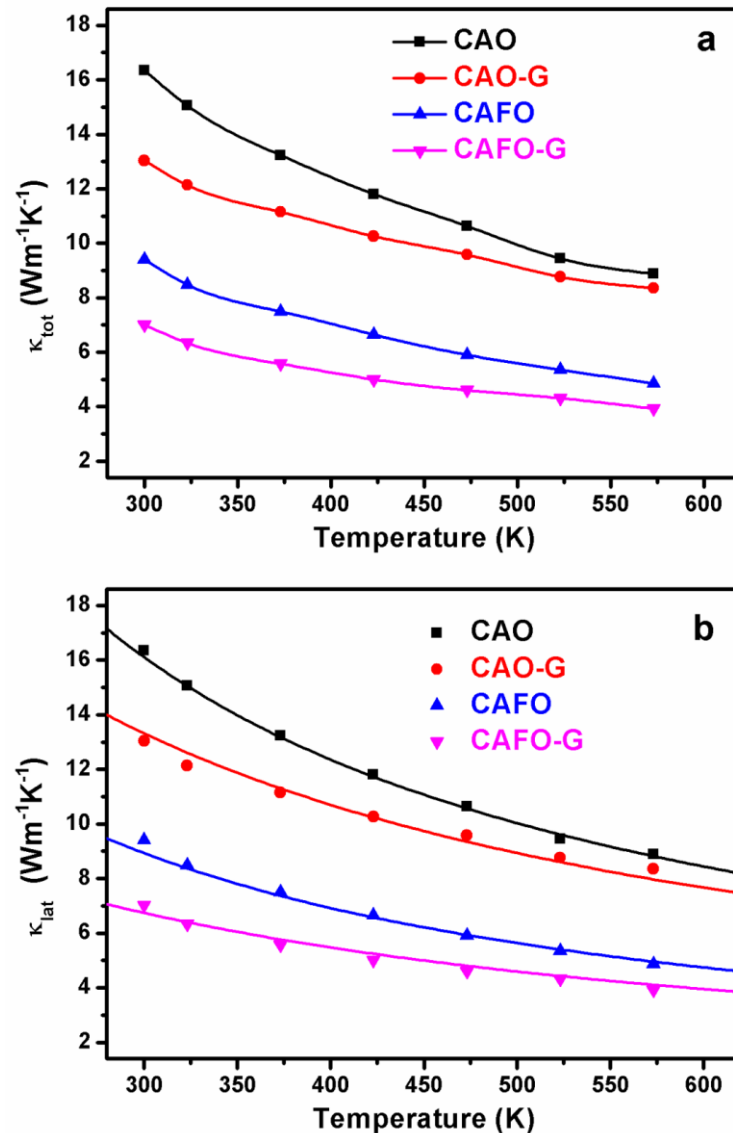
จากการวัดสมบัติทางไฟฟ้าของ CuAlO_2 ที่เติมด้วยกราฟีน (CAO-G) พบว่า ความหนาแน่นของพาหะ (n) มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้าง ซึ่งสามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้ตามหัวข้อที่ 4.1 (สมการที่ 4.3) และเมื่อเติมด้วย Fe (CAFO) พบว่า ความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับหัวข้อที่ 4.1 ดังนั้น เมื่ออาศัยทั้งอิทธิพลจากการเติมด้วย Fe และการเติมกราฟีนลงใน CuAlO_2 (CAFO-G) จึงทำค่าความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้นมากที่สุด แสดงดังตารางที่ 4.8 โดยทั่วไปการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะจะส่งผลให้ความคล่องตัวของพาหะ (μ) มีค่าลดลงเนื่องจากการชนกันของพาหะที่มากขึ้น แต่ในกรณีของการเติมด้วย Fe ซึ่งมีค่าความคล่องตัวของพาหะมากกว่ากรณีของการเติมด้วยกราฟีน ทั้งที่การเติมด้วย Fe ซึ่งมีค่าความหนาแน่นของพาหะมากกว่ากรณีของการเติมด้วยกราฟีน เนื่องจากการเติมด้วยเหล็กสามารถช่วยลดการชนกันของพาหะ (ตามหัวข้อที่ 4.1) แต่การเติมด้วยกราฟีนไม่สามารถลดการชนกันของพาหะเพราะกราฟีนได้ไม่ขยายโครงสร้าง ดังนั้น เมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีนลงใน CuAlO_2 (CAFO-G)

จึงมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะจากอิทธิพลของ Fe และกราฟีน, และการเพิ่มขึ้นของความคล่องตัวของพาหะจากอิทธิพลของ Fe



รูปที่ 4.18 แสดงค่า (a) การนำไฟฟ้าและ (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค ของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การนำไฟฟ้า (σ) ของทุกตัวอย่างมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิมีค่าเพิ่มขึ้นสอดคล้องกับคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ การนำไฟฟ้าของ CuAlO_2 (CAO) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO-G) และเมื่อเติมด้วย Fe (CAFO) แต่จากการเติมทั้ง Fe และกราฟีน (CAFO-G) จะได้ค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด แสดงดังรูปที่ 4.18a แต่สัมประสิทธิ์ซีเบค (α) มีค่าลดลงในทุกกรณีไม่ว่าจะเติมด้วย Fe หรือเติมด้วยกราฟีน หรือแม้แต่ในกรณีของการเติมทั้ง Fe และกราฟีน เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะ แสดงดังรูปที่ 4.18b



รูปที่ 4.19 แสดงค่า (a) การนำความร้อนรวม และ (b) การนำความร้อนจากแลตทิซ ของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปลูกิริยาสถานะของแข็ง

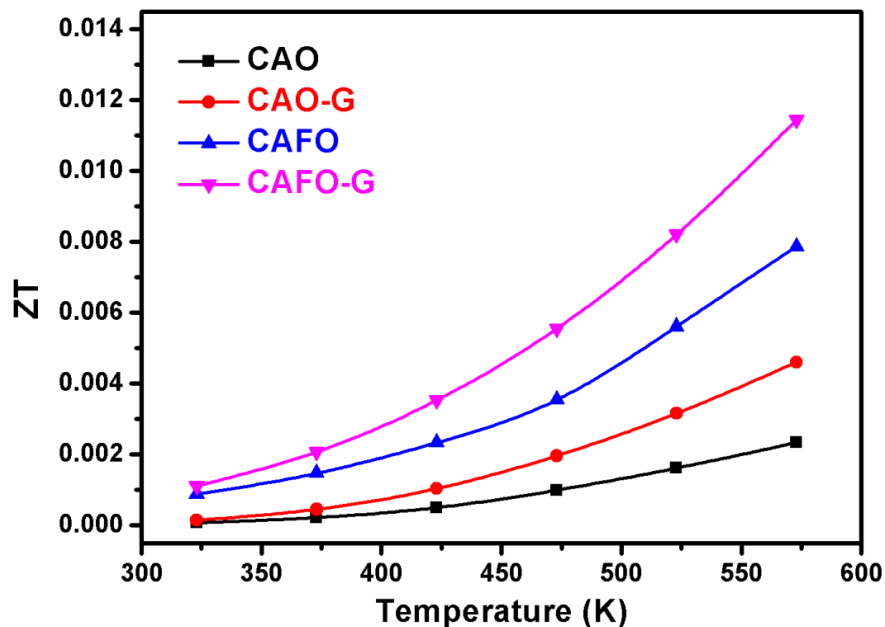
การนำความร้อนรวม (total thermal conductivity, κ_{tot}) ของ CuAlO_2 (CAO) มีค่าลดลงเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO-G) และเมื่อเติมด้วย Fe (CAFO) แต่จะลดลงมากที่สุดเมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีน (CAFO-G) แสดงดังรูปที่ 4.19a จากการคำนวณหาค่าการนำความร้อนจากการนำไฟฟ้า (electronic thermal conductivity, κ_{el}) พบว่า มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับค่าการนำความร้อนรวม ดังนั้น การเปลี่ยนแปลงของค่าการนำความร้อนรวมจึงเป็นผลมาจากการนำความร้อนจากแลตทิซ (lattice thermal conductivity, κ_{lat})

จากการหาเส้นโค้งที่เหมาะสมของค่าการนำความร้อนจากแลตทิซ (รูปที่ 4.19b) พบว่า การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากข้อบกพร่องของโครงผลึก (พารามิเตอร์ A) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO-G) และเมื่อเติมด้วย Fe (CAFO) แต่จะเพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีน

(CAFO-G) เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของข้อบกพร่องของโครงผลึก (ออกซิเจนที่แทรกในโครงสร้าง) จากอิทธิพลของทั้ง Fe และกราฟีน แสดงดังตารางที่ 4.9 สำหรับการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากโฟนอน (พารามิเตอร์ B) มีค่าค่อนข้างที่จะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO เทียบกับ CAO-G และ CAFO เทียบกับ CAFO-G) แต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วย Fe (CAO เทียบกับ CAFO) ซึ่งเป็นสาเหตุจากการเพิ่มจำนวนของโฟนอน เนื่องจากการเพิ่มความยาวของพันธะของแต่ละอะตอมใน CuAlO_2 เมื่อเจือด้วย Fe (ค่าคงที่โครงผลึกเพิ่มขึ้น) สุดท้ายในส่วนของการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากพาหะ (พารามิเตอร์ C) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO-G) และเมื่อเติมด้วย Fe (CAFO) แต่จะเพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีน (CAFO-G) เนื่องการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะเมื่อเติมด้วยกราฟีน และการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะและจำนวนของโฟนอนเมื่อเติมด้วย Fe ดังนั้น การเติมทั้ง Fe และกราฟีนสามารถช่วยลดค่าการนำความร้อนของ CuAlO_2 แสดงรูป 4.19

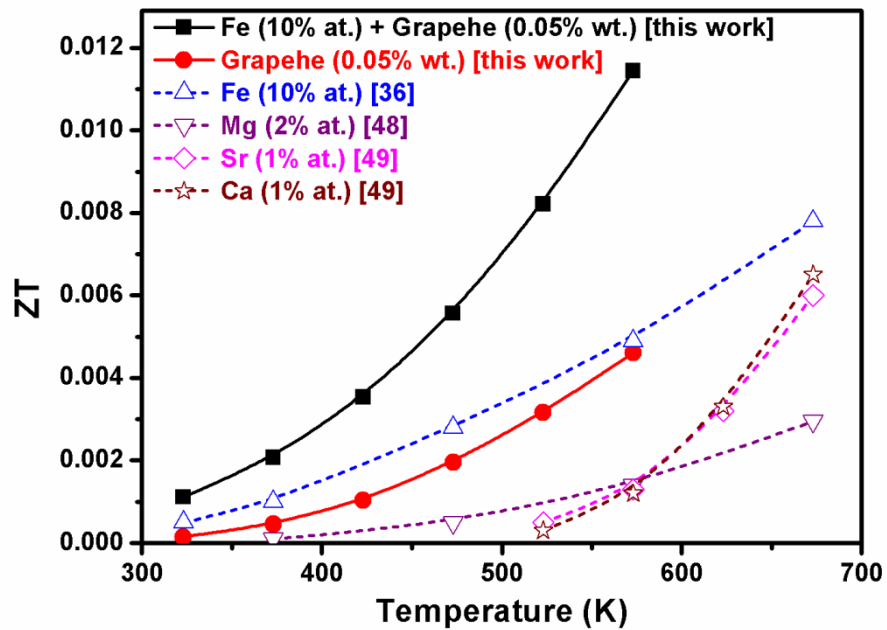
ตารางที่ 4.9 แสดงค่าพารามิเตอร์จากการหาเส้นโค้งที่เหมาะสมของการนำความร้อนจากแลตทิซ (κ_{lat}) ของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ เติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิบัติสถานะของแข็ง

Sample	A (10^{-43})	B (10^{-18})	C (10^{-4})
CAO	2.72	2.31	2.78
CAO-G	3.79	2.21	8.98
CAFO	4.07	4.23	11.19
CAFO-G	6.78	4.29	25.32



รูปที่ 4.20 ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทของ CuAlO_2 (CAO), CuAlO_2 ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAO-G), $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (CAFO) และ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. (CAFO-G) ที่เตรียมด้วยขบวนการปฏิบัติสถานะของแข็ง

ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ิท (ZT) ที่ได้จากการคำนวณตามสมการที่ 4.9 ของ CuAlO_2 (CAO) เพิ่มขึ้นเมื่อเติมด้วยกราฟีน (CAO-G) และเมื่อเติมด้วย Fe (CAFO) แต่จะมีค่าสูงที่สุดเมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีน (CAFO-G) เนื่องจากการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นและการนำความร้อนมีค่าลดลง แสดงดังรูปที่ 4.20 จะเห็นได้ว่าการปรับปรุงค่า ZT ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 โดยการอาศัยอิทธิพลจากทั้ง Fe และกราฟีนที่ค่าที่สูงเมื่อเทียบกับการปรับปรุงโดยการอาศัยอิทธิพล (เต็ม) ของธาตุต่างๆ แสดงดังรูปที่ 4.21



รูปที่ 4.21 แสดงการปรับปรุงค่า ZT ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่เตรียมด้วย ขบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 ศึกษาผลึกในเชิงลึกของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe) [44]

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ทำการศึกษากาแล็กซีเชิงลึกของผลกระทบของปริมาณของ Fe ที่เจือตรงตำแหน่งของ Al ในโครงสร้างของ CuAlO_2 ($\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$) โดยศึกษาค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe ตั้งแต่ 0.0 ถึง 0.3 ($x = 0.00$ ถึง 0.30) จากการยืนยันโครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์ (delafossite) ของ CuAlO_2 ด้วยเทคนิค XRD พบว่า เมื่อมีค่าเศษส่วนโดยโมลอะตอมของธาตุ Fe ตั้งแต่ 0.2 ขึ้นไป ($x \geq 0.20$) จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบผสมระหว่างเตลาฟอสไซด์ของสารประกอบ CuAlO_2 , โมโนคลินิก (monoclinic) ของสารประกอบ CuO และสปินเนล (spinel) ของสารประกอบ CuAl_2O_4 ซึ่งแสดงถึงขีดจำกัดของการเติมเจือ Fe ลงในโครงสร้างเตลาฟอสไซด์ของ CuAlO_2 และจากการยืนยันอัตราส่วนระหว่าง Cu^{2+} และ Cu^{1+} ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x < 0.20$) ด้วยเทคนิค XPS และ XAS ซึ่งได้ผลที่ใกล้เคียงกัน โดยที่อัตราส่วนระหว่าง Cu^{2+} และ Cu^{1+} ของ CuAlO_2 มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเติมด้วย Fe และจากผลการทดลองแสดงถึงการเพิ่มขึ้นของ Cu^{2+} ในโครงสร้างเตลาฟอสไซด์ของ CuAlO_2 เมื่อเติมด้วย Fe เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของปริมาณไอออน 2+ ของโลหะ (divalent metal ions) และปริมาณออกซิเจนส่วนเกิน (excess oxygen) ในงานวิจัยนี้แสดงปริมาณของ Cu^{2+} ในตัวอย่างของ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ มีค่าสูงสุด ซึ่งส่งผลให้มีความหนาแน่นของพาหะและค่าการนำไฟฟ้าสูงสุด แต่การเติม Fe จะลดอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ CuAlO_2

5.2 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมกราฟีน (Graphene) [45]

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมด้วยกราฟีน (0.05-0.20% wt.) จากการยืนยันโครงสร้างผลึกแบบเตลาฟอสไซด์ (Delafossite) ของ CuAlO_2 ด้วยเทคนิค XRD พบว่า ตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฟสเดียวของเตลาฟอสไซด์และไม่พบการเลื่อนตำแหน่งของพีคการเลี้ยวเบน และจากการคำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึกและภาพถ่าย TEM ช่วยยืนยันว่ากราฟีนที่ถูกผสมไม่ได้ถูกเจือลงในโครงสร้างผลึกของ CuAlO_2 แต่จะอยู่รูปแบบของวัสดุผสม (composite material) การผสมด้วยกราฟีน 0.05% wt. ทำให้ได้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริท (ZT) หรือค่าประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์สูงสุด เนื่องจากกราฟีนช่วยเพิ่มการนำไฟฟ้าและช่วยลดการนำความร้อน โดยที่การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะ สำหรับการลดลงของการนำความร้อนเนื่องจากการกระเจิงของโฟนอนกับข้อบกพร่องของโครงผลึกและการกระเจิงของโฟนอนกับพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น

5.3 ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมเหล็ก (Fe) และกราฟีน (Graphene) [46]

งานวิจัยในส่วนนี้ได้ศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมทั้ง Fe และกราฟีน จากผลการวิจัยก่อนหน้านี้แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของค่า ZT ของสารประกอบเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 เมื่อเติมด้วย Fe และเมื่อเติมด้วยกราฟีน ดังนั้น งานวิจัยในส่วนนี้จึงทำการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์โดยการอาศัยอิทธิพลจากทั้ง Fe และกราฟีน จากผลการวิจัย พบว่า การเติมด้วย Fe 10% at. และเติมด้วยกราฟีน 0.05% wt. ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกของเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ได้มากกว่าการเติมด้วย Fe หรือการเติมด้วยกราฟีนเพียงอย่างเดียวอย่างหนึ่ง เนื่องจากการนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นและการนำความร้อนมีค่าลดลง

เอกสารอ้างอิง

- [1] Bell, L.E. 2008. "Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems." *Science* 321 : 1457–1461.
- [2] Walia, S. Balendhran, S. Nili, H. Zhuiykov, S. Rosengarten, G. Wang, Q.H. Bhaskaran, M. Sriram, S. Strano, M.S. and Kalantar-zadeh, K. 2013. "Transition metal oxides – Thermoelectric properties." *Progress in Materials Science* 58 : 1443–1489.
- [3] Marquardt, M. Ashmore, N. and Cann, D. 2006. "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure." *Thin Solid Films* 496 : 146–156.
- [4] Yanagiya, S. Van Nong, N. Xu, J. and Pryds, N. "The effect of (Ag, Ni, Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate." *Materials* 3 : 318-328.
- [5] Lu, Y. Maeda, K. Sagara, K. Hao, L. and Jin, Y.R. 2013. "Improvement of thermoelectric properties of CuAlO_2 by excess oxygen doping in annealing." *Materials Science Forum* 750 : 134-137.
- [6] Pantian, S. Sakdanuphab, R. and Sakulkalavek, A. 2017. "Enhancing the electrical conductivity and thermoelectric figure of merit of the p-type delafossite CuAlO_2 by Ag_2O addition." *Current Applied Physics* 17 : 1264-1270.
- [7] Nozaki, T Hayashi, K. and Kajitani, T. 2009. "Electronic structure and thermoelectric properties of the delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$." *Journal of Electronic Materials* 38 : 1282-1286.
- [8] Park, K Ko, K.Y. Kwon, H.C. and Nahm, S. 2007. "Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 ." *Journal of Alloys and Compounds* 437 : 1–6.
- [9] Liou, Y.C Chang, L.S. Lu, Y.M. Tsai, H.C. 2012. "Effects of mechanical milling on preparation and properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ thermoelectric ceramics" *Ceramics International* 38 : 3619–3624.
- [10] Balandin, A.A. Ghosh, S. Bao, W. Calizo, I. Teweldebrhan, D. Miao, F. and Lau, C.N. 2008. "Superior thermal conductivity of single-layer graphene." *Nano Letters* 8 : 902-907.
- [11] Ju, H. and Kim, J. 2016. "Preparation and structure dependent thermoelectric properties of nanostructured bulk bismuth telluride with graphene." *Journal of Alloys and Compounds* 664 : 639-647.
- [12] Dong, J. Liu, W. Li, H. Su, X. Tang, X. and Uher, C. 2013. "In situ synthesis and thermoelectric properties of PbTe –graphene nanocomposites by utilizing a facile and novel wet chemical method." *Journal of Materials Chemistry A* 1 : 12503–12511.

- [13] Feng, B. Xie, J. Cao, G. Zhu, T. and Zhao, X. 2013. "Enhanced thermoelectric properties of p-type CoSb_3 /graphene nanocomposite." *Journal of Materials Chemistry A* 1 : 13111–13119.
- [14] Wang, H. Su, W. Liu, J. and Wang, C. 2016. "Recent development of n-type perovskite thermoelectrics." *Journal of Materiomics* 2 : 225-236.
- [15] Li, J. Ma, Z. Sa, R. and Wu, K. 2017. "Improved thermoelectric power factor and conversion efficiency of perovskite barium stannate." *RSC Advances* 7 : 32703-32709.
- [16] Wu, T. and Gao, P. 2018. "Development of perovskite-type materials for thermoelectric application." *Materials* 11 : 1-32.
- [17] Skoug, E.J. Cain, J.D. Morelli, D.T. Kirkham, M. Majsztzik, P. and Lara-Curzio, E. 2011. "Lattice thermal conductivity of the Cu_3SbSe_4 - Cu_3SbS_4 solid solution." *Journal of Applied Physics* 110(023501) : 1-5.
- [18] Lostak, P. Drasar, C. Horak, J. Zhou, Z. Dyck, J.S. and Uher, C. 2006. "Transport coefficients and defect structure of $\text{Sb}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Te}_3$ single crystals." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 67 : 1457–1463.
- [19] Liu, Q.J. Liu, Z.T. and Feng, L.P. 2010. "Theoretical calculations of mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of delafossite CuAlO_2 ." *Physica B* 405 : 2028–2033.
- [20] Benreguiaa, N. Omeiri, S. Bellal, B. and Trari, M. 2011, "Visible light induced H_2PO_4^- removal over CuAlO_2 catalyst." *Journal of Hazardous Materials* 192 : 1395-1400.
- [21] Thirumalairajan, S. Mastelaro, V.R. and Escanhoela, C.A. 2014. "In-depth understanding of the relation between CuAlO_2 particle size and morphology for ozone gas sensor detection at a nanoscale level." *ACS Applied Materials and Interfaces* 6 : 21739-21749.
- [22] Wang, J. Daunis, T.B. Cheng, L. Zhang, B. Kim, J. and Hsu, J.W. 2018. "Combustion synthesis of p-type transparent conducting CuCrO_{2+x} and Cu:CrO_x thin films at 180 °C." *ACS Applied Materials and Interfaces* 10 : 3732-3738.
- [23] Upadhyay, D. Roondhe, B. Pratap, A. and Jha, P.K. 2019. "Two-dimensional delafossite cobalt oxyhydroxide as a toxic gas sensor." *Applied Surface Science* 476 : 198–204.
- [24] Ingram, B.J. Harder, B.J. Hrabe, N.W. and Mason, T.O. 2004. "Transport and Defect Mechanisms in Cuprous Delafossites. 2. CuScO_2 and CuYO_2 ." *Chemistry of Materials* 16 : 5623-5629.

- [25] Iozzi, M.F. Vajeeston, P. Vidya, R. Ravindranab, P. and Fjellv, H. 2015. "Structural and electronic properties of transparent conducting delafossite: a comparison between the AgBO_2 and CuBO_2 families (B = Al, Ga, In and Sc, Y)." *RSC Advances* 5 : 1366-1377.
- [26] Luo, J. Lin, Y.J. Hung, H.C. Liu, C.J and Yang, Y.W. 2013. "Tuning the formation of p-type defects by peroxidation of CuAlO_2 films." *Journal of Applied Physics* 114(033712) : 1-5.
- [27] Ruttanapun, C. 2013. "Optical and electronic properties of delafossite CuBO_2 p-type transparent conducting oxide." *Journal of Applied Physics* 114(113108) : 1-5.
- [28] Barnabe, A. Mugnier, E. Presmanes, L. and Tailhades, Ph. 2006. "Preparation of delafossite CuFeO_2 thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate." *Materials Letters* 60 : 3468-3470.
- [29] Sinnarasa, I. Thimont, Y. Presmanes, L. Barnabe, A. and Tailhades, P. 2017. "Thermoelectric and transport properties of delafossite CuCrO_2 :Mg thin films prepared by RF magnetron sputtering." *Nanomaterials* 7(157) : 1-16.
- [30] Pellicer-Porresa, J. Segura, A. and Gilliland, A.S. 2006. "On the band gap of CuAlO_2 delafossite." *Applied Physics Letters* 88(181904) : 1-3.
- [31] Nag, A. and Shubha, V. 2014. "Oxide Thermoelectric Materials: A Structure–Property Relationship." *Journal of Electronic Materials* 43 : 962-977.
- [32] Zhang, H.Y. Li, P.G. Chen, C.P. Tu, Q.Y. and Tang, W.H. 2005. "Magnetic properties of Mn-doped transparent CuAlO_2 semiconductor" *Journal of Alloys and Compounds* 396 : 40-43.
- [33] Park, K. Ko, K.Y. and Seo, W.S. 2006. "Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO_2 ." *Materials Science and Engineering B* 129 : 1–7.
- [34] Park, K. Ko, K.Y. Seong, J.K. and Nahm, S. 2007. "Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ceramics." *Journal of the European Ceramic Society* 27 : 3735-3738.
- [35] Donga, C.J. Yu, W.X. Xu, M. Cao, J.J. Zhang, Y. Chuai, Y.H. and Wang, Y.D. 2012. "Evidence of room temperature ferromagnetism in Co-doped transparent CuAlO_2 semiconductor." *Journal of Alloys and Compounds* 512 : 195-198.
- [36] Siriwongrungron, V. Sakulkalavek, A. and Sakdanuphab, R. 2016. "Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ material." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27 : 11102-11109.

- [37] Pantian, S. Sakdanuphab, R. and Sakulkalavek, A. 2017. "Effect of starch addition on structural, electrical and thermal properties of delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$." *Materials Science and Engineering B* 226 : 39–46
- [38] Chen, D. Zhao, Y. Chen, Y. Wang, B. Chen, H. Zhou, J. and Liang, Z. 2015. "One-step chemical synthesis of ZnO/Graphene oxide molecular hybrids for high-temperature thermoelectric applications." *ACS Applied Materials and Interfaces* 7 : 3224-3230.
- [39] Xie, D. Xu, J. Liu, G. Liu, Z. Shao, H. Tan, X. Jiang, J. and Jiang, H. 2016. "Synergistic optimization of thermoelectric performance in p-type $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$ /Graphene composite." *Energies* 9 : 1-9.
- [40] Zhao, D. Wang, X. and Wu, D. 2017. "Enhanced thermoelectric properties of Graphene/ Cu_2SnSe_3 composites." *Crystals* 7 : 1-12.
- [41] Zhanga, S. Lia, A. and Sun, K. 2017. "Thermoelectric properties of Graphene/ $\text{Mn}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites." *Ceramics International* 43 : 8643–8647
- [42] Park, S. An, J.H. Jung, I.W. Piner, R.D. An, S.J. and Li, X.S. 2009. "Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents." *Nano Letters* 9 : 1593-1597.
- [43] Klysubun, W. Sombunchoo, P. Deenan, W. and Kongmark, C. 2012. "Performance and status of beamline BL8 at SLRI for X-ray absorption spectroscopy." *Journal of Synchrotron Radiation* 19 : 930-936.
- [44] Daichakomphu, N. Sakdanuphab, R. Harnwungmoung, A. Puarporn, Y. Chanlek, N. and Sakulkalaveka, A. 2018. "Enhanced carrier concentration of Fe doped delafossite CuAlO_2 by double effect: divalent metal ions doping and excess oxygen." *Solid State Ionics* 328 : 17-24.
- [45] Daichakomphu, N. Sakulkalavek, A. and Sakdanuphab, R. 2020. "Effects of iron doping on the oxidation/reduction properties of delafossite CuAlO_2 synthesized via a solid-state reaction." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 31 : 9481-9485.
- [46] Daichakomphu, N. Sakdanuphab, R. Harnwungmoung, A. Pinitsoontorn, S. and Sakulkalavek, A. 2018. "Achieving thermoelectric improvement through the addition of a small amount of graphene to CuAlO_2 synthesized by solid-state reaction." *Journal of Alloys and Compounds* 753 : 630-635.
- [47] Daichakomphu, N. Harnwungmoung, A. Chanlek, N. Sakdanuphab, R. and Sakulkalaveka, A. 2019. "Figure of merit improvement of delafossite CuAlO_2 with the addition of Fe and graphene." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 134 : 29-34.

- [48] Liu, C. and Morelli, D.T. 2011. "Thermoelectric properties of hot-pressed and PECS-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide." *Journal of Electronic Materials* 40 : 678-681.
- [49] Hao, L. Toyama, Y. Feng, N. Jin, Y. and Lu, Y. 2019. "Synergetic improvement strategy on thermoelectric performance of CuAlO_2 compacts." *Ceramics International* : 5486-5490.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

Journal of Alloys and Compounds 753 (2018) 630–635



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>

Achieving thermoelectric improvement through the addition of a small amount of graphene to CuAlO₂ synthesized by solid-state reaction



Noppanut Daichakomphu^a, Rachsak Sakdanuphab^b, Adul Harnwunggmoung^c,
Supree Pinitsoontorn^d, Aparporn Sakulkalavek^{a,*}

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

^b College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^c Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi, 11000, Thailand

^d Integrated Nanotechnology Research Center, Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen, 40002, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 8 February 2018

Received in revised form

23 April 2018

Accepted 24 April 2018

Available online 25 April 2018

Keywords:

CuAlO₂

Graphene

Thermoelectric properties

ABSTRACT

In this work, delafossite CuAlO₂ powders with graphene (0.00–0.20 wt%) were synthesized by a solid-state reaction method. X-ray diffraction and transmission electron microscope results indicated that graphene was segregated in CuAlO₂ as a split phase, such as composite material. A little addition of graphene content reduces the thermal conductivity and increases the carrier concentration because the graphene generates many point defects and aided carrier-phonon scattering. The CuAlO₂ with graphene content of 0.05 wt% shows the maximum electrical conductivity of 470 S/m at 700 K. In addition, the maximum value for *ZT* of 0.0045 was recorded at 575 K with the graphene/CuAlO₂ composite (0.05 wt%). Therefore, in brief, this study has highlighted the benefits of combining delafossite CuAlO₂ with a small amount of graphene as a potential route for achieving highly efficient thermoelectric materials.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the past few decades, thermoelectric materials have attracted a great deal of attention because thermoelectric effects enable direct conversion between heat and electrical energy [1,2]. The thermoelectric performance is defined by the figure of merit $ZT = (\sigma\alpha^2/k_{\text{tot}})T$, where σ , α , k_{tot} and T are the electrical conductivity, Seebeck coefficient, total thermal conductivity (including electronic thermal conductivity and lattice thermal conductivity) and absolute temperature, respectively. To enhance the thermoelectric properties, it is necessary to increase both the electrical conductivity and Seebeck coefficient and reduce the thermal conductivity.

A delafossite compound with a general formula $A^{+1}B^{+3}O_2$ has been of interest in the field of low-cost thermoelectric materials, especially with Cu-based compounds, such as CuFeO₂, CuCoO₂, CuAlO₂ etc. [3]. The CuAlO₂ compound has been widely studied as a thermoelectric material due to its simple synthesis and the

inexpensive raw materials. However, the CuAlO₂ has low electrical conductivity ($\sim 10^{-1}$ to 10^{-4} ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹) [4], which leads to a low *ZT* value. Several techniques to improve the electrical conductivity and *ZT* value of CuAlO₂ have been investigated, such as doping with acceptors (Cu or B⁺³ sites) and increasing excess oxygen [5–8]. According to previous studies, the Cu_{0.979}Ag_{0.02}Zn_{0.001}AlO₂ compound could increase the electrical conductivity approximately 1.90 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ at 573 K [8]. In addition, the Ca⁺², Mg⁺² and Fe⁺² ions doped into the Al⁺³ sites enhanced the electrical conductivity (measured at 573 K) up to 1.10, 1.54 and 1.95 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹, respectively [9–11]. The improvement of the thermoelectric properties by excess oxygen doping in annealing was suggested by Y. Lu et al. [7]. The addition of Ag caused the electrical conductivity to increase to 2.40 ($\Omega\cdot\text{cm}$)⁻¹ at 573 K, thereby increasing the *ZT* value about 0.0044 [12].

Recently, the development of graphene in thermoelectric materials has been investigated due to the extraordinary electrical and physical properties. Graphene is composed of carbon atoms bonded in the form of a two-dimensional (2D) hexagonal lattice. Due to graphene's 2D single-layer structure, it exhibits intriguing properties that increase electrical conductivity and reduce thermal

* Corresponding author.

E-mail address: aparporn.sa@kmit.ac.th (A. Sakulkalavek).

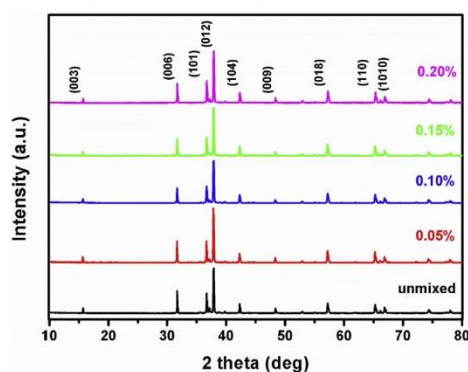


Fig. 1. XRD patterns of CuAlO_2 and CuAlO_2 with different graphene contents of 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20 wt%.

Table 1

The ratio between the c and a lattice parameters of a CuAlO_2 -graphene composite at room temperature.

Sample	CuAlO_2	CuAlO_2 -graphene			
		0.05 wt%	0.10 wt%	0.15 wt%	0.20 wt%
c/a	5.927	5.928	5.928	5.926	5.928

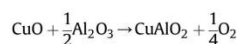
conductivity [13,14]. Thermoelectric material-graphene systems, such as Bi_2Te_3 -graphene, PbTe -graphene and CoSb_3 -graphene, have already been investigated [15–17]. The ZT of Bi_2Te_3 -graphene (bulk) increased from 0.24 to 0.30 at room temperature [15]. Moreover, the ZT value at 650 K of PbTe -graphene and CoSb_3 -graphene increased to 0.65 and 0.40, respectively [16,17]. However, there has been no report about the thermoelectric properties of a delafossite compound-graphene system. This paper is an initial exploration of this concept and may help in understanding the mechanism by which graphene enhances the thermoelectric performance.

2. Experimental detail

2.1. CuAlO_2 powder preparation

In this work, delafossite CuAlO_2 powder was synthesized by a solid-state reaction method. The starting materials were high

purity CuO (99.99%) and Al_2O_3 (99.99%) powders. The stoichiometric composition of the powder mixtures was grinded for 4 h using an alumina mortar, sintered at 1373 K for 24 h in air, and then instantly cooled down to room temperature. Forming CuAlO_2 powder from starting materials can be expressed with the following reaction:



2.2. CuAlO_2 -graphene preparation

The CuAlO_2 powder and graphene nanopowder, from 0.05% to 0.20% by weight (www.graphene-supermarket.com), were mixed and grinded for 2 h. The solid solution of the CuAlO_2 -graphene powder was pressed into ceramics pellets of 12 mm diameter and 2.5 mm thickness under a pressure of 10 MPa. The ceramics pellets were sintered at 1373 K for 12 h in air and instantly cooled down to room temperature.

2.3. Sample characterization

The crystal phase structure analysis was measured by the X-ray diffraction (XRD) technique using a Bruker D8 Advance. An FEI Tecnai G2-20 transmission electron microscope (TEM) was used to survey the distributions of particles and confirmed the graphene as split phase in the composite material. Hall effects were measured under a magnetic field at 1.5 T using a VersaLab™. Electrical conductivity and Seebeck coefficient were obtained by measurements taken from 323 K to 723 K by an ULVAC-RIKO ZEM-3. The thermal conductivity was measured by ULVAC-RIKO model TC-7000.

3. Results and discussion

The XRD patterns of the CuAlO_2 powder and CuAlO_2 -graphene samples are shown in Fig. 1. The samples show a single phase of delafossite structure in the R-3m space group corresponding with JCPDS file No. 00-035-1401. The crystal orientation was found in the (006), (101) and (012) planes. It could not detect the crystal structure of graphene due to its low concentration in the samples [15,17]. The lattice parameters, the a and c values, of the CuAlO_2 and CuAlO_2 -graphene samples were calculated by UnitCellWin software. The ratio between the c and a values of the samples is shown in Table 1. There were no significant differences in the ratio between the c and a values of CuAlO_2 as the graphene contents increased, which may indicate graphene insolubility in CuAlO_2 [18,19]. Therefore, the graphene was segregated in CuAlO_2 as a split phase, such as a composite material.

The TEM images of the CuAlO_2 and CuAlO_2 with 0.20 wt%

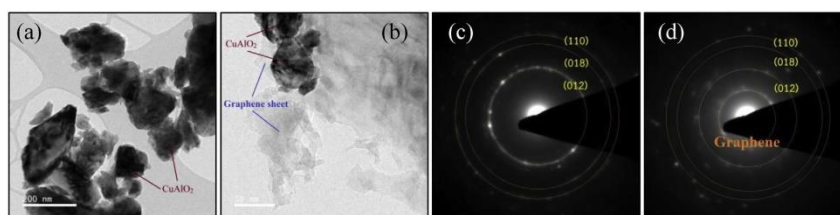


Fig. 2. (a) TEM image of CuAlO_2 , (b) TEM image of CuAlO_2 -graphene composite (0.20%), (c) Diffraction pattern of CuAlO_2 , and (d) Diffraction pattern of CuAlO_2 -graphene composite (graphene 0.20 wt%).

graphene samples are shown in Fig. 2a and b. The TEM image of CuAlO₂ (Fig. 2a) shows the random distributions of homogeneous particles with different particle sizes, while CuAlO₂ with graphene presents CuAlO₂ particles and the graphene sheet, as seen in Fig. 2b. This result indicated the segregation of graphene as a split phase in the CuAlO₂ material. The electron diffraction pattern of CuAlO₂ (shown in Fig. 2c) shows concentric rings, in which the d-spacing of the rings, measured by ImageJ software, shows that the rings correspond to the (012), (018) and (110) planes of CuAlO₂ (JCPDS file No. 00-035-1401). Meanwhile, the electron diffraction pattern of the CuAlO₂-graphene composite structure (in Fig. 2d) presents a new concentric ring. The d-spacing of the new ring can be calculated at approximately 0.42 nm, corresponding to graphene oxide [20,21].

Fig. 3 shows the carrier concentration (n) and carrier mobility (μ) of CuAlO₂ and CuAlO₂ with different graphene contents. The carrier concentration of CuAlO₂ with graphene 0.05 wt% increased to $2.677 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, which is more than that of CuAlO₂ in by order of magnitude. As graphene content increases to more than 0.10 wt%, the carrier concentration of CuAlO₂-graphene tends to decrease to the same levels of CuAlO₂. The carrier mobility can be calculated by the relationship of σ , n and μ , $\sigma = n\mu q$, where σ is the electrical conductivity and q is the charge of carrier. The bulk density of all samples (with and without graphene addition) was similar, about 3.70 g/cm^3 . Therefore the effects of graphene on the transport properties i.e. electrical and thermal conductivity does not depend on the density of the samples. In this work, the magnitude of the carrier mobility depends on carrier-carrier scattering and impurity scattering. For the first part, the carrier mobility is inversely dependent on the carrier concentration as the graphene content increases from 0 to 0.15 wt%. This result is related to the carrier-carrier scattering in bulk CuAlO₂. For the second part, the excesses graphene content (>0.20 wt%) created impurity scattering of the carrier and thus decreased carrier mobility.

The temperature dependence of the electrical conductivity and Seebeck coefficient of both CuAlO₂ and CuAlO₂ with different graphene contents are plotted in Fig. 4a and b, respectively. The electrical conductivity of the samples exhibits semiconductor behaviour that increases as the temperature increases. The CuAlO₂ with a graphene content of 0.05 wt% shows the maximum electrical conductivity of 470 S/m at 700 K , while CuAlO₂ has an electrical conductivity of 200 S/m at 700 K . However, the excesses graphene content (0.20 wt%) in CuAlO₂ decreases the electrical conductivity

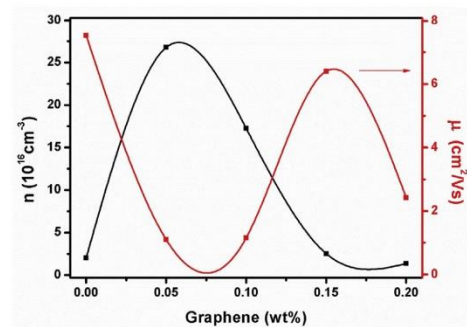


Fig. 3. Carrier concentration and carrier mobility at room temperature of CuAlO₂ and CuAlO₂-graphene composite.

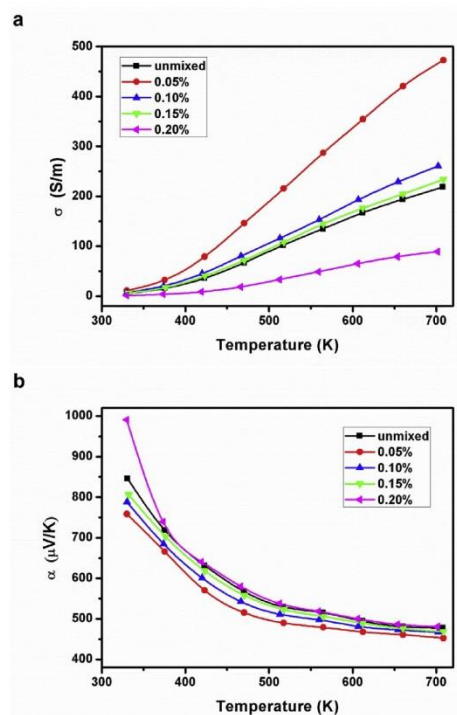


Fig. 4. (a) The electrical conductivity and (b) The Seebeck coefficient of CuAlO₂/graphene composite.

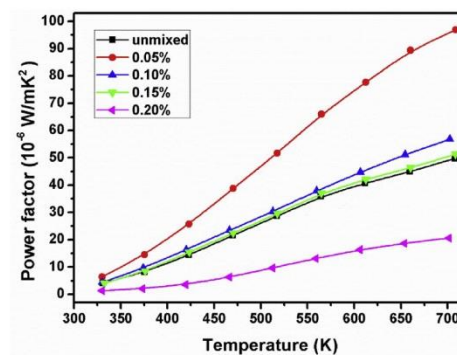


Fig. 5. Power factor of the synthesized CuAlO₂ and CuAlO₂ with graphene in the temperature range from 325 K to 725 K.

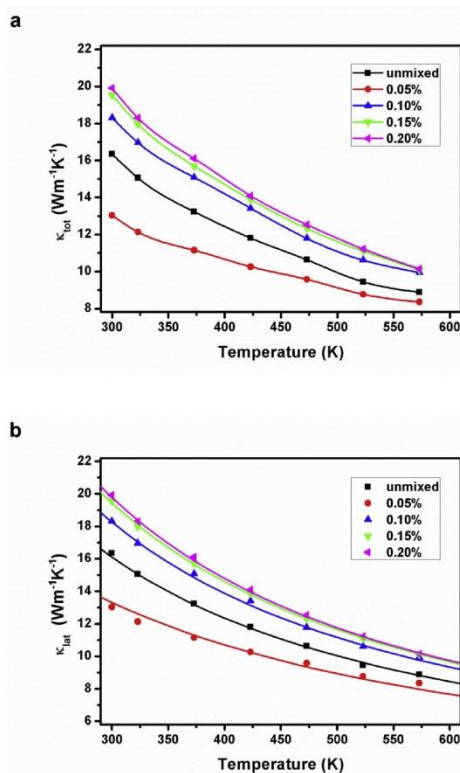


Fig. 6. (a) Total thermal conductivity and (b) fitting lattice thermal conductivity of CuAlO₂ and CuAlO₂ with different graphene contents. The solid lines are fits to Eqs. (1) and (2).

due to the decrease in both carrier concentration and mobility. The graphene content produced a satisfying effect on electrical conductivity. Fig. 4b shows the Seebeck coefficient of CuAlO₂ and CuAlO₂ with different graphene contents. All series of samples have positive a Seebeck coefficient, which indicates p-type semiconductor behaviour. Normally, the Seebeck coefficient is inversely proportional to carrier concentration and electrical conductivity. Our results agree with that common phenomenon, as seen in Fig. 4a and (b). The Seebeck coefficient initially decreases with the increase in graphene content, and minimum values are found at a graphene content of 0.05 wt%, and then they increase with further increases in graphene content.

From the values of the Seebeck coefficient and electrical conductivity, the power factor (*PF*) was calculated by $PF = \sigma^2 S$. Fig. 5 shows the value of *PF* for CuAlO₂ and CuAlO₂ with graphene in the temperature range 325 K–725 K. The *PF* values initially increase with increasing graphene content to 0.05 wt%; then, they decrease with further increases in graphene content. The improved *PF* values of the sample can be attributed to the enhancement of electrical

Table 2

Fitting parameter of lattice thermal conductivity of CuAlO₂ and CuAlO₂ with graphene content.

Sample	A ($\times 10^{-43} \text{ s}^3$)	B ($\times 10^{-18} \text{ s/K}$)	C ($\times 10^{-4}$)
unmixed	2.72	2.31	2.78
0.05 wt%	3.79	2.21	8.98
0.10 wt%	1.92	2.24	3.08
0.05 wt%	1.53	2.27	2.84
0.10 wt%	1.42	2.29	2.71

conductivity, whereas the reduction of the Seebeck coefficient occurs due to the increase in carrier concentration.

The temperature-dependent thermal conductivity of CuAlO₂ and CuAlO₂ with different graphene contents is presented in Fig. 6 (a). It was found that the thermal conductivity decreases with increasing temperature. That can be explained by the total thermal conductivity (k_{tot}) or measurement thermal conductivity; $k_{\text{tot}} = k_{\text{lat}} + k_{\text{ele}}$, where k_{lat} is lattice thermal conductivity and k_{ele} is electronic thermal conductivity. As the temperature increases, the carrier concentration and the lattice vibration (phonon) increase. Both factors affect the thermal conductivity (k_{ele} and k_{lat}). Generally, k_{ele} can be calculated according to the Wiedemann–Franz law, $k_{\text{ele}} = L_0 \sigma T$, where L_0 is the Lorenz number ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$) [8]. In this case, k_{ele} was very low and can be assumed to be the dominant of lattice thermal conductivity. The k_{lat} values are obtained from the above equation and similar to the k_{tot} . Fig. 6b shows the temperature dependence of the fitting lattice thermal conductivity of CuAlO₂ and CuAlO₂ with graphene (0.00–0.20 wt%). The lattice thermal conductivity was fitted by using the following Debye model [22]:

$$k_{\text{lat}} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_C \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (1)$$

where $y = \hbar\omega/kT$, ω is the phonon frequency, \hbar is the Planck constant, v is the velocity of sound (4505 m/s for CuAlO₂) [23], θ_D is the Debye temperature (617.9 K for CuAlO₂) [23] and τ_C is the relaxation time or scattering rate of phonons. The relaxation time can be calculated from various scattering processes of phonons:

$$\tau_C^{-1} = \frac{v}{\Gamma} + A\omega^4 + B\omega^2 \text{Exp}\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega \quad (2)$$

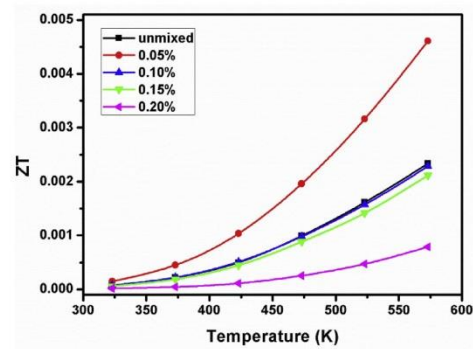


Fig. 7. The ZT values of CuAlO₂/graphene composite.

Table 3
Electrical, thermal and thermoelectric properties of CuAlO₂ at 573 K prepared by the solid-state reaction method.

Doped/Mixed	Sintered temp. _(K)	σ (S/cm)	$\alpha_{(mV/K)}$	$K_{(W/m.K)}$	ZT	Ref.
–	1423	1.1	564	5.5	0.0036	[12]
Ag (2% at)	1423	2.4	472	6.9	0.0044	[12]
Fe (10% at)	1473	3.1	432	9.5	0.0035	[25]
Fe (10% at)	1333	2.6	405	5.0	0.0049	[25]
–	1373	1.4	509	8.9	0.0023	this work
Graphene (0.05 wt%)	1373	2.9	477	8.5	0.0045	this work

where l is the width of the sample and A, B and C are adjustable parameters for fitting data. The four terms represent the phonon scattering by grain boundary scattering, point defect scattering (vacancies, interstitials and antisites), phonon-phonon Umklapp scattering and carrier-phonon scattering, respectively. The adjustable fitting parameters for the lattice thermal conductivity are shown in Table 2.

Upon inspecting the fitting parameters in Table 2, we observe little change in the parameter B, which means that Umklapp scattering is not influenced by the incorporation of graphene into the CuAlO₂ matrix. In addition, it is evident that the major influence of graphene is on the point defect (parameter A) and carrier-phonon scattering (parameter C), based on the electronic structure and potential native defects of CuAlO₂ material. There are three intrinsic defects that may enhance the carrier density of delafossite CuAlO₂ compounds: (1) Cu and Al vacancies (V_{Cu} and V_{Al}), (2) Cu substitutions at Al sites (Cu_{Al}), and (3) interstitial O (O_i) [12]. This result indicated that the addition of a small amount of graphene (0.05 wt %) increased the carrier concentration because the graphene generated many point defects. In addition, the addition of a small amount of graphene (0.05 wt%) reduced the thermal conductivity because the graphene generated many point defect and carrier-phonon scattering. On the other hand, graphene acted as an n-type in CuAlO₂ which caused the carrier concentration to decrease due to the graphene that was annealed at a high temperature (>1073 K) presenting n-type characteristics [24]. These two mechanisms result in complicated changes in carrier concentration in CuAlO₂/graphene composite.

The dimensionless figure of merit (ZT) values calculated using the $ZT = (\sigma\alpha^2/k_{tot})T$ formula are presented in Fig. 7. The ZT values of CuAlO₂ and CuAlO₂ with graphene content increased as the temperature increased in the measuring temperature range of 323–573 K. The maximum value of ZT was obtained for CuAlO₂ with graphene content of 0.05 wt%. However, the CuAlO₂ with graphene content (>0.05 wt%) does not enhance the ZT due to the decrease in electrical conductivity with graphene content. The comparison of thermoelectric properties of CuAlO₂ with Ag, Fe and graphene addition prepared by solid state reaction method is shown in Table 3. In this work, the ZT value of CuAlO₂ with graphene content of 0.05 wt% is close to that of the optimum concentration of Ag and Fe doped in CuAlO₂ [12,25]. The results could suggest that graphene addition is another good approach for enhancing the electric and thermoelectric properties of CuAlO₂.

4. Conclusion

The thermoelectric properties of the graphene/CuAlO₂ composites depend on the graphene content, at which the maximum value was obtained for a small graphene addition (0.05 wt%). This phenomenon was attributed to the increased electrical conductivity that resulted from the increase in carrier concentration. In addition, we found that the addition of a small amount of graphene reduces the thermal conductivity because the graphene generates many point defects and causes carrier-phonon scattering. The

improved power factor and reduced thermal conductivity were achieved at a maximum ZT value of 0.0045 at 575 K with the graphene/CuAlO₂ composite.

Acknowledgement

The authors would like to acknowledge the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang for financial support.

References

- [1] L.E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, *Science* 321 (2008) 1457–1461.
- [2] L. Liu, A continuum theory of thermoelectric bodies and effective properties of thermoelectric composites, *Int. J. Eng. Sci.* 55 (2012) 35–53.
- [3] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tateb, A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 265–270.
- [4] M. Marquardt, N. Ashmore, D. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [5] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, M. Moralles, Influence of Cd impurity on the electronic properties of CuAlO₂ delafossite: first-principles calculations, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 5517–5528.
- [6] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, Changes induced by the presence of Zn or Ni impurity at Cu sites in CuAlO₂ delafossite, *Solid State Communications* 125 (2003) 175–178.
- [7] Y. Lu, K. Maeda, K. Sagara, L. Hao, Y.R. Jin, Improvement of thermoelectric properties of CuAlO₂ by excess oxygen doping in annealing, *Mater. Sci. Forum* 750 (2013) 134–137.
- [8] S. Yanagiya, N. Van Nong, J. Xu, N. Pryds, The effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the thermoelectric properties of copper aluminate, *Materials* 3 (2010) 318–328.
- [9] Y.C. Liou, L.S. Chang, Y.M. Lu, H.C. Tsai, U.R. Lee, Effects of mechanical milling on preparation and properties of CuAl_{1-x}Fe_xO₂ thermoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3619–3624.
- [10] 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 CuAlO₂, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 1–7.
- [11] C. Liu, D.T. Morelli, Thermoelectric properties of hot-pressed and PECs-sintered magnesium-doped copper aluminum oxide, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 678–681.
- [12] S. Pantian, R. Sakdanuphab, A. Sakulkalavek, Enhancing the electrical conductivity and thermoelectric figure of merit of the p-type delafossite CuAlO₂ by Ag₂O addition, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1264–1270.
- [13] S. Park, J.H. An, I.W. Jung, R.D. Piner, S.J. An, X.S. Li, Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents, *Nano Lett.* 9 (2009) 1593–1597.
- [14] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907.
- [15] H. Ju, J. Kim, Preparation and structure dependent thermoelectric properties of nanostructured bulk bismuth telluride with graphene, *J. Alloys Compd.* 664 (2016) 639–647.
- [16] J. Dong, W. Liu, H. Li, X. Su, X. Tang, C. Uher, In situ synthesis and thermoelectric properties of PbTe-graphene nanocomposites by utilizing a facile and novel wet chemical method, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 12503–12511.
- [17] B. Feng, J. Xie, G. Cao, T. Zhu, X. Zhao, Enhanced thermoelectric properties of p-type CoSb₃/graphene nanocomposite, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13111–13119.
- [18] R.N. Attili, M. Uhrmacher, K.P. Lieb, L. Ziegeler, Electric-field gradients at ¹¹¹Cd in delafossite oxides ABO₂ (A=Ag, Cu; B=Al, Cr, Fe, In, Nd, Y), *Phys. Rev. B* 53 (1996) 600–608.
- [19] A. Buljan, M. Lluell, E. Ruiz, P. Alemany, Electronic structure and bonding in CuMO₂ (M = Al, Ga, Y) delafossite-type oxides: an ab initio study, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8060–8066.
- [20] K.H. Park, B.H. Kim, S.H. Song, J. Kwon, B.S. Kong, K. Kang, S. Jeon, Exfoliation of

- non-oxidized graphene flakes for scalable conductive film, *Nano Lett.* 12 (2012) 2871–2876.
- [21] Y. Wen, K. He, Y. Zhu, F. Han, Y. Xu, I. Matsuda, Y. Ishii, J. Cumings, C. Wang, Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries, *Nat. Commun.* 5 (2014) 4033–4042.
- [22] P. Lostak, C. Drasar, J. Horak, Z. Zhou, J.S. Dyck, C. Uher, Transport coefficients and defect structure of $Sb_{2-x}Ag_xTe_3$ single crystals, *J. Phys. Chem. Solid.* 67 (2006) 1457–1463.
- [23] Q.J. Liu, Z.T. Liu, L.P. Feng, Theoretical calculations of mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of delafossite $CuAlO_2$, *Physica B* 405 (2010) 2028–2033.
- [24] N.D.K. Tu, J. Choi, C.R. Park, H. Kim, Remarkable conversion between n- and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7362–7369.
- [25] V. Siriwongrungsorn, R. Sakdanuphab, A. Sakulkalavek, Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ material, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 11102–11109.

ภาคผนวก ข

Solid State Ionics 328 (2018) 17–24



Contents lists available at ScienceDirect

Solid State Ionics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ssi



Enhanced carrier concentration of Fe doped delafossite CuAlO₂ by double-effect: Divalent metal ions doping and excess oxygen



Noppanut Daichakomphu^a, Rachsak Sakdanuphab^{b,c}, Adul Harnwungmoung^d, Yingyot Puarporn^e, Narong Chanlek^e, Aparporn Sakulalavek^{a,c,e,*}

^a Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^b College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^c Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Bangkok 10400, Thailand

^d Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi 11000, Thailand

^e Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:
CuAlO₂
Fe doped
Cu valency
Excess oxygen

ABSTRACT

Bulk CuAlO₂ compound has been widely studied as a p-type metal oxide semiconductor material due to the simplicity in its synthesis and use of inexpensive raw materials. The Fe doping in CuAlO₂ has been demonstrated to enhance the electrical conductivity. An in-depth analysis of the effect of Fe doping in CuAlO₂ on the carrier concentration improvement was revealed. Delafossite CuAl_{1-x}Fe_xO₂ powders with $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ and 0.30 were synthesized by a solid-state reaction method. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) studies were used to measure the atomic-ion concentrations and the oxidation state of each element. The variations of carrier concentration corresponded with a ratio of Cu²⁺/Cu¹⁺ in CuAlO₂. We found that the increase of Cu²⁺/Cu¹⁺ was caused by double effects through divalent metal ions (Fe²⁺) doping and excess oxygen (O_{2-g}) in CuAlO₂. The maximum carrier concentration of $8.09 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ was obtained for the CuAlO₂ sample at Fe content of 10 at.%.

1. Introduction

Delafossite compounds with a general formula A¹⁺B³⁺O₂, especially those with Cu-based compounds, such as CuFeO₂, CuCrO₂ and CuAlO₂, etc. [1,2] are of interest in the field of low-cost metal oxide materials. The delafossite structures belonging to R-3m and P36/mmc space groups [2,3]. In delafossite structures in R-3m space group, the A¹⁺ ions (Cu position) are linearly coordinated to two oxygen ions (O²⁻). The O-A-O dumbbells are perpendicular to the a-axis (parallel to the c-axis), whereas the B³⁺ ions are coordinated by six O²⁻ ions in an octahedron (BO₆). Therefore, the B³⁺ ions diameter affects the “a” and “c” lattice constants and the A¹⁺ ions diameter affects the “c” lattice constant [4,5]. The delafossite structure in the R-3m space group is shown in Fig. 1.

The CuAlO₂ compound has been widely studied as a p-type metal oxide semiconductor material due to the ease in synthesis, use of inexpensive raw materials and the high energy gap (> 3.0 eV) of the material which cover the visible light range [6,7]. Generally, the hole density in the CuAlO₂ is caused by Cu vacancy (V_{Cu}), excess oxygen (O_{2+g}) or Cu valency (Cu²⁺/Cu¹⁺) [8–10]. The electrical conductivity

of CuAlO₂ is in the range of 10¹ to 10⁻⁴ s cm⁻¹ and is dependent on the synthesis methods. Several methods have been investigated to improve the electrical conductivity of CuAlO₂, some methods include, doping with acceptors (Cu or B³⁺ sites) and increasing excess oxygen in the material [11–15]. By doping B³⁺ sites in delafossite compound with divalent 3d cations, the electrical conductivity can be enormously enhanced [16].

According to previous studies, the Fe doped into the Al sites could enhance the electrical conductivity [17–20]. The optimum ratio of Fe content of 10 at.% has been reported in order to obtain the maximum electrical conductivity for the synthesized material. The increase of electrical conductivity was due to the increase of grain size, bulk density, and carrier concentration [17,18]. However, if the Fe content is increased to > 10 at.%, the electrical conductivity was decreased. Park et al. suggested that the electrical conductivity decreased with Fe addition up to 20 at.% because of the increase of excess Fe₂O₃ phase in the sample [17]. Liou et al. proposed another possible reason that the excess Fe²⁺ substituted into Cu¹⁺ caused the decrease of carrier concentration and electrical conductivity [18]. From the above discussion, the mechanism of the increase and decrease of carrier concentration in

* Corresponding author at: Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.
E-mail address: aparporn.sa@kmitl.ac.th (A. Sakulalavek).

<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.007>

Received 21 August 2018; Received in revised form 16 October 2018; Accepted 12 November 2018
0167-2738/© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

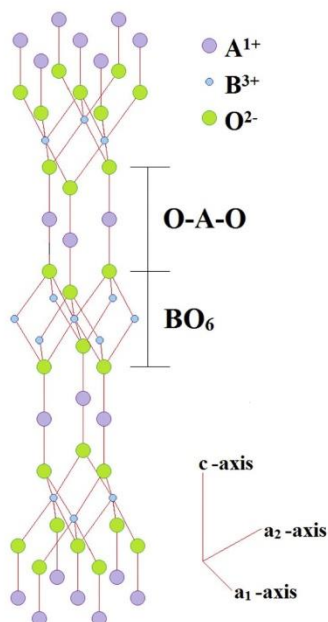


Fig. 1. Delafossite structure in the R-3m space group.

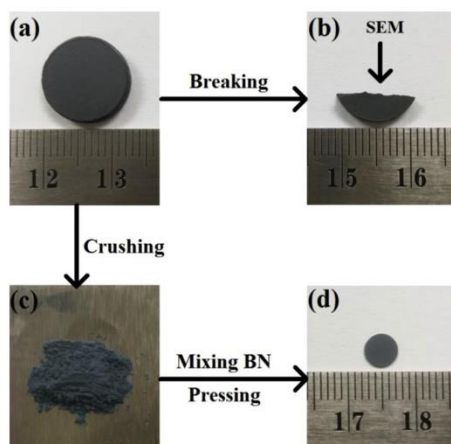


Fig. 2. (a) Bulk sample of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, (b) specimen for SEM, (c) sample powder for XRD and XPS, and (d) preparation sample for XAS measurements.

Fe doped CuAlO_2 were proposed, but there is little evidence to support the doping mechanism which has not been very well established. In this work, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) were used to characterize the Fe doped into CuAlO_2 compound for understanding in-depth mechanism of the effect of Fe

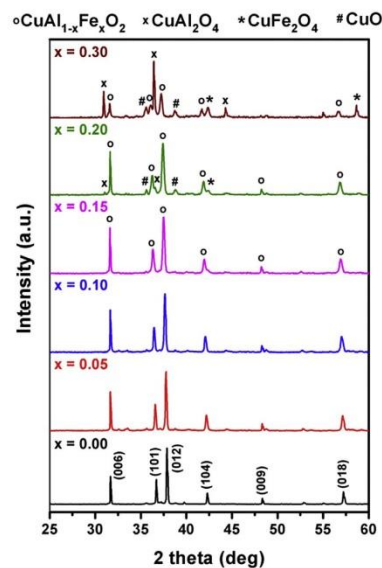


Fig. 3. XRD patterns of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ and 0.30) powders.

content on carrier concentration and electrical conductivity.

2. Experimental detail

2.1. $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ sample preparation

In this work, delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powder was synthesized through a solid-state reaction method. The starting materials were high purity CuO (99.99%), Al_2O_3 (99.99%) and Fe_2O_3 (99.99%) powders. The powder mixtures in stoichiometric compositions were grinded using an alumina mortar for 4 h, followed by sintering at 1373 K for 24 h in air, and instant cooling down to room temperature. After sintering, the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powders with $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ and 0.30 were grinded for 2 h. The solid solution of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powders was pressed into ceramics pellets of 12 mm diameter and 2.5 mm thickness under a pressure of 10 MPa. The ceramics pellets were sintered at 1373 K again for 12 h in air and instantly cooled down to room temperature.

2.2. Sample characterization

The as-grown CuAlO_2 with different Fe contents were characterized for their crystal phase structure, atomic-ion concentrations, and electrical conductivity. The crystal phase structure analysis was conducted by X-ray diffraction (XRD) technique using a Bruker D8 Advance instrument. Scanning electron microscopy micrographs (SEM, Zeiss EVO MA10) were taken in the backscattered electron imaging (BEI) mode for determining a single and mixed phases. The atomic-ion concentrations and oxidation states of the elements were identified by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) techniques at beamline 5.2 and beamline 2.2, respectively, at Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand. Finally, Hall effects were measured to determine electrical properties under a

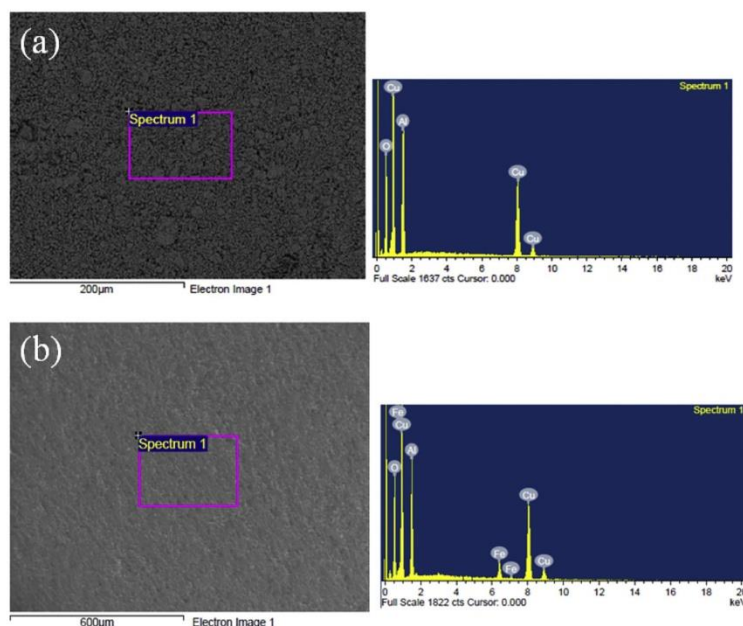


Fig. 4. SEM images and EDXS spectra of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (a) CuAlO_2 and (b) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ sample.

magnetic field of 1.5 T using a VersaLab™ instrument.

2.3. Sample preparation for characterization

Fig. 2 shows sample preparation for electrical properties measurements and atomic spectroscopic analysis. In Fig. 2a, the bulk samples were used for analysis of electrical properties such as electrical conductivity, carrier concentration and carrier mobility. The bulk sample was smashed into a half specimen for SEM observation as shown in Fig. 2b, while another sample was crushed into powder as seen in Fig. 2c and then used to analyze by XRD and XPS instruments. For XAS measurement, the sample powder was mixed with boron nitride (BN) powder in weight ratio of 3:17 and then pressed into ceramics pellets of 5 mm diameter as shown in Fig. 2d.

XAS techniques used the powder from crushing bulk samples mixed with boron nitride (BN) powder are in ratio 3:17 mg due to the edge-jump will be about 1, and pressed into ceramics pellets of 5 mm diameter are shown in Fig. 2d.

3. Results and discussion

Fig. 3 shows the XRD patterns of the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powders with $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ and 0.30 . The samples with Fe content $x < 0.20$, showed a single phase corresponding with delafossite structure in the R-3m space group (JCPDS file No. 35-1401). The crystal orientations were (006), (101), (012) and (104) planes for the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powders with $x < 0.20$. The peak positions of delafossite phase are shifted to lower angle as the Fe content increased. It causes the Fe substituted into Al position in delafossite CuAlO_2 expand lattice constant due to the larger size Fe atom compared with Al atom [2,17,20]. The (006) plane is relevant with c-axis of the

delafossite structure in R-3m space group [21,22]. However, when the Fe content was $x \geq 0.20$, the samples showed the presence of mixture of phases of delafossite, CuO, CuAl_2O_4 and CuFe_2O_4 . The CuO, CuAl_2O_4 and CuFe_2O_4 were segregated in CuAlO_2 as split phases at high Fe content, which indicates doping limit of Fe content in CuAlO_2 .

Fig. 4 shows SEM images in BEI mode and EDXS spectra of the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ samples. From BEI images of CuAlO_2 (Fig. 4a) and $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ (Fig. 4b) samples, it was found the pure phases in both samples. In addition, EDXS spectra confirm the existence of Fe in $\text{CuAl}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_2$ sample. However, when increase the Fe-content to $x = 0.30$ ($\text{CuAl}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$), we found the presence of an additional phase forming around the delafossite phases shown in Fig. 5. From EDXS spectra, the impurity phases in $\text{CuAl}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ sample corresponding with CuO (Fig. 5b) and spinel (Fig. 5c) phases, respectively. The result from interpreting the BEI images agreed with the XRD pattern in Fig. 3.

Fig. 6 shows the “a” and “c” lattice constants obtained from the delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples (dot) and the Vegard’s law (fitting line). A relationship between lattice constants and composition (x) of the solid-solution can be calculated by using Vegard’s law [23,24] given by

$$(a, c)_{\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2} = (1 - x)(a, c)_{\text{CuAlO}_2} + x(a, c)_{\text{CuFeO}_2},$$

The JCPDS file No. 35-1401 and JCPDS file No. 39-0246 were used as a standard for lattice constants of CuAlO_2 and CuFeO_2 compounds, respectively. From lattice constants of the delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples can be obtained by XRD pattern using hexagonal formula [25] given by

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

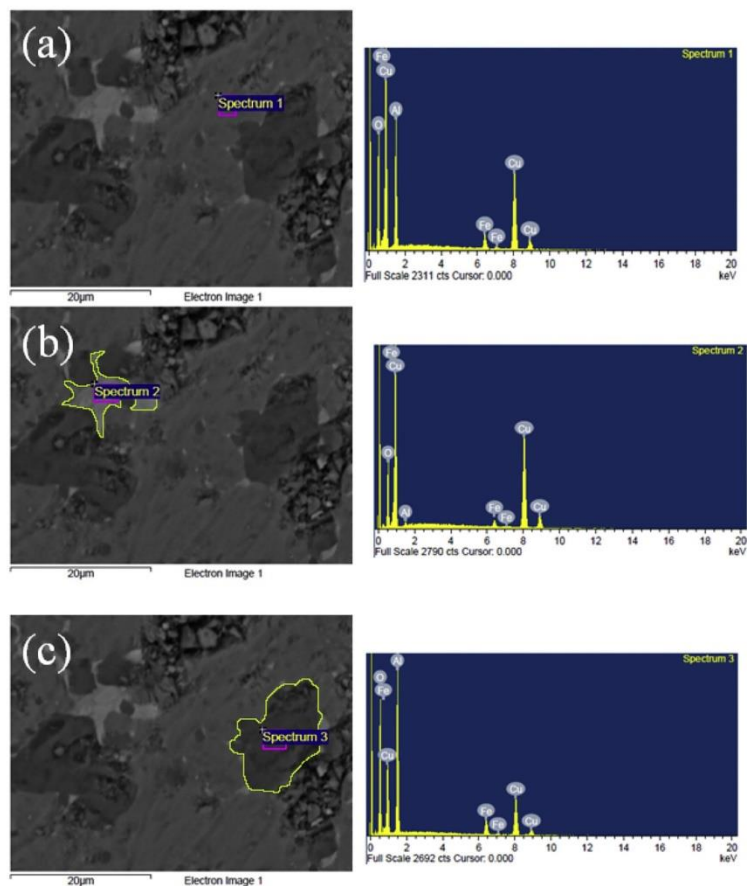


Fig. 5. SEM images and EDXS spectra of the $\text{CuAl}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{O}_2$ sample: marking area indicted different phases of (a) delafossite phases (b) CuO phases and (C) spinel phases.

where h, k, l are the Miller indices, a and c are the lattice constants of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples and d is the distance between two consecutive planes. The magnitude of “ a ” increased almost linearly with the increase of Fe content in the material, and the linear interpolation has a good agreement with Vegard’s law. The variations of “ a ” values could be attributed to the substitution of Fe into Al sites of the samples [4,5]. The results confirmed the Fe atoms substituted into the Al sites in delafossite CuAlO_2 due to larger size of Fe atom compared with that of Al atom. However, the relationship between “ c ” lattice constant and composition (x) of the delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples did not correspond with the Vegard’s law. The Cu atoms in the samples caused the lattice constant “ c ” values error, which is explained in the next section.

All XPS spectra were measured with a PHI 5000 Versa Probe III instrument. The relative sensitivity factor (RSF) of Cu $2p_{3/2}$, Al $2p$, Fe $2p_{3/2}$ and O $1s$ core levels were corresponding with 2.626, 0.256, 1.964 and 0.733, respectively. Fig. 7 shows the XPS spectra of Cu $2p_{3/2}$ core levels of the CuAlO_2 and the Fe doped CuAlO_2 samples. The Cu $2p_{3/2}$

core levels can be deconvoluted into two Gaussian peaks, which corresponding to Cu^{1+} (yellow) and Cu^{2+} (blue) at about 931.7–932.6 and 933.5–934.5 eV, respectively [9,26,27]. For CuAlO_2 sample, the total atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ about 0.163. The maximum total atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ was obtained for CuAlO_2 with Fe content of 10 at. % is shown in Table 1.

As seen in Fig. 8a, the binding energy of all delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ powders is located at about 74 eV corresponding to Al $2p$ (Al^{3+}) peak [9,28]. Fig. 8b, c and d shows the Fe $2p_{3/2}$ core levels of delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples with $x = 0.05, 0.10$ and 0.15 , respectively. The core levels of Fe $2p_{3/2}$ were deconvoluted by Gaussian distribution into two peaks that are located at about 709.4 and 710.6 eV, and are corresponding to the oxidation states of Fe^{2+} (yellow) and Fe^{3+} (blue), respectively [29,30]. The ratios of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in Fe doped into CuAlO_2 are shown in Table 1.

Fig. 9a–d presents deconvoluted O $1s$ XPS core level spectra of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples. Three peaks represented “i” (red),

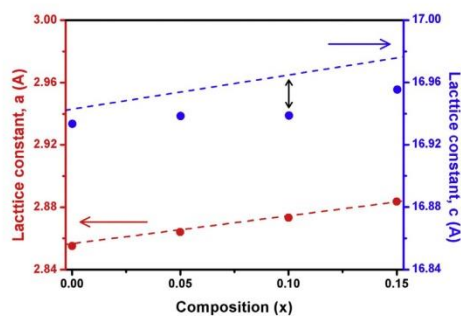


Fig. 6. “a” and “c” lattice constants of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

“ii” (yellow) and “iii” (blue), are located at about 530.0, 531.0 and 532.0 eV, respectively. These peaks could be identified as lattice oxygen, interstitial oxygen and surface adsorbed oxygen [31–33]. Lattice oxygen is the oxygen atoms bonding with Cu, Al or Fe atoms in crystal structure. Table 1 shows the analytical data of the relative peak area of the deconvoluted spectra. As the Fe concentration increased, the relative area of peak “ii” to peak “i” also increased from 28.5% to 38.7%, indicating an increase in the interstitial oxygen content of the material. The interstitial oxygen is similar to the excess oxygen inserted into triangular Cu planes of delafossite CuAlO_2 [34,35]. The larger size of Fe atoms compared with Al atoms, is good for the insertion of oxygen atoms in triangular Cu planes as a result the Cu-Cu distance also

Table 1

Fitting data on XPS spectrum of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

Composition (x)	Cu^{2+} Cu^{1+}	Fe^{2+} Fe^{3+}	Peak area (relative to lattice oxygen) (%)	
			Interstitial oxygen	Surface adsorbed oxygen
0.00	0.164	–	28.5	29.0
0.05	0.386	2.367	33.7	34.7
0.10	0.554	1.229	37.4	39.1
0.15	0.456	0.427	38.7	42.6

increased (“a” lattice constant increased). Moreover, the relative area of peak “iii” to peak “i” is increased with the increase of Fe concentration, which shows that Fe can improve the surface oxygen adsorption capability of CuAlO_2 .

The Cu K-Edge XAS measurements were obtained in transmission mode using time-resolved X-ray absorption spectroscopy (TR-XAS). Fig. 10a shows the Cu XAS data in X-ray absorption near edge structure (XANES) spectra range of standard samples Cu_2O (Cu^{+1}) and CuO (Cu^{2+}), and $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ with $x = 0.00, 0.05, 0.10$, and 0.15 . The delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples present two peaks corresponding with Cu_2O (Cu^{+1}) standard and CuO (Cu^{2+}) standard at photon energy about 8982 and 8998 eV, respectively. The result was in good agreement with results of Joshi et al. who reported the appearance of Cu^{1+} and Cu^{2+} ions in Cu-based delafossites compound by using the XAS technique [36]. The total atomic amounts of Cu^{1+} ions and Cu^{2+} ions in $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples, analyzed by Linear Combination Fitting (LCF) on XANES spectra range are shown in Fig. 10b. The total atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ obtained by XAS technique (Table 2) was found close to that obtained by XPS technique. Both results confirmed the

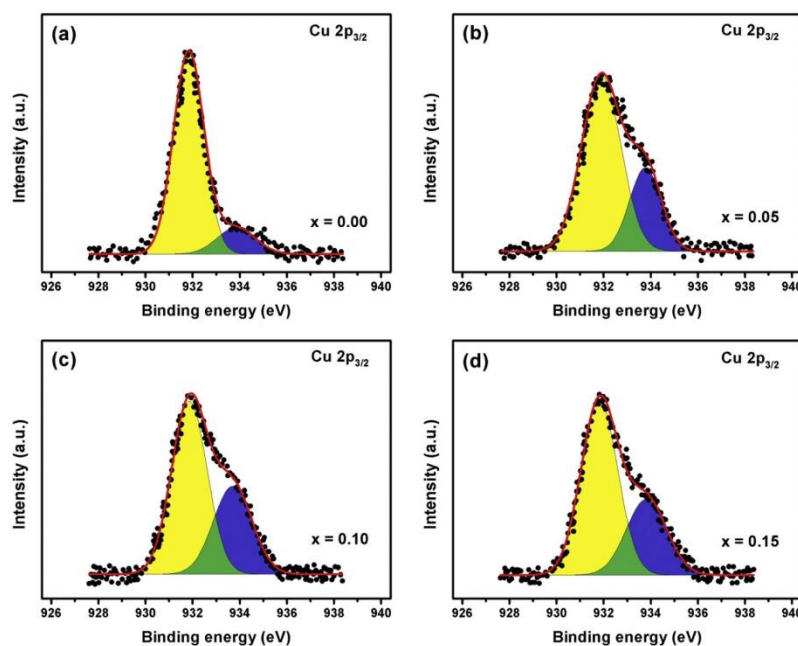


Fig. 7. Cu $2p_{3/2}$ core levels of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

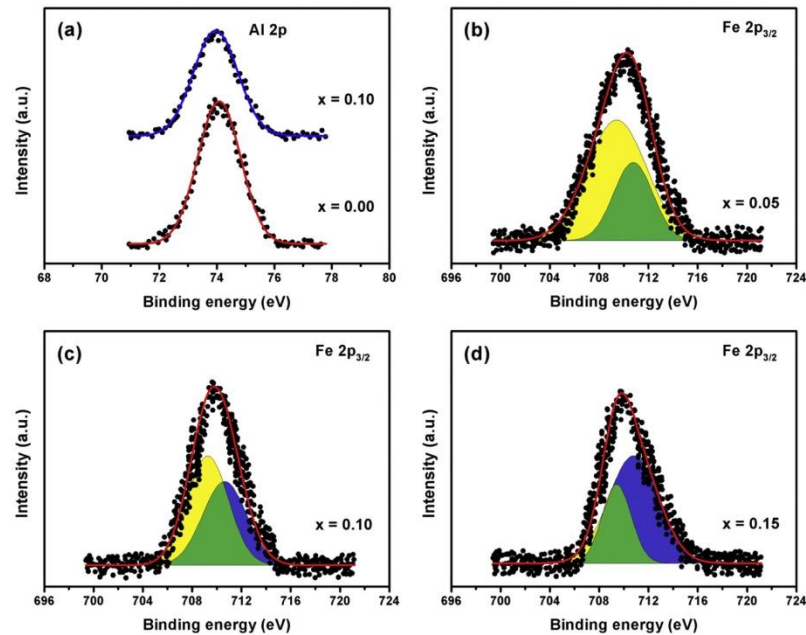
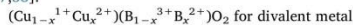


Fig. 8. (a) Al 2p core levels of $x = 0.00$ and 0.10 of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples and (b–d) Fe $2p_{3/2}$ core levels of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

constitution of Cu ions (Cu^{+1} and Cu^{2+}) and the ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ in $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ samples.

According to previous studies, the atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ on the Cu-based delafossite change according to the amount of divalent metal ions doped into the crystal structure and excess oxygen inserted into triangular Cu planes [37,38]. Therefore, divalent metal ions and interstitial oxygen cause a change in the total atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ for the delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, which follows the relationship [37,38]:



$(\text{Cu}_{1-2\delta}^{1+}\text{Cu}_{2\delta}^{2+})\text{B}^{3+}\text{O}_{2+\delta}$ for excess oxygen where B^{3+} is the trivalent metal ions and B^{2+} is the divalent metal ion. From Fig. 6, the obtained “c” values of the samples were found lower than “c” values obtained through Vegard’s law, which is probably caused by of the presence of Cu^{2+} ions in samples which have smaller size Cu^{2+} (ionic radii = 87 pm) compared with Cu^{1+} (ionic radii = 91 pm) and also Cu–O bond are parallel to the c-axis. The amounts of Cu^{2+} ions obtained by XPS and XAS techniques is corresponding with the variations of “c” lattice constant calculated by XRD data. On the other hand, Fe^{2+} (ionic radii = 75 pm) due to low concentration of Fe in samples and the FeO_6 (BO_6) without parallel to c-axis and a-axis has a very little influence on the lattice constants (“c” and “a”). Therefore, Cu atom has the most effects on the “c” lattice constant of the pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples. The Hall coefficient of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples with $x = 0.00, 0.05, 0.10$, and 0.15 , are shown in Table 2. Apparently, the pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples are p-type semiconductor.

Fig. 11 shows the carrier concentration (n) and carrier mobility (μ) of delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples. The carrier concentration increases with Fe concentration increase from $x = 0.00$ to $x = 0.10$. The

maximum carrier concentration (n) of $8.09 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ was obtained for $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples with Fe content of 10 at.%. However, when Fe content increased to > 10 at.%, the carrier concentration in samples tended to decrease. The variations of carrier concentration correspond with the total ratio of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$. The carrier mobility can be calculated by the relationship of σ, n and $\mu, \sigma = nq\mu$, where σ is the electrical conductivity and q is the charge of carrier. In this work, the carrier mobility was quite constant due to the grain size increase with Fe addition to CuAlO_2 [17,18], which reduces carrier-carrier scattering from carrier concentration increased. Electrical conductivity data obtained at room temperature for all the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples is shown in Table 3. The electrical conductivity increases at low concentration of Fe due to the increase in carrier concentration and grain size. On the other hand, the electrical conductivity decreases at high concentration of Fe which is due to formation of $\text{CuO}, \text{CuAl}_2\text{O}_4$ and CuFe_2O_4 phase in samples [15,34].

4. Conclusion

In this work, the in-depth mechanism of the effect of carrier concentration in Fe doped CuAlO_2 on was studied. The total atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ obtained by XAS result were consistent with data obtained through XPS technique. In addition, Fe doping can improve the interstitial oxygen and surface oxygen adsorption capability of CuAlO_2 . The variations of carrier concentration due to the hole density in CuAlO_2 caused by double effects, divalent metal ions (Fe^{2+}) doping and excess oxygen ($\text{O}_{2+\delta}$). The results indicated that the maximum amount of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ in solid solution as Fe content of 10 at.%. The carrier concentration increased as Fe concentration increased, which reached maximum of $8.09 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ for CuAlO_2 with Fe content of 10 at.%.

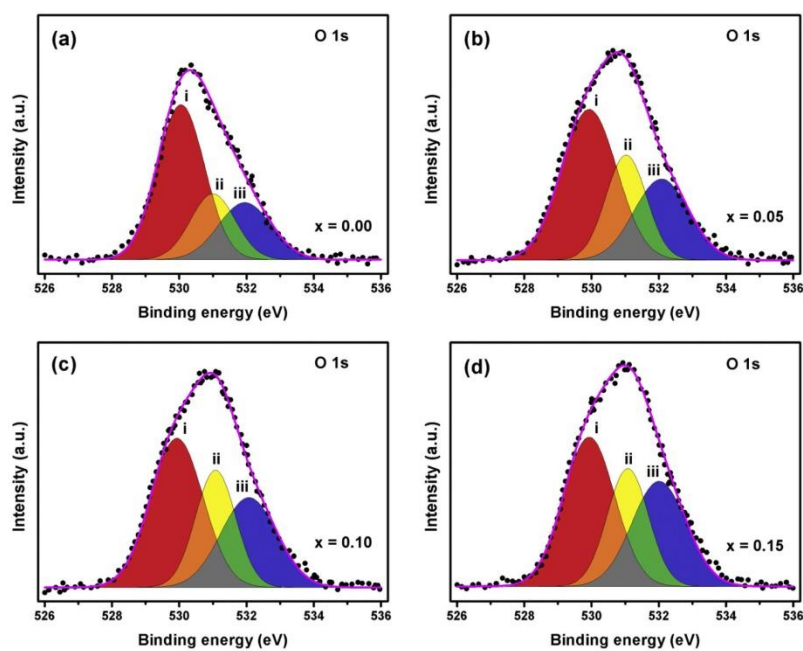


Fig. 9. Deconvoluted O 1s XPS core level spectra of delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

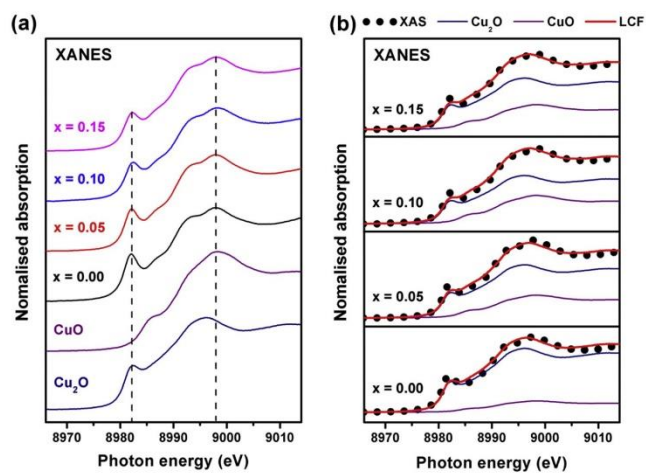


Fig. 10. Cu K-Edge XAS spectrum of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples (a) XAS data and (b) LCF on XANES spectrum range of $x = 0.0$ and 0.10 .

Table 2
total atomic ratios of $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ by LCF on XANES spectra and Hall coefficient for pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

Fe-content in $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (x)	0.00	0.05	0.10	0.15
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$	0.163	0.391	0.541	0.445
Hall coefficient (cm^2/C)	232.05	37.83	7.72	15.06

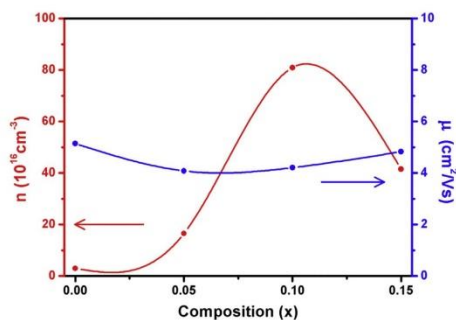


Fig. 11. Carrier concentration and carrier mobility of pure delafossite $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

Table 3
Electrical conductivity of the $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ samples.

Fe-content in $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (x)	0.00	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
Electrical conductivity (S/cm)	0.024	0.108	0.544	0.320	0.020	0.012

Acknowledgements

This work is supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand.

References

- [1] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tateb, A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 265–270.
- [2] M. Marquardt, N. Ashmore, D. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [3] M. John, S. Heuss-Albichler, S.H. Park, A. Ullrich, G. Benka, N. Petersen, D. Rettenwander, S.R. Horn, Low-temperature synthesis of CuFeO_2 (delafossite) at 70 °C: a new process solely by precipitation and ageing, *J. Solid State Chem.* 233 (2016) 390–396.
- [4] B.J. Ingram, B.J. Harder, N.W. Hrabec, T.O. Mason, Transport and defect mechanisms in cuprous delafossites. 2. Cu_2O and CuYO_2 , *Chem. Mater.* 16 (2004) 5623–5629.
- [5] M.F. Iozzi, P. Vajeeston, R. Vidya, P. Ravindranab, H. Ejjellv, Structural and electronic properties of transparent conducting delafossite: a comparison between the AgBO_2 and CuBO_2 families (B = Al, Ga, In and Sc, Y), *RSC Adv.* 5 (2015) 1366–1377.
- [6] J. Pellicer-Porresa, A. Segura, A.S. Gilliland, On the band gap of CuAlO_2 delafossite, *Appl. Phys. Lett.* 88 (181904) (2006) 1–3.
- [7] F. Igbani, M. Li, Y. Hu, Z.K. Wang, L.S. Liao, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 1326–1335.
- [8] D.O. Scanlon, K.G. Godinho, B.J. Morgan, G.W. Watson, Understanding conductivity anomalies in Cu^I -based delafossite transparent conducting oxides: theoretical insights, *J. Chem. Phys.* 132 (024707) (2010) 1–10.
- [9] J. Luo, Y.J. Lin, H.C. Hung, C.J. Liu, Y.W. Yang, Tuning the formation of p-type defects by peroxidation of CuAlO_2 films, *J. Appl. Phys.* 114 (033712) (2013) 1–5.
- [10] N. Daichakomphu, R. Sakdanuphab, A. Harnwungmuong, S. Pinitsoontorn, A. Sakulalavek, Achieving thermoelectric improvement through the addition of a small amount of graphene to CuAlO_2 synthesized by solid-state reaction, *J. Alloys*

- [11] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, M. Morales, Influence of Cd impurity on the electronic properties of CuAlO_2 delafossite: first-principles calculations, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 5517–5528.
- [12] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, Changes induced by the presence of Zn or Ni impurity at Cu sites in CuAlO_2 delafossite, *Solid State Commun.* 125 (2003) 175–178.
- [13] A.N. Banerjee, C.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay, Effect of excess oxygen on the electrical properties of transparent p-type conducting CuAlO_{2+x} thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 89 (2005) 75–83.
- [14] S. Yanagiya, N. Van Nong, J. Xu, N. Pryds, The effect of (Ag, Ni, Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate, *Materials* 3 (2010) 318–328.
- [15] Y. Lu, K. Maeda, K. Sagara, L. Hao, Y.R. Jin, Improvement of thermoelectric properties of CuAlO_2 by excess oxygen doping in annealing, *Mater. Sci. Forum* 750 (2013) 134–137.
- [16] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Electronic structure and thermoelectric properties of the delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1282–1286.
- [17] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO_2 by adding Fe_2O_3 , *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 1–6.
- [18] Y.C. Liou, L.S. Chang, Y.M. Lu, H.C. Tsai, Effects of mechanical milling on preparation and properties of $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ thermoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3619–3624.
- [19] V. Siritwongrunson, R. Sakdanuphab, A. Sakulalavek, Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ material, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 11102–11109.
- [20] S. Pantian, R. Sakdanuphab, A. Sakulalavek, Effect of starch addition on structural, electrical and thermal properties of delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$, *Mater. Sci. Eng. B* 226 (2017) 39–46.
- [21] Z. Deng, X. Fang, S. Wua, Y. Zhao, W. Dong, J. Shao, S. Wang, Structure and optoelectronic properties of Mg-doped CuFeO_2 thin films prepared by sol-gel method, *J. Alloys Compd.* 577 (2013) 658–662.
- [22] Y.H. Chuai, B. Hu, Y.D. Li, H.Z. Shen, C.T. Zheng, Y.D. Wang, Effect of Sn substitution on the structure, morphology and photoelectricity properties of high c-axis oriented $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ thin film, *J. Alloys Compd.* 627 (2015) 299–306.
- [23] M. Lalanne, A. Barnab, F. Mathieu, Ph. Tailhades, Synthesis and thermostructural studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ delafossite solid solid with $0 \leq x \leq 1$, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 6065–6071.
- [24] B.J. Haycock, M.K. Rice, J.P. Lewis, High-throughput calculations of alloyed delafossite materials: application to $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, *Comput. Mater. Sci.* 86 (2014) 155–164.
- [25] K.V. Khot, S.S. Mali, N.B. Pawar, R.R. Kharade, R.M. Mane, V.V. Kondalkar, P.B. Patil, P.S. Patil, C.K. Hong, J.H. Kim, J. Heo, P.N. Bhosale, Development of nanocoral-like $\text{Cd}(\text{SSe})$ thin films using an arrested precipitation technique and their application, *New J. Chem.* 37 (2014) 5964–5974.
- [26] R. Tararam, I.K. Bdkin, N. Panwar, J.A. Varela, P.R. Bueno, A.L. Kholkin, Nanoscale electromechanical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_2\text{O}_{12}$ ceramics, *J. Appl. Phys.* 110 (052019) (2011) 1–5.
- [27] H. Liu, J. Xie, P. Liu, B. Da, Effect of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ratio on the catalytic behavior of anhydrous Nieuwland catalyst during dimerization of acetylene, *Catalysts* 6 (120) (2016) 1–11.
- [28] J. Sun, Y. Huang, H. Gong, Improved mobility and conductivity of an Al_2O_3 incorporated indium zinc oxide system, *J. Appl. Phys.* 110 (023709) (2011) 1–6.
- [29] P. Li, Y.H. Lin, C.W. Nan, Effect of nonmagnetic alkaline-earth dopants on magnetic properties of BiFeO_3 thin films, *J. Appl. Phys.* 110 (033922) (2011) 1–5.
- [30] G. Chen, J.J. Peng, C. Song, F. Zeng, F. Pan, Interplay between chemical state, electric properties, and ferromagnetism in Fe-doped ZnO films, *J. Appl. Phys.* 113 (104503) (2013) 1–7.
- [31] H. Dong, Z. Li, X. Xu, Z. Ding, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Visible light-induced photocatalytic activity of delafossite AgMO_2 (M = Al, Ga, In) prepared via a hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 551–556.
- [32] B.P. Payne, M.C. Biesinger, N.S. McIntyre, The study of polycrystalline nickel metal oxidation by water vapour, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 175 (2009) 55–65.
- [33] S. Bensaid, N. Russo, Low temperature DPF regeneration by delafossite catalysts, *Catal. Today* 176 (2011) 417–423.
- [34] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, Synthesis and characterization of $\text{CuFe}_{2-x}\text{S}_x$ delafossite powders, *Solid State Ionics* 177 (2006) 607–612.
- [35] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, Oxygen storage capacity of CuMO_2 (M = Al, Fe, Mn, Ga) with a delafossite-type structure, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 183–188.
- [36] T. Joshi, T.R. Senty, R. Trappen, J. Zhou, S. Chen, P. Ferrari, P. Borisov, X. Song, M.B. Holcomb, A.D. Bristow, A.L. Cabrera, D. Lederman, Structural and magnetic properties of epitaxial delafossite CuFeO_2 thin films grown by pulsed laser deposition, *J. Appl. Phys.* 117 (013908) (2015) 1–8.
- [37] A. Barnabe, E. Mugnier, L. Presmanes, Ph. Tailhades, Preparation of delafossite CuFeO_2 thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3468–3470.
- [38] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabe, P. Tailhades, Thermoelectric and transport properties of delafossite CuCrO_2 :Mg thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Nano* 7 (157) (2017) 1–16.

ภาคผนวก ค

Journal of Physics and Chemistry of Solids 134 (2019) 29–34



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jpcsFigure of merit improvement of delafossite CuAlO_2 with the addition of Fe and grapheneNoppanut Daichakomphu^a, Adul Harnwungmoung^b, Narong Chanlek^c,
Rachsak Sakdanuphab^{d,e}, Aparporn Sakulalavek^{d,e,*}^a Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand^b Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Nonthaburi, 11000, Thailand^c Synchrotron Light Research Institute (Public Organization), 111 University Avenue, Muang District, Nakhon Ratchasima, 30000, Thailand^d College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand^e Thailand Center of Excellence in Physics, Commission on Higher Education, Bangkok, 10400, Thailand

ARTICLE INFO

Keywords:

CuAlO₂

Fe doped

Graphene

Thermoelectric properties

ABSTRACT

This study investigated the synthesis of delafossite CuAlO_2 with Fe and graphene through a solid-state reaction method. The results of X-ray diffractometry showed that graphene was insoluble in delafossite CuAlO_2 while Fe was substituted into Al sites, expanding the d-spacing. From X-ray photoelectron spectroscopy, graphene induced excess oxygen in the delafossite CuAlO_2 structure via C–O–Cu bonds and improved the electrical conductivity. In addition, the thermal conductivity was reduced due to generation of point defects, phonon-phonon Umklapp and carrier-phonon scattering. The addition of Fe and graphene in CuAlO_2 shows an improvement of ZT to 0.0114 at 573 K. This is attributable to its increase in charge carrier density, as well as a decrease in thermal conductivity. This study highlights the benefits of combining Fe and graphene in delafossite CuAlO_2 as a prospective process for attaining a high figure of merit thermoelectric materials.

1. Introduction

Oxide-based thermoelectric materials have attracted much attention due to their application in high temperature waste heat recovery and power generation. Thermoelectric devices allow direct energy conversion from heat to electrical energy, contain no moving parts and are pollution-free upon usage [1,2]. The effectiveness of the thermoelectric performance can be defined by the figure of merit $ZT = \alpha^2 \sigma T / k_{tot}$, where α is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, T is the absolute temperature and k_{tot} is the total thermal conductivity (including electronic thermal conductivity and lattice thermal conductivity). Thus, in order to improve thermoelectric performance, Seebeck coefficient and electrical conductivity has to be increased, whereas thermal conductivity has to be decreased.

Due to their thermoelectric potential and affordability, there has been growing interest in delafossite compounds with a general formula of $A^+B^{3+}O_2$ — predominantly copper-based compounds, namely CuFeO_2 , CuCrO_2 , and CuAlO_2 [3]. For instance, CuAlO_2 has been extensively researched as a p-type thermoelectric oxide because of its non-toxicity, ease of synthesis, high temperature oxidative properties, as well as the low-cost of its raw-materials. In spite of these benefits,

CuAlO_2 compounds exhibit low electrical conductivity ($\sim 10^1$ to $10^{-4} \text{ s cm}^{-1}$) and low ZT values [4], which is a unique feature of p-type semiconductor materials with high energy gap ($> 3.2 \text{ eV}$ for CuAlO_2) are due to the low-carrier mobility [5,6]. Consequently, various techniques with the aim at enhancing the electrical conductivity and ZT value of CuAlO_2 have been employed. These include doping the material with acceptors (on either Cu or B^{3+} sites) and loading with extra oxygen [7–11]. Also, previous research suggests that the electrical conductivity of CuAlO_2 can also be enhanced by several techniques including techniques of doping of Cu or B^{3+} sites in a delafossite compound containing a divalent 3d cations [12]. Doping Fe onto Al (B^{3+}) sites of CuAlO_2 is indeed, an appealing way to increase electrical conductivity and also improve ZT value due to its simple synthesis and availability of low-cost materials [13–17]. To achieve an optimal electrical conductivity and a desirable power factor ($\alpha^2 \sigma$), an ideal ratio of 10 to a percentage % Fe composition must be used. But, as the Fe ratio was increased to over 10 at. %, mixtures of CuO , CuAl_2O_4 and CuFe_2O_4 compounds phases were observed. This also resulted in a decrease in power factor and its electrical conductivity [13,17].

Graphene has also been used to improve the ZT value of thermoelectric materials in composite-materials, such as PbTe -graphene,

* Corresponding author. Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Rd. Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand.
E-mail address: aparporn.sa@kmitl.ac.th (A. Sakulalavek).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.032>

Received 15 March 2019; Received in revised form 29 April 2019; Accepted 22 May 2019

Available online 23 May 2019

0022-3697/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

CoSb₃-graphene, and Bi₂Te₃-graphene [18–20]. Based on our previous research, the addition of graphene to CuAlO₂ could enhance the electrical conductivity and ZT value [21]. The maximum value of electrical conductivity and ZT of CuAlO₂ compound were achieved where the content of graphene is at 0.05 wt%. In this work, the thermoelectric properties of CuAlO₂, prepared by the combination effects of Fe and graphene, were investigated. This paper is a preliminary investigation into this area, of which could further serve to inform us a deeper understanding into the complex processes of how Fe and graphene affect thermal and electrical conductivity.

2. Experiment details

2.1. Sample preparation

In this work, synthesis of delafossite CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ powder was carried out by a solid-state reaction procedure. High purity CuO, Al₂O₃ and Fe₂O₃ powders (Sigma-Aldrich) were used as source materials. A stoichiometric mixture of the compounds were ground with an alumina mortar for 4 h, sintered for 24 h in the air at 1373 K and immediately cooled down to room temperature. Once sintering is complete, the CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ powders were ground for 2 h. The delafossite powders of CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂. The delafossite powder mixture of CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ and 0.05 wt% graphene nanopowder (www.graphene-supermarket.com) were also combined and ground for 2 h. The graphene nanopowder has an average flake thickness of 12 nm (less than 30–50 monolayers). Next, ceramic pellets the size of 12 mm in diameter and 2.5 mm thickness were created from a solid solution of CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂, and CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂-graphene at a uniaxial pressure at 10 MPa. Later, these pellets were immediately cooled down to room temperature after being sintered for 12 h at 1373 K. The CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ and CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂-graphene samples are hereby designated as CAFO and CAFO-G, respectively.

2.2. Sample characterization

A Bruker D8 Advance X-ray diffractometer was used to measure and analyse the crystal phase structure. Scanning electron microscopy micrographs (SEM, Zeiss EVO MA10) was used to investigate the effect of Fe and graphene addition on the grain size of CuAlO₂. The concentrations of atomic ions and the degree of oxidation state of the elements were determined with an X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using an ULVAC-PHI instrument, model PHI 5000 Versa Probe III instrument at beamline 5.3, Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand. VersaLab™ was utilised as a measurement tool for Hall effects at a magnetic field of 1.5 T. A ULVAC-RIKO ZEM-3 device was utilised for measuring Seebeck coefficient as well as electrical conductivity from 323 K to 723 K. The thermal conductivity was measured by an ULVAC-RIKO, model TC-7000 instrument. The characterization results of CuAlO₂ (CAO) and CuAlO₂-graphene (CAO-G) samples from Ref. [21], SEM images and XPS data of the samples were used for comparison.

3. Results and discussion

The XRD patterns of the CAFO and CAFO-G samples are demonstrated in Fig. 1. All samples exhibited a single phase corresponding to the JCPDS file No. 35-1401 (CuAlO₂) of the delafossite structure in the R-3m space group. The crystal orientation of the samples were the (006), (101), (012), (104), (009), (107) and (018) planes. However, the peak positions are shifted to lower angle compared with the JCPDS file, which indicates that the larger Fe atoms replaced the Al atoms at their binding sites in the delafossite CuAlO₂ [17]. The peak positions were not shifted with the addition of graphene (CAFO-G compared with CAFO) graphene crystal structure was not detected in the CAFO-G sample. This result is similar with the addition of graphene to CuAlO₂ [21]. In addition, *a* and *c* lattice parameters of CAFO and CAFO-G

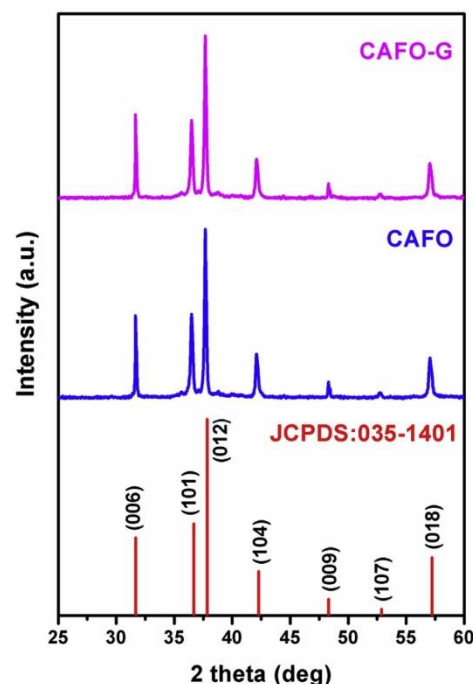


Fig. 1. XRD patterns of the CAO database, CAFO and CAFO-G samples.

Table 1
Ratios of *c* and *a* lattice parameters of the powder of CAFO and CAFO-G.

Sample	JCPDS: 35-1401	CAO [21]	CAO-G [21]	CAFO	CAFO-G
c/a	5.929	5.927	5.928	5.895	5.896

samples were determined by UnitCellWin software and compared with those of CAO and CAO-G references [21]. No notable variances in the *c* and *a* ratios of CAFO resulted when compared with the CAFO-G samples (Table 1); this could be because graphene is insoluble in CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂. Therefore, graphene was segregated in delafossite CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂ as a split phase, e.g. in a composite substance.

Fig. 2 shows SEM images of the delafossite CuAlO₂ (CAO) samples with the addition of graphene (CAO-G), Fe (CAFO) and combination (CAFO-G). The addition of Fe into CuAlO₂ affects grain size variation. The average grain size of CAFO (Fig. 2(c)) and CAFO-G (Fig. 2(d)) samples increased compared with that of CAO (Fig. 2(a)). It was due to the influence of the Fe substituted into Al site in the CuAlO₂ structure [13,14]. However, the addition of graphene into CuAlO₂ (CAO-G) slightly affects to the grain size as seen in Fig. 2(b).

Fig. 3 presents the O 1s XPS deconvoluted spectra of CAFO and CAFO-G samples, and additional XPS data of CAO and CAO-G. Three peaks in the O 1s spectra at 530.0, 531.0 and 532.0 eV can be observed, corresponding to the lattice oxygen (i), interstitial oxygen (ii) and surface adsorbed oxygen (iii), respectively [22,23]. Lattice oxygen is a kind of oxygen atoms situated within the crystal structure that bonded with Cu or Al atoms of the CAO and CAO-G samples and with

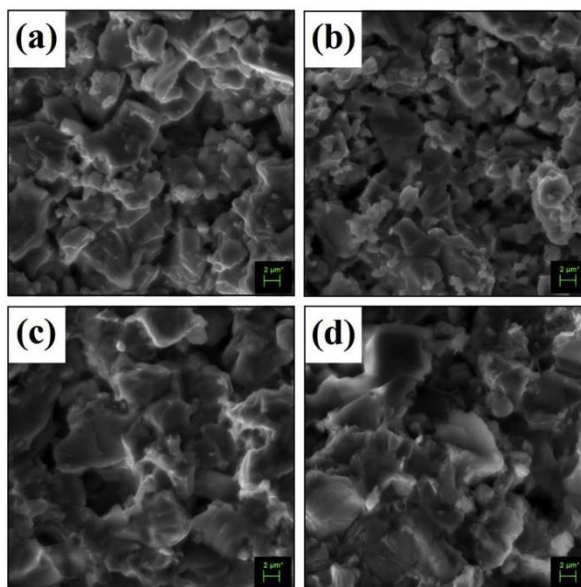


Fig. 2. SEM images of the (a) CAO, (b) CAO-G, (c) CAFO and (d) CAFO-G samples.

Cu, Al or Fe of the CAFO and CAFO-G samples. Interstitial oxygen is a kind of excess oxygen atoms inserted between triangular Cu planes of delafossite CuAlO_2 [24,25]. The relative areas of peak “ii” to peak “i” and peak “iii” to peak “i” are shown in Table 2. The relative peak area

from peak (ii) to peak (i) showed an increase from 28.3% to 35.9% after the addition of graphene, signifying a rise in the amount of interstitial oxygen in the delafossite CuAlO_2 . Previous studies reported that the small amount of graphene transforms ordinary delafossite CuAlO_2 into

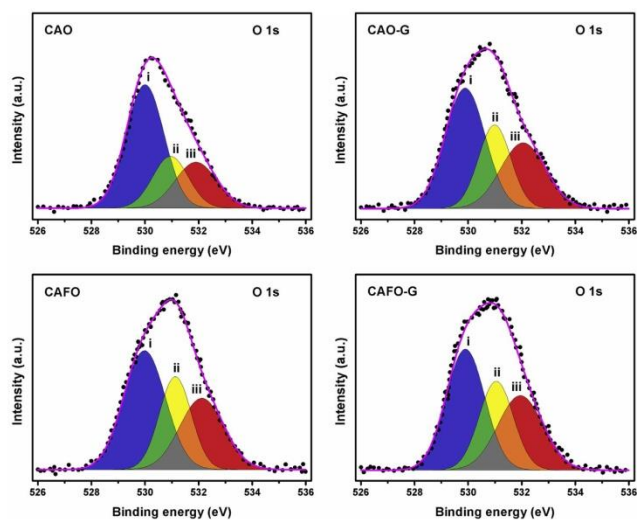


Fig. 3. O 1s XPS spectrum of the CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples.

Table 2
Fitted data of the O 1s XPS spectrum of CAO, CAFO, CAO-G and CAFO-G samples.

Samples	Peak area (relative to lattice oxygen) (%)	
	Interstitial oxygen	Adsorbed oxygen on the surface
CAO	28.3	28.9
CAO-G	35.9	38.0
CAFO	37.3	38.7
CAFO-G	39.3	41.8

electrically conductive delafossite CuAlO_2 by the formation of graphene oxide in the sintering process (confirmed by transmission electron microscopy (TEM) technique) [21]. Which the metal atoms are attached to the surface of the graphene layers via C–O–Metal bonds [26,27]. Therefore, the increase of interstitial oxygen in delafossite structure may be caused by graphene oxide via C–O–Cu bonds. However, the interstitial oxygen as a result of the addition of Fe (37.3%) was more than that from the addition of graphene (35.9%) as Fe doping into delafossite CuAlO_2 caused the Cu–Cu distance increased (triangular Cu planes increased). Furthermore, relative peak areas from (iii) to (i) both demonstrated an increase after the addition of Fe or graphene, implying that both Fe and graphene were able to enhance the ability of CuAlO_2 to absorb surface oxygen. The CAFO-G sample has maximum contents of interstitial oxygen and adsorbed oxygen on the surface of 39.3% and 41.8%, respectively. The oxidation state of Fe ions in delafossite CuAlO_2 can be considered directly from the Fe 2p XPS spectra on previous research, which shows the existence of Fe^{2+} (divalent metal) and Fe^{3+} (trivalent metal) [17]. According to previous studies, the amount of excess oxygen inserted between the triangular Cu planes and the amount of divalent metal ions doped into the crystal structure are mainly responsible for the improved electrical conductivity of the Cu-based delafossite [28,29].

Table 3 shows the room temperature electrical conductivity (σ) of CAFO and CAFO-G samples compared with CAO and CAO-G from Ref. [21]. The addition of Fe and graphene significantly improved the electrical conductivity. The addition of Fe and graphene in CuAlO_2 exhibited maximal electrical conductivity of 0.577 S/cm due to the increase in carrier concentration (n). In this work, the cause of the increase in carrier concentration could be explained by two effects. For the first, the addition of graphene caused the carrier concentration to increase as graphene generates excess oxygen in the delafossite CuAlO_2 structure as shown in the XPS data. For the second effect, the carrier concentration increased due to Fe enhancement of carrier concentration of CuAlO_2 as an effect of divalent metal ion doping and excess oxygen [17]. The carrier mobility (μ) was evaluated from the relationship of σ , n and μ , $\sigma = n\mu q$, where q is the charge of carrier. The carrier mobility decreases with graphene addition due to the carrier-carrier scattering in CAO-G and CAFO-G samples as a result of graphene composite [21]. Alternatively, Fe doped into CuAlO_2 shows higher carrier mobility as a result of the larger grain size and expanded lattice due to Fe substituted into the Al sites. Therefore, the carrier-carrier scattering from the increase of carrier concentration decreased [13,17]. For the reason above, the electrical conductivity of CuAlO_2 greatly increased with the addition of Fe and graphene (CAFO-G sample).

Table 3
Electrical conductivity (σ), carrier concentration (n) and carrier mobility (μ) of the CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples.

Samples	σ (S/cm)	n (10^{16} cm^{-3})	μ (cm^2/Vs)	Ref.
CAO	0.025	2.080	7.512	[21]
CAO-G	0.047	26.767	1.103	[21]
CAFO	0.537	80.879	4.149	this work
CAFO-G	0.577	90.831	3.970	this work

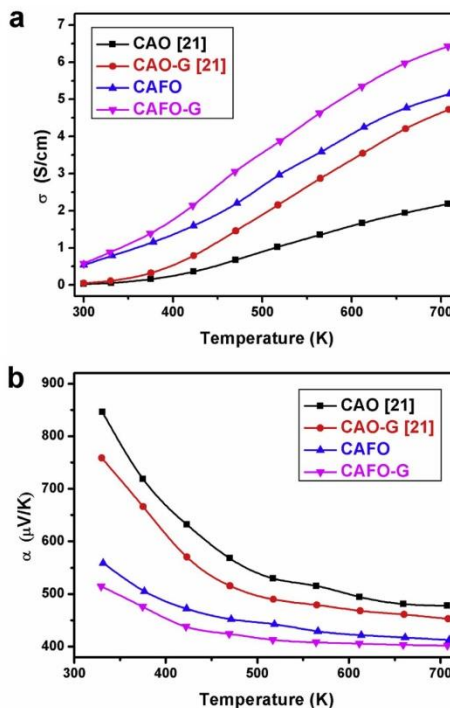


Fig. 4. (a) Electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient of the CAFO and CAFO-G samples compared to the CAO and CAO-G samples [21].

Fig. 4(a) shows the electrical conductivity (σ) of CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples as a function of temperature. All samples presented characteristics of a semiconductor whose electrical conductivity increased with the increase in temperature. Whilst its normal electrical conductivity is 2.0 S/cm at 700 K, the addition of Fe and graphene produced a maximal electrical conductivity of 6.4 S/cm at 700 K [21]. The temperature dependence of the Seebeck coefficient of CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples are presented in Fig. 4(b). For the addition of Fe and graphene, the Seebeck coefficient dramatically decreased, which was inversely proportional to carrier concentration and electrical conductivity. Therefore, the increase in carrier concentration from the addition of Fe and graphene in CuAlO_2 was a major cause of Seebeck coefficient reduction.

The temperature-dependent of total thermal conductivity of CAFO and CAFO-G samples compared with the CAO and CAO-G samples are presented in Fig. 5(a). As the temperature rose to a range of 300–600 K, the thermal conductivity decreased. The total thermal conductivity (k_{tot}) defined by $k_{\text{tot}} = k_{\text{ele}} + k_{\text{lat}}$ where k_{ele} is the electronic thermal conductivity and k_{lat} is the lattice thermal conductivity. k_{ele} is estimated from the Wiedemann–Franz relation, $k_{\text{ele}} = L_0 \sigma T$, where L_0 is the Lorenz number ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$) [11]. Substituting σ into the above equation, the k_{ele} values of the samples are very low compared with the k_{lat} . Therefore, the probable cause of the k_{tot} value that decreased with the addition of Fe and graphene was likely due to the lattice thermal conductivity. Fig. 5(b) highlight the temperature dependence of the fitted k_{lat} of CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples. The k_{lat} was

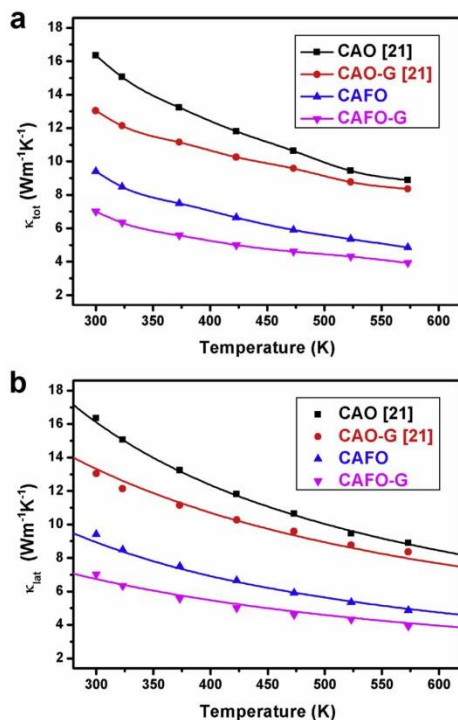


Fig. 5. (a) Total thermal conductivity and (b) fitting lattice thermal conductivity of the CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples. The solid lines are fitted curves to Eq. (1).

fitted according to the following Debye model [30]:

$$k_{lat} = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_c \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (1)$$

$$\tau_c^{-1} = \frac{\nu}{l} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega \quad (2)$$

where $y = \hbar\omega/kT$, ω , \hbar and k are the phonon frequency, Planck and Boltzmann constants respectively, θ_D and ν are Debye temperature (617.9 K for CuAlO_2) and velocity of sound (4505 m/s for CuAlO_2) [31]. Various scattering rate of phonons (τ_c) can be used to calculate the relaxation time as follows Eq. (2). The term $\frac{\nu}{l}$ represents phonon-boundary scattering; the term $A\omega^4$ represents point defect scattering (substitution defects, vacancies, interstitial defects); the term $B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right)$ represents phonon-phonon scattering; and $C\omega$ represents carrier-phonon scattering [30]. The fitting parameters (A , B and C) for k_{lat} were shown in Table 4.

Considering that a minor shifts in parameter B was observed with the addition of graphene, this signifies that the phonon-phonon Umklapp scattering was not affected by the integration of graphene into the delafossite structure matrix as demonstrated in a previous research [21]. Alternatively, Fe doped into CuAlO_2 obviously changed parameter B due to the mass fluctuations (differences in the atomic mass of Al and Fe) and strain fluctuations (difference in size of Al and

Table 4

Fitted parameters of k_{lat} of the CAFO and CAFO-G samples compared to the CAO and CAO-G samples.

Sample	A (10^{-43})	B (10^{-15})	C (10^{-4})	Ref.
CAO	2.72	2.31	2.78	[21]
CAO-G	3.79	2.21	8.98	[21]
CAFO	4.07	4.23	11.19	this work
CAFO-G	6.78	4.29	25.32	this work

Fe atoms) [32,33]. In the point defect scattering term (parameter A), the four defects that may improve the carrier concentration of delafossite CuAlO_2 compounds are (1) Cu and Al vacancies (V_{Cu} and V_{Al}), (2) Cu substitutions at Al sites (Cu_{Al}), and (3) interstitial oxygen (O_i) and (4) divalent metal ions substitutions at Al^{3+} sites [17,34]. The fitted results suggest that additional graphene within the delafossite structure (CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$) caused a rise in carrier concentration due to the numerous point defects caused by graphene, which correspond to the XPS data (interstitial oxygen). Similarly, the addition of Fe in CuAlO_2 can help generate point defects by two effects: interstitial oxygen and divalent metal ions doping [17]. Finally, both Fe and graphene contribute to the increase in parameter C (carrier-phonon scattering). Therefore, the addition of Fe (10% at.) produced a decrease in thermal conductivity as a consequence of the many point defects created by Fe and graphene, phonon-phonon Umklapp as well as the carrier phonon scattering as shown in the CAFO-G sample.

The dimensionless figure of merit (ZT) values determined according to the equation $ZT = (\sigma\alpha^2/k_{lat})T$ are listed in Fig. 6. The ZT values increased as the temperature increased from 323 to 573 K. Evidently, the ZT values increased with addition of graphene or Fe as maximum ZT values were observed. Therefore, the right amount of Fe and graphene has a significant impact on the thermoelectric properties of delafossite CuAlO_2 . A comparison of thermoelectric properties at approximately 573 K of delafossite CuAlO_2 with Ag, Zn, Ca Fe and graphene that were prepared by the solid-state reaction route is shown in Table 5. In this study, the CuAlO_2 with Fe (10% at.) and graphene (0.05% wt.) exhibited a higher ZT compared to the improved ZT value of CuAlO_2 by using another technique; this might be the significant cause of the dramatic increase of electrical conductivity and reduction of thermal conductivity.

4. Conclusion

In conclusion, the thermoelectric figure of merit of delafossite CuAlO_2 was improved with the addition of Fe and graphene due to the

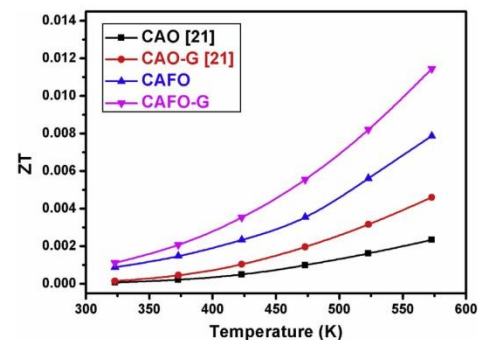


Fig. 6. ZT values of the CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples.

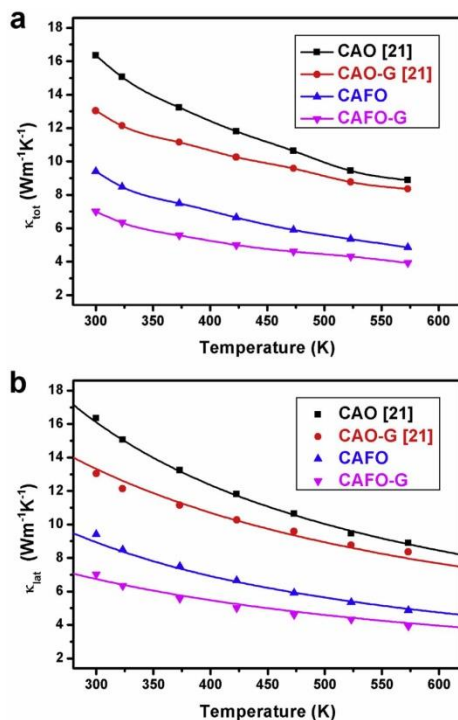


Fig. 5. (a) Total thermal conductivity and (b) fitting lattice thermal conductivity of the CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples. The solid lines are fitted curves to Eq. (1).

fitted according to the following Debye model [30]:

$$k_{lat} = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\theta_D} \tau_c \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy \quad (1)$$

$$\tau_c^{-1} = \frac{\nu}{l} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + C\omega \quad (2)$$

where $y = \hbar\omega/kT$, ω , \hbar and k are the phonon frequency, Planck and Boltzmann constants respectively, θ_D and ν are Debye temperature (617.9 K for CuAlO_2) and velocity of sound (4505 m/s for CuAlO_2) [31]. Various scattering rate of phonons (τ_c) can be used to calculate the relaxation time as follows Eq. (2). The term $\frac{\nu}{l}$ represents phonon-boundary scattering; the term $A\omega^4$ represents point defect scattering (substitution defects, vacancies, interstitial defects); the term $B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right)$ represents phonon-phonon scattering; and $C\omega$ represents carrier-phonon scattering [30]. The fitting parameters (A , B and C) for k_{lat} were shown in Table 4.

Considering that a minor shifts in parameter B was observed with the addition of graphene, this signifies that the phonon-phonon Umklapp scattering was not affected by the integration of graphene into the delafossite structure matrix as demonstrated in a previous research [21]. Alternatively, Fe doped into CuAlO_2 obviously changed parameter B due to the mass fluctuations (differences in the atomic mass of Al and Fe) and strain fluctuations (difference in size of Al and

Table 4

Fitted parameters of k_{lat} of the CAFO and CAFO-G samples compared to the CAO and CAO-G samples.

Sample	A (10^{-43})	B (10^{-15})	C (10^{-4})	Ref.
CAO	2.72	2.31	2.78	[21]
CAO-G	3.79	2.21	8.98	[21]
CAFO	4.07	4.23	11.19	this work
CAFO-G	6.78	4.29	25.32	this work

Fe atoms) [32,33]. In the point defect scattering term (parameter A), the four defects that may improve the carrier concentration of delafossite CuAlO_2 compounds are (1) Cu and Al vacancies (V_{Cu} and V_{Al}), (2) Cu substitutions at Al sites (Cu_{Al}), and (3) interstitial oxygen (O_i) and (4) divalent metal ions substitutions at Al^{3+} sites [17,34]. The fitted results suggest that additional graphene within the delafossite structure (CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$) caused a rise in carrier concentration due to the numerous point defects caused by graphene, which correspond to the XPS data (interstitial oxygen). Similarly, the addition of Fe in CuAlO_2 can help generate point defects by two effects: interstitial oxygen and divalent metal ions doping [17]. Finally, both Fe and graphene contribute to the increase in parameter C (carrier-phonon scattering). Therefore, the addition of Fe (10% at.) produced a decrease in thermal conductivity as a consequence of the many point defects created by Fe and graphene, phonon-phonon Umklapp as well as the carrier phonon scattering as shown in the CAFO-G sample.

The dimensionless figure of merit (ZT) values determined according to the equation $ZT = (\sigma\alpha^2/k_{lat})T$ are listed in Fig. 6. The ZT values increased as the temperature increased from 323 to 573 K. Evidently, the ZT values increased with addition of graphene or Fe as maximum ZT values were observed. Therefore, the right amount of Fe and graphene has a significant impact on the thermoelectric properties of delafossite CuAlO_2 . A comparison of thermoelectric properties at approximately 573 K of delafossite CuAlO_2 with Ag, Zn, Ca Fe and graphene that were prepared by the solid-state reaction route is shown in Table 5. In this study, the CuAlO_2 with Fe (10% at.) and graphene (0.05% wt.) exhibited a higher ZT compared to the improved ZT value of CuAlO_2 by using another technique; this might be the significant cause of the dramatic increase of electrical conductivity and reduction of thermal conductivity.

4. Conclusion

In conclusion, the thermoelectric figure of merit of delafossite CuAlO_2 was improved with the addition of Fe and graphene due to the

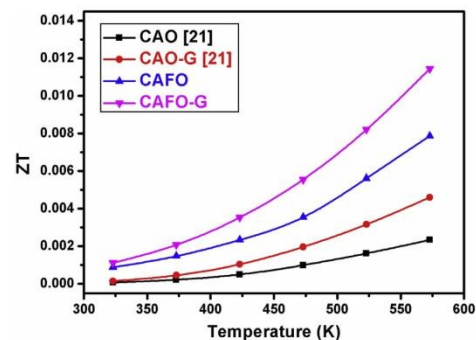


Fig. 6. ZT values of the CAO, CAO-G, CAFO and CAFO-G samples.

Table 5
Thermoelectric parameters of CuAlO₂ at 573 K prepared by the solid-state reaction method.

Doped/Mixed	Sintered temp. (K)	σ (S/cm)	α (μ VK ⁻¹)	K (W/mK)	ZT	Ref.
–	1423	1.1	564	5.5	0.0036	[34]
Ag (2% at.)	1423	2.4	472	6.9	0.0044	[34]
–	1373	1.3	590	–	–	[10]
Ag (2% at.) + Zn (2% at.)	1373	1.9	550	–	–	[10]
–	1473	0.8	495	–	–	[9]
Ca (10% at)	1473	1.2	535	–	–	[9]
Fe (5% at)	1473	1.8	450	–	–	[13]
Fe (10% at)	1473	2.8	405	–	–	[13]
Fe (20% at)	1473	0.2	515	–	–	[13]
Fe (10% at)	1333	2.6	405	5.0	0.0049	[15]
Fe (10% at)	1423	2.7	432	7.0	0.0040	[15]
Fe (10% at)	1473	3.1	432	8.5	0.0039	[15]
–	1373	1.4	509	8.9	0.0023	[21]
Graphene (0.05% wt.)	1373	2.9	477	8.5	0.0045	[21]
Graphene (0.10% wt.)	1373	1.6	491	10.4	0.0022	[21]
Fe (10% at) + Graphene (0.05% wt.)	1373	4.7	406	3.9	0.0114	this work

increase in electrical conductivity and reduction in thermal conductivity. The generation of lattice oxygen, interstitial oxygen, and surface adsorbed oxygen potentially plays a significant role in improving the carrier concentration, while the generation of point defects, phonon-phonon Umklapp and carrier-phonon scattering help to reduce the thermal conductivity. Graphene and Fe in delafossite CuAlO₂ produced a maximum ZT, 0.0114 at 573 K, which was approximately 4 times greater than that of the delafossite CuAlO₂ sample.

Acknowledgement

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.05.032>.

References

- [1] L.E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, *Science* 321 (2008) 1457–1461.
- [2] L. Liu, A continuum theory of thermoelectric bodies and effective properties of thermoelectric composites, *Int. J. Eng. Sci.* 55 (2012) 35–53.
- [3] R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tateb, A.W. Sleight, p-Type conductivity in the delafossite structure, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 265–270.
- [4] M. Marquardt, N. Ashmore, D. Cann, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films* 496 (2006) 146–156.
- [5] J. Pellicer-Porres, A. Segura, A.S. Gilliland, A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, D. Kim, M.S. Lee, T.Y. Kim, On the band gap of CuAlO₂ delafossite, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 1–3 181904.
- [6] C. Yang, M. Kneib, M. Lorenza, M. Grundmann, Room-temperature synthesized copper iodide thin film as degenerate p-type transparent conductor with a boosted figure of merit, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 113 (2016) 12929–12933.
- [7] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, M. Morales, Influence of Cd impurity on the electronic properties of CuAlO₂ delafossite: first-principles calculations, *J. Phys. Condens. Matter* 14 (2002) 5517–5528.
- [8] M.V. Lalic, J. Mestnik-Filho, A.W. Carbonari, R.N. Saxena, Changes induced by the presence of Zn or Ni impurity at Cu sites in CuAlO₂ delafossite, *Solid State Commun.* 125 (2003) 175–178.
- [9] 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 CuAlO₂, *Mater. Sci. Eng. B* 129 (2006) 1–7.
- [10] S. Yanagiya, N. Van Nong, J. Xu, N. Pryds, The effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the thermoelectric properties of copper aluminate, *Materials* 3 (2010) 318–328.
- [11] Y. Lu, K. Maeda, K. Sagara, L. Hao, Y.R. Jin, Improvement of thermoelectric properties of CuAlO₂ by excess oxygen doping in annealing, *Mater. Sci. Forum* 750 (2013) 134–137.
- [12] T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, Electronic structure and thermoelectric properties of the delafossite-type oxides CuFe_{1-x}Ni_xO₂, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1282–1286.
- [13] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, Improvement in thermoelectric properties of CuAlO₂ by adding Fe₂O₃, *J. Alloy. Comp.* 437 (2007) 1–6.
- [14] Y.C. Liou, L.S. Chang, Y.M. Lu, H.C. Tsai, Effects of mechanical milling on preparation and properties of CuAl_{1-x}Fe_xO₂ thermoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 38 (2012) 3619–3624.
- [15] V. Sirtwongrungron, R. Sakdanuphab, A. Sakulakavek, Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost CuAl_{0.96}Fe_{0.10}O₂ material, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 11102–11109.
- [16] S. Pantian, R. Sakdanuphab, A. Sakulakavek, Effect of starch addition on structural, electrical and thermal properties of delafossite CuAl_{0.9}Fe_{0.1}O₂, *J. Mater. Sci. Eng. B* 226 (2017) 39–46.
- [17] N. Daichakomphu, R. Sakdanuphab, A. Harnwungmoung, Y. Puarporn, N. Chanlek, A. Sakulakavek, Enhanced carrier concentration of Fe doped delafossite CuAlO₂ by double effect: divalent metal ions doping and excess oxygen, *Solid State Ionics* 328 (2018) 17–24.
- [18] J. Dong, W. Liu, H. Li, X. Su, X. Tang, C. Uher, In situ synthesis and thermoelectric properties of PbTe-graphene nanocomposites by utilizing a facile and novel wet chemical method, *J. Mater. Chem.* 1 (2013) 12503–12511.
- [19] B. Feng, J. Xie, G. Cao, T. Zhu, X. Zhao, Enhanced thermoelectric properties of p-type CoSb₂/graphene nanocomposite, *J. Mater. Chem.* 1 (2013) 13111–13119.
- [20] H. Ju, J. Kim, Preparation and structure dependent thermoelectric properties of nanostructured bulk bismuth telluride with graphene, *J. Alloy. Comp.* 664 (2016) 639–647.
- [21] N. Daichakomphu, R. Sakdanuphab, A. Harnwungmoung, S. Pinitsoontorn, A. Sakulakavek, Achieving thermoelectric improvement through the addition of a small amount of graphene to CuAlO₂ synthesized by solid-state reaction, *J. Alloy. Comp.* 753 (2018) 630–635.
- [22] H. Dong, Z. Li, X. Xu, Z. Ding, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Visible light-induced photocatalytic activity of delafossite AgMO₂ (M = Al, Ga, In) prepared via a hydrothermal method, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 551–556.
- [23] B. Zhang, M. Cheng, G. Liu, Y. Gao, L. Zhao, S. Li, Y. Wang, F. Liu, X. Liang, T. Zhang, G. Lu, Room temperature NO₂ gas sensor based on porous Co₃O₄ slices/reduced graphene oxide hybrid, *Sensor. Actuator. B* 263 (2018) 387–399.
- [24] E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, Synthesis and characterization of CuFeO_{2-x} delafossite powders, *Solid State Ionics* 177 (2006) 607–612.
- [25] S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, Oxygen storage capacity of CuMO₂ (M = Al, Fe, Mn, Ga) with a delafossite-type structure, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 183–188.
- [26] S.M. Kozlov, F. Vines, A. Gorling, Bonding mechanisms of graphene on metal surfaces, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7360–7366.
- [27] X. Jie, D. Zeng, J. Zhang, K. Xu, J. Wu, B. Zhu, C. Xie, Graphene-wrapped WO₃ nanospheres with room-temperature NO₂ sensing induced by interface charge transfer, *Sensor. Actuator. B* 220 (2015) 201–209.
- [28] A. Barnabe, E. Mugnier, L. Presmanes, Ph Tailhades, Preparation of delafossite CuFeO₂ thin films by rf-sputtering on conventional glass substrate, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3468–3470.
- [29] I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabe, P. Tailhades, Thermoelectric and transport properties of delafossite CuCrO₂/Mg thin films prepared by RF magnetron sputtering, *Nanomaterials* 7 (157) (2017) 1–16.
- [30] J. Callaway, Model for lattice thermal conductivity at low temperatures, *Phys. Rev.* 113 (1959) 1046–1051.
- [31] Q.J. Liu, Z.T. Liu, L.P. Feng, Theoretical calculations of mechanical, electronic, chemical bonding and optical properties of delafossite CuAlO₂, *Physica B* 405 (2010) 2028–2033.
- [32] X. Yan, W. Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, H. Wang, D. Wang, G. Chen, Z. Ren, Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.5}Sn_{0.5}, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7543–7548.
- [33] Y. You, X. Su, W. Liu, Y. Yan, J. Fu, X. Cheng, C. Zhang, X. Tang, Structure and thermoelectric property of Te doped parascorbite CoSb_{1-x}Te_xS compounds, *J. Solid State Chem.* 262 (2018) 1–7.
- [34] S. Pantian, R. Sakdanuphab, A. Sakulakavek, Enhancing the electrical conductivity and thermoelectric figure of merit of the p-type delafossite CuAlO₂ by Ag₂O addition, *Curr. Appl. Phys.* 17 (2017) 1264–1270.

ภาคผนวก ง

Journal of Materials Science: Materials in Electronics (2020) 31:9481–9485
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03488-3>



Effects of iron doping on the oxidation/reduction properties of delafossite CuAlO_2 synthesized *via* a solid-state reaction

Noppanut Daichakomphu¹ · Aparporn Sakulalavek¹ · Rachsak Sakdanuphab²

Received: 7 January 2020 / Accepted: 25 April 2020 / Published online: 30 April 2020
 © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2020

Abstract

CuAlO_2 has received a wealth of interdependent research associated with hydrogen-based catalysis in the chemical industry. Herein, Fe-doped CuAlO_2 is demonstrated to reduce the redox temperature for delafossite CuAlO_2 . Time-resolved X-ray absorption spectroscopy and hydrogen temperature-programmed reduction were used to characterize the redox properties, respectively. Delafossite CuAlO_2 , with and without Fe doping at 10 at% ($\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$), was synthesized via a one-step solid-state reaction method. The results demonstrate that the redox temperature can be reduced by ~60 K for the 10 at% Fe-doped catalyst. The findings of this contribution offer a new approach to circumvent the high temperatures associated with the redox processes, and furthermore, offer a design basis for the development of new catalyst systems with enhanced regeneration abilities.

1 Introduction

The chemical formula of the delafossite compound is generally given as $\text{A}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$ (typically A^{1+} cations include Ag or Cu, while B^{3+} typically comprises trivalent elements such as Fe, Cr, Al, Ga, Y, and La) [1, 2]. Crystal structures of the delafossite compounds include rhombohedral (R-3m) or hexagonal (P6₃/mmc) structures. The delafossite compounds based on Cu, such as CuFeO_2 , CuAlO_2 and CuGaO_2 , are of significant interest in the area of low cost metal oxide materials [2, 3]. The CuAlO_2 compound has been widely used as a p-type transparent conducting oxide, gas sensor, and thermoelectric material [4–6], owing to inexpensive raw materials for production and in having a high-energy bandgap (> 3.3 eV) that covers the range of visible light [7]. Furthermore, the CuAlO_2 compound has been studied in hydrogen-based catalyst applications in the chemical industry because of the simple synthesis strategy adopted (sintering under an air atmosphere) and the ability to reuse this material [6, 8]. The chemical industry utilizes CuAlO_2 in applications such

as steam reforming of methanol to produce hydrogen from water [9–11]. However, the redox process of the CuAlO_2 compound occurs at high temperatures [11], i.e., above 973 K [11, 12], which hinders its use in catalytic processes.

Doping of CuAlO_2 is a common technique used to improve the properties of the compound [13–16]. Fe doping is particularly interesting and has attracted a wealth of interdependent research as a result of a facile synthesis route that requires the use of inexpensive raw materials (Fe_2O_3). Previous studies show that by doping Fe atoms into the Al sites, the electrical and thermal properties of CuAlO_2 are changed [16]. However, the improved catalytic properties of the Fe-doped CuAlO_2 compound have not been reported. Herein, the Fe-doped CuAlO_2 catalyst is demonstrated to reduce the redox temperature for delafossite CuAlO_2 , time-resolved X-ray absorption spectroscopy (TR-XAS) and hydrogen temperature-programmed reduction (H_2 -TPR) were used to characterize the redox properties, respectively. This paper is an initial investigation of the effects of Fe addition on the redox property of delafossite CuAlO_2 .

2 Experiment details

2.1 Sample preparation

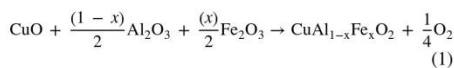
From previous studies, the doping limit of Fe in delafossite CuAlO_2 ($\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$) is ~ 10 at% ($x=0.1$) [17]. In

✉ Aparporn Sakulalavek
 Aparporn.sa@kmitl.ac.th

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

² College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

this work, the delafossite CuAlO_2 catalyst, with and without Fe doping at 10 at% ($\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$), was synthesized via a one-step solid-state reaction method. CuO (99.99%, Sigma-Aldrich), Al_2O_3 (99.99%, Sigma-Aldrich), and Fe_2O_3 (99.99%, Alfa-Aesar) powders were used as starting materials, according to the following stoichiometric equation:



Mixtures of CuO , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 powders ($\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ where $x=0.0$ and 0.1) were ground using an alumina mortar for 4 h. A summary of the sample preparation condition is shown in a previous paper [6]. The bulk $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ sample is shown in Fig. 1a. After sintering, the bulk CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples were crushed into powders, as observed in Fig. 1b. The powders were divided into two parts: (i) used for crystal structure determination by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance) and to establish the reduction reaction by H_2 -TPR; (ii) the powders were mixed with boron nitride (BN) for reduction reaction analysis by XAS as shown in Fig. 1c.

2.2 Oxidation activity

The oxidation activity of the Cu-based delafossite compounds was determined by the increase of Cu^{2+} ions in the samples. The atomic-ion concentrations and oxidation states of Cu^{2+} and Cu^{1+} were identified by TR-XAS at the beamline 2.2 of the Synchrotron Light Research Institute, Thailand. For TR-XAS measurements, the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders (Fig. 1b) were mixed with BN powder in a weight ratio of 3.17 mg (edge-jump will be ~ 1) and then pressed into ceramic pellets having diameters of 5 mm, as shown in Fig. 1c. TR-XAS measurements were performed in a controlled atmosphere comprising nitrogen (80%) and oxygen (20%), across the temperature range from 623 to 973 K (3 K/min heating rate), and thereafter, at each 15 min at 973 K for an additional 1 h. The TR-XAS measurement temperature-time profile is shown in Fig. 2.

Fig. 1 a Bulk sample of CuAlO_2 , b powder sample of CuAlO_2 , and c preparation sample for time-resolved X-ray adsorption spectroscopy (TR-XAS) measurements

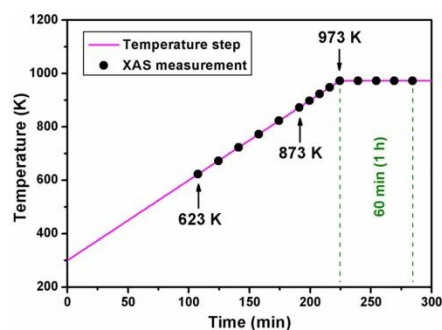
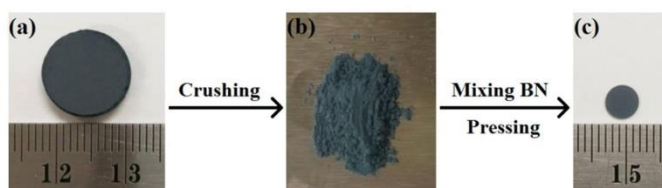


Fig. 2 TR-XAS measurements as a function of the time-temperature profile

2.3 Reducibility

The reducibility of the Cu-based delafossite compounds was studied by H_2 -TPR. For the H_2 -TPR measurements, the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ prepared powder catalysts (Fig. 1b) were studied across a temperature range from 423 to 1173 K (12 K/min heating rate) under a 10% H_2/Ar flow (30 ml/min). The hydrogen consumption was recorded using an on-line thermal conductivity detector (VICI).

3 Results and discussion

Figure 3 shows the XRD patterns of the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders. The XRD patterns of the CuAlO_2 samples correspond well to the JCPDS file No. 35-1401 (R-3m space group). The peak reflections relate to the (006), (101), (012), (104), (009), (107), and (018) planes of the CuAlO_2 powders. The peak positions of the delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound were shifted to lower angles as a result of an increased lattice constant derived from the larger Fe atoms being substituted into the Al sites of delafossite

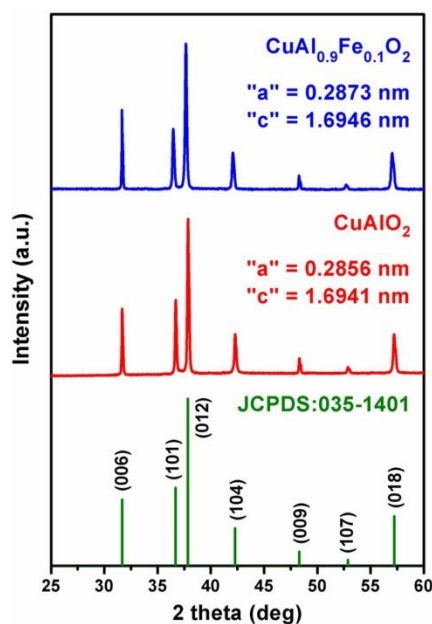
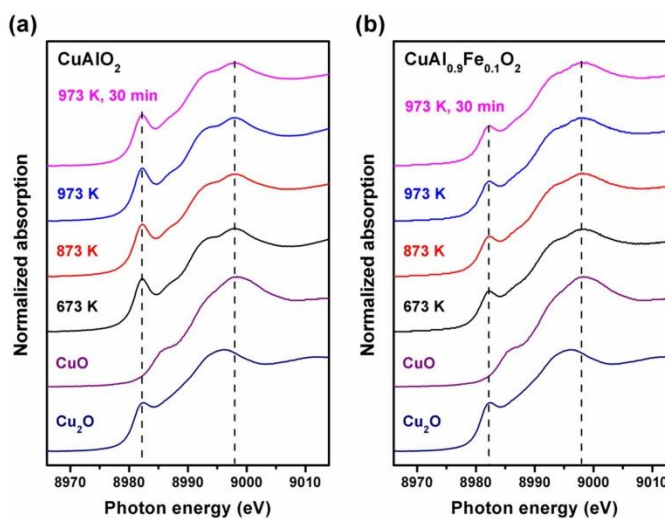


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders

Fig. 4 XAS spectra of the Cu K-edge in **a** CuAlO_2 and **b** $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples



CuAlO_2 ("a" and "c" lattice constants are shown in Fig. 3) [2].

The XAS measurements of the Cu K-edge were performed in transmission mode. Figure 4 shows the XAS data of the Cu K-edge in the X-ray absorption near edge structure (XANES) spectral range of the standard samples Cu_2O (99.99%, Sigma-Aldrich) and CuO (99.99%, Sigma-Aldrich), and as-grown $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ($x=0.0$ and 0.1) as a function of temperature, according to the time-temperature profile in Fig. 2. The delafossite CuAlO_2 (Fig. 4a) and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (Fig. 4b) samples presented two peaks over the entire temperature range, which correspond to Cu_2O (Cu^{1+}) and CuO (Cu^{2+}), at photon energies of $\sim 8,982$ and $\sim 8,998$ eV, respectively. The results are consistent with previous research that reported the existence of Cu^{1+} and Cu^{2+} ions in Cu-based delafossite compounds by XAS [18, 19]. The total atomic content of the Cu^{1+} and Cu^{2+} ions in the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples, analyzed by the linear combination fitting (LCF) method, using Athena software across the XANES spectral range, is shown in Fig. 5.

Figure 6 shows the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ atomic ratio of the CuAlO_2 (red) and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (blue) samples as a function of temperature. The CuAlO_2 sample yielded a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ratio of 0.16, which increased at a temperature of 963 K. For the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ sample, the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ratio was 0.54, however, the observed increase of this ratio occurred at a lower temperature of 903 K. The increase of the $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ratio was likely as a result of the increase of excess oxygen

Fig. 5 Linear combination fitting of the X-ray absorption near edge structure spectral range for the **a** CuAlO_2 and **b** $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples

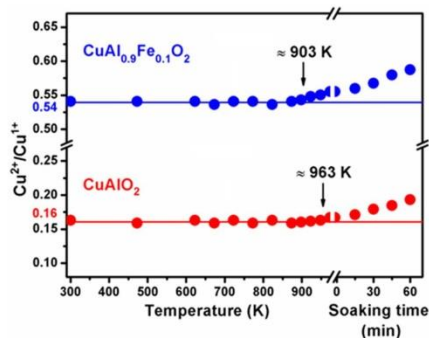
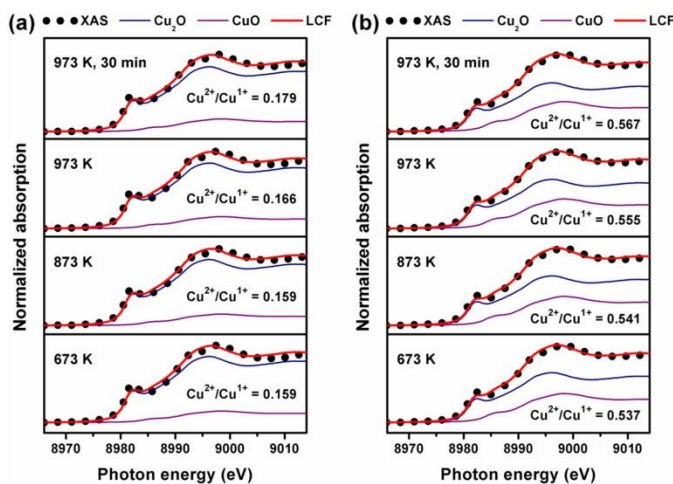


Fig. 6 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ atomic ratio of the CuAlO_2 (red) and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (blue) samples as a function of temperature (300 to 973 K) (Color figure online)

($\text{O}_{2+\delta}$) in the crystal structure, according to the following relationship [20]:

$$(\text{Cu}_{1-2\delta}^{1+}\text{Cu}_{2\delta}^{2+})\text{B}^{3+}\text{O}_{2+\delta} \quad (2)$$

where B^{3+} is a trivalent metal ion (such as Fe^{3+} and Al^{3+}). The increase of excess oxygen is similar to the oxygen produced by the oxidation of delafossite CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$. Typically, for Cu-based delafossite compounds, the excess oxygen will be inserted into triangular

Cu planes [20, 21]. The insertion of oxygen atoms into triangular Cu planes is dependent on the Cu-Cu distance, which varies with the “a” lattice constant value. From the XRD results, the lattice constant increased as a function of Fe doping into the delafossite CuAlO_2 compound, and corresponds to the observed decrease in oxidation temperature. However, the increase of the “a” lattice constant (increase of the Cu-Cu distance) is one cause of the increased excess oxygen to the oxidation process of delafossite CuAlO_2 . The crystal structure and excess oxygen correlate with the sintering temperature and ambient (air or oxygen gas). We suggest that the higher sintering temperature in air ambient, the more excess oxygen (δ) into the compound will be.

Figure 7 shows the H_2 -TPR profiles of the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders. Both samples show a single peak at high temperatures, corresponding to the reduction reaction by the delafossite structures [11]. The H_2 -TPR profiles confirmed the pure delafossite structures of the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders. From the H_2 -TPR profiles, the peak position was shifted to lower temperatures as a function of Fe doping into CuAlO_2 . The peak positions of the delafossite CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders are ~ 978 and ~ 923 K, respectively. Kato et al. reported that the reducibility of Cu-based delafossite materials (CuMO_2 where M is either a metal atom, a transition metal or a rare-earth element) could be controlled by the atom position of “M” in the structure [22, 23]. According to previous studies, the diameter of the “M” atom influences the “a” and “c” lattice constants [24, 25]. The peak position having a decreased temperature, as observed by the H_2 -TPR profiles, may be caused by the

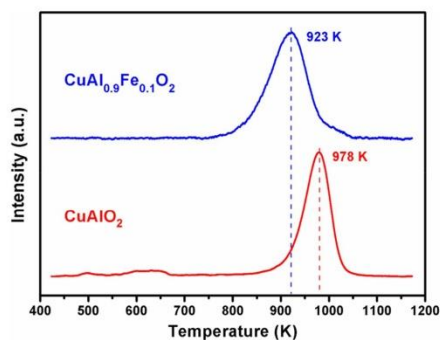


Fig. 7 H_2 temperature-programmed reduction curves of the CuAlO_2 (red) and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ (blue) powders (Color figure online)

increase of the lattice constants (as observed in the XRD results). Therefore, the redox temperature for delafossite CuAlO_2 can be reduced by Fe doping because of the increase of the lattice constants.

4 Conclusion

Delafossite CuAlO_2 , with and without Fe doping at 10 at% ($\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$), was synthesized *via* a one-step solid-state reaction method. The XRD peak positions of the delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound were shifted to lower angles as a result of Fe substituting into the Al sites of delafossite CuAlO_2 , causing the lattice constant to increase. The $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ratios in the CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ samples were analyzed by the LCF method using the Athena software across the XANES spectral range. The CuAlO_2 sample exhibited a total $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ atomic ratio of 0.16, which changed once the system reached a temperature of 963 K. For the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ sample, the total $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ atomic ratio was 0.54, which changed at an observed lower temperature of 903 K. From the H_2 -TPR profiles, the peak positions of the delafossite CuAlO_2 and $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ powders are ~ 978 and ~ 923 K, respectively. The redox temperature for delafossite can be reduced by Fe doping because of the induced increased lattice constants.

Acknowledgements This work is supported by the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Thailand.

References

- R. Nagarajan, N. Duan, M.K. Jayaraj, J. Li, K.A. Vanaja, A. Yokochi, A. Draeseke, J. Tateb, A.W. Sleight, *Int. J. Inorg. Mater.* **3**, 265 (2001)
- M. Marquardt, N. Ashmore, D. Cann, *Thin Solid Films.* **496**, 146 (2006)
- I. Sullivan, B. Zoellner, P.A. Maggard, *Chem. Mater.* **28**, 5999 (2016)
- M. Singh, A.R. Rao, V. Dutta, *Mater. Lett.* **62**, 3613 (2008)
- S. Thirumalairajan, V.R. Mastelaro, C.A. Escanhoela, *ACS Appl. Mater. Inter.* **6**, 21739 (2014)
- N. Daichakomphu, R. Sakdanuphab, A. Harnwungmoung, S. Pinitsoontorn, A. Sakulkalavek, *J. Alloy. Compd.* **753**, 630 (2018)
- J. Pellicer-Porres, A. Segura, A.S. Gilliland, A. Muñoz, P. Rodríguez-Hernández, D. Kim, M.S. Lee, T.Y. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 1 (2006)
- S. Kameoka, M. Okada, A.P. Tsai, *Catal. Lett.* **120**, 252 (2008)
- N. Koriche, A. Bouguelia, A. Aider, M. Trari, *Int. J. Hydrog. Energy* **30**, 693 (2005)
- M.N. Huda, Y. Yan, M.M. Al-Jassim, *J. Appl. Phys.* **109**, 1 (2011)
- S. Qing, X. Hou, Y. Liu, L. Li, X. Wang, Z. Gao, W. Fan, *Chem. Commun.* **54**, 12242 (2018)
- Y. Lu, K. Maeda, K. Sagara, L. Hao, Y. Jin, *Mater. Sci. Forum.* **750**, 134 (2013)
- K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, *Mater. Sci. Eng. B.* **129**, 1 (2006)
- S. Yanagiya, N. Van Nong, J. Xu, N. Pryds, *Materials* **3**, 318 (2010)
- C. Liu, D.T. Morelli, *J. Electron. Mater.* **40**, 678 (2011)
- Y.C. Liou, L.S. Chang, Y.M. Lu, H.C. Tsai, U.R. Lee, *Ceram. Int.* **38**, 3619 (2012)
- J. Zhai, H. Wang, W. Su, J. Liu, Y. Zhou, T. Wang, Y. Li, Y. Zhang, C. Wang, *J. Mater. Sci-Mater. Electron.* **28**, 5053 (2017)
- T. Joshi, T.R. Senty, R. Trappen, J. Zhou, S. Chen, P. Ferrari, P. Borisov, X. Song, M.B. Holcomb, A.D. Bristow, A.L. Cabrera, D. Lederman, *J. Appl. Phys.* **117**, 1 (2015)
- M.K. Majee, P.A. Bhoje, U.P. Deshpande, A.K. Nigam, *J. Appl. Phys.* **122**, 1 (2017)
- A. Barnabe, E. Mugnier, L. Presmanes, P. Tailhades, *Mater. Lett.* **60**, 3468 (2006)
- E. Mugnier, A. Barnabe, P. Tailhades, *Solid State Ionics.* **177**, 607 (2006)
- S. Kato, R. Fujimaki, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, *Appl. Catal. B-Environ.* **89**, 183 (2009)
- S. Kato, R. Kawashima, M. Ogasawara, *J. Mater. Sci.* **50**, 2876 (2015)
- B.J. Ingram, B.J. Harder, N.W. Hrabec, T.O. Mason, *Chem. Mater.* **16**, 5623 (2004)
- M.F. Iozzi, P. Vajeeston, R. Vidya, P. Ravindranab, H. Fjellv, *RSC Adv.* **5**, 1366 (2015)

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นพณัฐ เดชะคำภู
 วัน เดือน ปีเกิด 4 ตุลาคม 2534
 ที่อยู่ปัจจุบัน ต.ธาตุเชิงชุม อ.เมือง จ.สกลนคร

ประวัติการศึกษา

- 2557 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- 2559 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ทุนการศึกษา

- ทุนอุดหนุนการศึกษา คณะวิทยาศาสตร์
- ทุนปริญญาเอกพระจอมเกล้าลาดกระบัง

ผลงานทางวิชาการ

- Journal of Alloys and Compounds 753 (2018) 630-635.
- Solid State Ionics 328 (2018) 17-24.
- Journal of Physics and Chemistry of Solids 134 (2019) 29-34.
- Journal of Materials Science: Materials in Electronics 31 (2020) 9481-9485.