

การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเดลาลอสไซต์ฐานทองแดง

ด้วยการเจือแทนที่บางส่วน

Thermoelectric Properties Improvement of Cu-based Delafossite by

Partial Substitution Doping

เชษฐา รัตนพันธุ์

Chesta Ruttanapun

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520 ประเทศไทย

บทคัดย่อ

บทความนี้ได้กล่าวถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในสารประกอบเดลาลอสไซต์ฐานทองแดง ($\text{Cu}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$) ด้วยวิธีการแทนที่บางส่วนของไอออน M^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม B โดยในการเลือกธาตุที่มีรัศมีไอออน M^{2+} เล็กกว่ารัศมีไอออน B^{3+} เพื่อให้สามารถแทนที่ได้ และมีผลทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในกรณีของอะตอม B ควรเป็นธาตุในกลุ่มของธาตุทรานซิชันเพราะจะเกิดการสับสนพันกันอย่างเข้มระหว่าง Spin และ Orbital ของประจุไฟฟ้า มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงขึ้นอีก และเพื่อให้เกิดการลดต่ำลงของค่าสภาพนำความร้อนต่ำ ควรเลือกธาตุ M ที่มีมวลอะตอมขนาดใหญ่ ซึ่งทำให้น้ำหนักของสารประกอบเพิ่มขึ้น มีผลต่อการลดลงของค่าสภาพนำความร้อน เมื่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกทั้ง 3 ค่าถูกปรับปรุงขึ้นแล้ว จะให้ค่า ZT ของสารประกอบเดลาลอสไซต์ฐานทองแดงสูงขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้สามารถเพิ่มค่า ZT ของสารประกอบ CuFeO_2 เดลาลอสไซต์ ด้วยการแทนที่บางส่วนของไอออน Sn^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม Fe ตามสูตร $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ โดยเพิ่มค่า ZT เป็น 0.06 ใน $x=0.03$ และ 0.12 ใน $x=0.05$ ที่อุณหภูมิ 950 K จากที่ CuFeO_2 มีค่า ZT 0.025 ที่ 950 K

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก, เดลาลอสไซต์, การแทนที่บางส่วน

Abstract

This article concerns with the thermoelectric properties improvement of Cu-based delafossite ($\text{Cu}^{1+}\text{B}^{3+}\text{O}_2$) by M^{2+} cations partial substitution for B sites. By substitution, ionic radii of M^{2+} ions should smaller than ionic radii of B^{3+} cations for a resulting of increasing the electrical conductivity. In case of B sites, it should be selected in the transition element for enhancing the Seebeck coefficient as a resulting from the strong correlation between spin and orbital of charge carriers. For reducing the thermal conductivity, the M should be selected in large atomic mass element for raising molecule weight. Totally, when the 3 values of thermoelectric properties are improved, the ZT value of the Cu-based delafossite is enhanced. By the reason, the ZT values, which are 0.06 and 0.12 for $x=0.03$ and 0.05 respectively at 950 K, of CuFeO_2 delafossite can be improved by partial substitution of Sn^{2+} cation for Fe sites ($\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$) as referencing with $ZT = 0.025$ of at 950 K for CuFeO_2 .

Keywords: Thermoelectric, Delafossite Oxide, Partial Substitution

1. บทนำ

จากกิจกรรมในการดำรงชีวิตมนุษย์มักจะมีการใช้พลังงานความร้อนในรูปแบบต่างๆ ซึ่งส่วนใหญ่มักจะมีความร้อนสูญเสียและเหลือทิ้งเป็นจำนวนมาก เช่น ความร้อนจากท่อไอเสียของรถยนต์ ความร้อนเหลือทิ้งจากเครื่องใช้ในบ้านเรือน ความร้อนสูญเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ หรือแม้แต่ความร้อนจากแสงแดดที่มีเกือบตลอดทั้งปีของประเทศไทยเอง จากที่ได้กล่าวมาจะเห็นได้ว่ามีแหล่งพลังงานความร้อนสูญเสียอย่างมากมหาศาล จึงควรให้ความสนใจ คิด วิจัย และพัฒนาอุปกรณ์ประยุกต์ เพื่อที่จะนำความร้อนดังกล่าวกลับมาใช้ประโยชน์ให้ได้ เช่นการนำมาใช้เพื่อผลิตเป็นพลังงานไฟฟ้า

วัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเอง เรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [1] โดยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเกิดขึ้นเป็นในวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความแตกต่างของอุณหภูมิบนวัสดุเป็นให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ทันทีในตัวเองและยังสร้างปรากฏการณ์ผกผันกลับได้ ซึ่งสามารถประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนได้ และยังประยุกต์เป็นตัวสร้างความเย็นจากพลังงานไฟฟ้าได้ ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการนำมาผันความร้อนสูญเสียให้เป็นพลังงานไฟฟ้า

2. เทอร์โมอิเล็กทริก

2.1 หลักการเทอร์โมอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก [1] ประกอบด้วย 2 ปรากฏการณ์หลัก คือ ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และ ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect) ทั้ง 2 ปรากฏการณ์นั้นสามารถผันกลับหากันได้

สำหรับปรากฏการณ์ที่ 1) ปรากฏการณ์ซีเบค เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นในวัสดุที่สามารถสร้างความต่างศักย์ไฟฟ้าให้เกิดขึ้นจากความแตกต่างของอุณหภูมิในวัสดุได้ ถูกค้นพบโดย Thomas Seebeck มีสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ (1)

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค V คือ ค่าศักย์ไฟฟ้า T คือ ค่าอุณหภูมิ ΔV คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ΔT คือ ค่าความต่างอุณหภูมิ สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) มีค่าเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริก เช่นในสารกึ่งตัวนำจะมีค่าเป็นบวกเมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type และมีค่าเป็นลบ เมื่อเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n-type

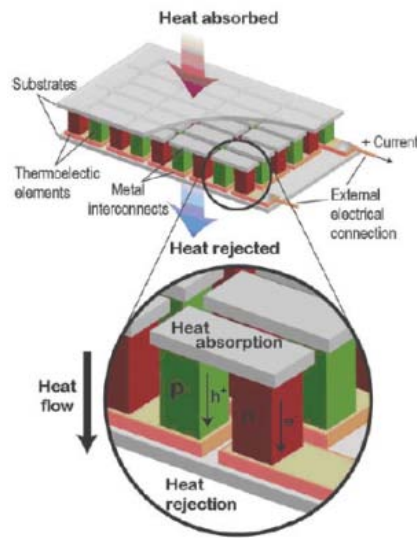
ปรากฏการณ์ที่ 2) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ เป็นปรากฏการณ์ที่มีค่าคงที่เป็นสัดส่วนระหว่างความร้อนที่เกิดขึ้นในวัสดุกับกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไปให้แก่วัสดุ ถูกค้นพบโดย Jean Peltier มีสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ (2)

$$Q = \Pi I \quad (2)$$

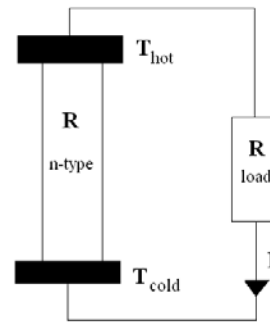
เมื่อ Q คือ ค่าความร้อน Π คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ I คือ ค่ากระแสไฟฟ้า

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก [3] สามารถประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าได้เรียกว่า Thermoelectric Generator โดยประยุกต์ผ่านปรากฏการณ์ซีเบค ส่วนปรากฏการณ์เพลเทียร์นั้นสามารถประยุกต์เป็นตัวทำความเย็น เรียกว่า Thermoelectric Cooler รายงานของ Snyder [2] ได้อธิบายการสร้างโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถประกอบขึ้นจากเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกหลายเซลล์ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยโมดูลจะถูกประกอบขึ้นจากเซลล์ชนิด n-type และ p-type อย่างละ 1 เซลล์ เชื่อมต่อกันระหว่างทั้ง 2 เซลล์ ด้วยแผ่นตัวนำบาง และประกบด้านบนและล่างด้วยแผ่นเซรามิกเพื่อเป็นตัวดูดซับหรือคายความร้อนให้ไหลผ่านอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ในการประยุกต์ใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกนั้น สามารถใช้งานได้

หลากหลาย เช่นประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนในท่อไอเสียรถยนต์ ประยุกต์สร้างตู้เย็นขนาดเล็กพกพาเคลื่อนที่ได้ ประยุกต์สร้างไฟฟ้าจากความร้อนของแสงแดดโดยการรวมความร้อนจากแสงแดดไปยังอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าให้กับนาฬิกาโดยอาศัยความร้อนจากผิวหนังของมนุษย์



(ก)



(ข)

รูปที่ 1. (ก) ส่วนประกอบโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก [2] (ข) ตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก 1 เซลล์ [3]

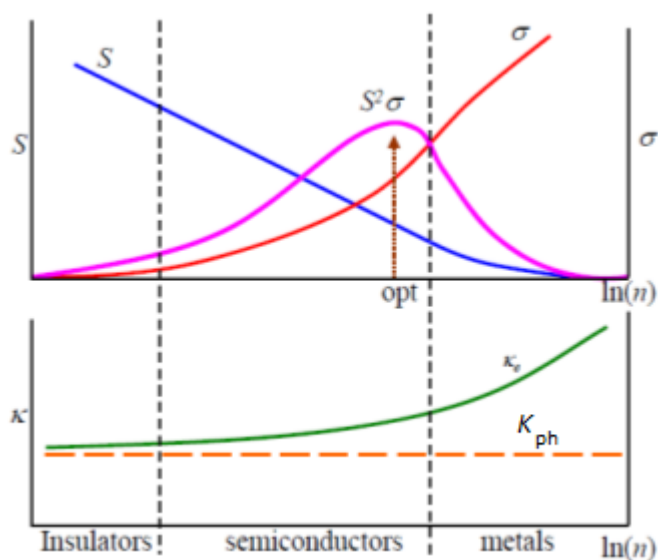
ประสิทธิภาพของการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าของตัวกำเนิดไฟฟ้าของเทอร์โมอิเล็กทริก 1 เซลล์นั้น Cox [3] ได้อธิบายไว้ว่าจะเกิดประสิทธิภาพสูงสุดในการผันพลังงานเมื่อความต้านทานภายนอก (R_{load}) เท่ากับความต้านทานภายใน (R_{in}) ของตัวกำเนิดไฟฟ้า สามารถเขียนเป็นสมการของประสิทธิภาพ (η) การผันพลังงานของตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริกดังสมการ (3)

$$\eta = \frac{P_o}{Q_i} = \frac{T_h - T_c}{T_c} \times \frac{\left[1 + Z \left(\frac{T_c + T_h}{2} \right) \right]^{1/2} - 1}{\left[1 + Z \left(\frac{T_c + T_h}{2} \right) \right]^{1/2} + \frac{T_h}{T_c}} \quad (3)$$

เมื่อ η คือ ค่าประสิทธิภาพของตัวกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก P_o คือ พลังงานไฟฟ้าที่ออกมา Q_i คือ พลังงานความร้อนที่ป้อนให้กับเทอร์โมอิเล็กทริก T_h และ T_c คืออุณหภูมิด้านร้อนและเย็นของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก ตามลำดับ และ Z คือ Figure of merit

2.2 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ

จากสมการที่ (3) จะเห็นได้ว่ามี 2 ปัจจัยที่จะทำให้ η มีค่าสูงขึ้น [1] ได้แก่ 1) $\frac{T_h - T_c}{T_c}$ มีค่าสูงขึ้นอยู่กับรูปร่างและรูปแบบของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่สามารถสร้างความแตกต่างของอุณหภูมิได้สูงสุด และ 2) $ZT = Z \left(\frac{T_c + T_h}{2} \right)$ มีค่าสูง โดยที่ $Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa}$ เมื่อ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค σ คือ ค่าสภาพนำไฟฟ้า และ κ คือ ค่าสภาพนำความร้อน T คือ ค่าอุณหภูมิเฉลี่ยระหว่างร้อนกับเย็น จะเห็นได้ว่า ค่า Z นั้นเป็นค่าของสมบัติวัสดุเพียงอย่างเดียว ดังนั้นจึงให้ ZT เป็นค่าสมบัติวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริก เรียกว่า ค่า Dimensionless Figure of Merit เป็นค่าที่ไม่มีหน่วย ถ้า ZT ในวัสดุใดมีค่ามาก ก็จะสามารถในผันพลังงานได้มาก ซึ่ง ZT มีค่าสูงก็ต่อเมื่อ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีค่า S และ σ สูง แต่มีค่า κ ที่น้อยๆ จึงจะเป็นวัสดุที่ดีสำหรับเทอร์โมอิเล็กทริก โดยความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ นั้นได้แสดงในรูปที่ 2

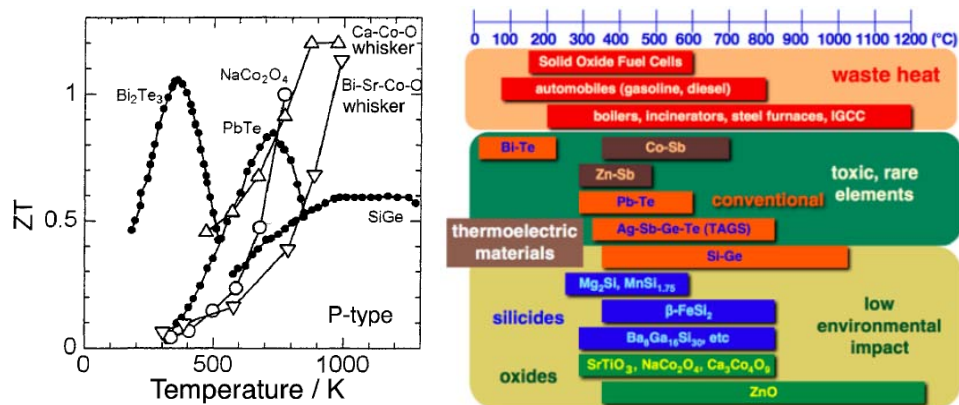


รูปที่ 2. ค่าความสัมพันธ์และค่าสูงสุดที่จะเป็นได้ของ ZT เมื่อ κ_c คือค่าสภาพนำความร้อนจากพาหะนำไฟฟ้า κ_{ph} คือค่าสภาพนำความร้อนจากโฟนอน n คือจำนวนความหนาแน่นของประจุพาหะ [4]

2.3 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ZT สูง ที่รู้จักดีคือสารประกอบ Bi_2Te_3 [1, 5] มีค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกดังนี้คือ S ประมาณ $200 \mu\text{V/K}$ σ ประมาณ $50 \times 10^3 \text{ S/m}$ ถึง $100 \times 10^3 \text{ S/m}$ และ K ประมาณ 1.5 W/mK ที่อุณหภูมิห้อง คือเป็นค่า ZT ได้ประมาณ 1 ดังแสดงในรูปที่ 3 แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ZT ของ Bi_2Te_3 กลับมีค่าตกลงเรื่อยๆ ซึ่งสะท้อนเห็นว่าไม่เหมาะสมกับการใช้ประโยชน์ในผันเป็นพลังงานไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง โดยในความเป็นจริงแล้วความร้อนที่เหลือทิ้งมักมีค่าสูงมากกว่าอุณหภูมิห้อง อาจเกินกว่า $1,000 \text{ K}$ ดังนั้นสารประกอบ Bi_2Te_3 จึงไม่เหมาะสมที่จะนำมาสร้างอุปกรณ์กำเนิดเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับผันไฟฟ้าจากความร้อนเหลือทิ้ง

งานวิจัยของ Ohtaki [5] รายงานว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทสารประกอบออกไซด์มีค่า ZT สูงเกือบถึง 1 ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 1000 K เช่นสารประกอบ NaCo_2O_4 , CaCoO [5] ดังแสดงในรูปที่ 3 รายงานดังกล่าวนี้เองที่เป็นแรงจูงใจให้กลุ่มวิจัยต่างมีความสนใจในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจากสารประกอบออกไซด์ เพราะสารประกอบออกไซด์ นั้นสามารถทนอุณหภูมิสูงมาก (ซึ่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิของความร้อนเหลือทิ้ง) มีราคาถูก ไม่มีพิษ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ดังแสดงแผนภาพไว้ในรูปที่ 3



รูปที่ 3. ค่า ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกและ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทต่างๆ[5]

นอกเหนือจากที่กล่าวข้างต้นแล้ว Kajitani และคณะ [6] ได้รายงานอีกว่าในสารประกอบออกไซด์ตระกูลเดลาฟอสไซต์ (Delafossite) แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก สารประกอบตระกูลนี้ได้แก่ CuFeO_2 มีค่า S อยู่ในช่วง 300 ถึง $550 \mu\text{V/K}$ [6] และค่า ZT เป็น 0.04 ที่ 960 K และยังมีจุดหลอมเหลวที่สูงกว่า $1,200 \text{ }^\circ\text{C}$ อีกด้วย สามารถที่จะนำไปผันไฟฟ้าในช่วงอุณหภูมิของความร้อน

เหลือทิ้งได้ ข้อดีสารประกอบดังกล่าวคือสามารถเตรียมได้ง่าย จากวัตถุดิบราคาถูก และสารประกอบในตระกูลดังกล่าวยังมีอีกหลายตัว เช่น CuAlO_2 , CuCrO_2 , CuPdO_2 ที่แสดงสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นสารประกอบเคลาฟอสไฟท์จึงน่าสนใจที่จะนำมาเป็นสร้างอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกผันไฟฟ้าจากความร้อน

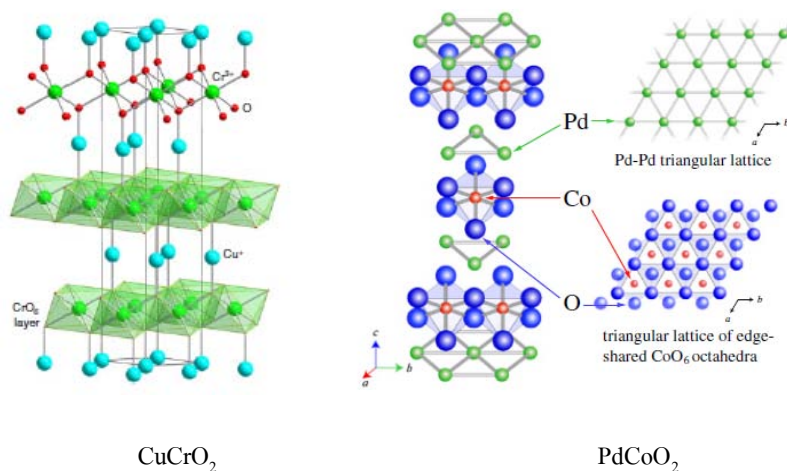
3. สารประกอบเคลาฟอสไฟท์

Prewitt กับคณะ [7] และ Marquardt กับคณะ [8] ได้อธิบายโครงสร้างของประกอบเคลาฟอสไฟท์ไว้ว่าเป็นสารประกอบประเภทออกไซด์แบบ 3 องค์ประกอบ มีสูตรทั่วไปคือ ABO_2 และ สูตรทางเคมีคือ $\text{A}^+\text{B}^{3+}(\text{O}^{2-})_2$ เมื่อไอออน A ประกอบด้วยธาตุ Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ และ Pd^+ ส่วน ไอออน B^{3+} จำแนกได้เป็น 4 กลุ่ม ดังนี้ **กลุ่ม1** เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ธาตุ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh เป็นต้น **กลุ่ม2** เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ธาตุ Sc, Y, La **กลุ่ม3** เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ธาตุ B, Ga, Al, In, Tl และ **กลุ่ม4** เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ธาตุ Pr, Nd, Sm, Eu เป็นต้น ตัวอย่างสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ เช่น CuFeO_2 , CuRhO_2 , CuCrO_2 , CuCoO_2 , PdCoO_2 and PtCoO_2 เป็นต้น

Maignan กับคณะ [9] และ Takatsu กับคณะ [10] ได้อธิบายโครงสร้างผลึกของสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ว่ามี Unit Cell เป็นแบบ Hexagonal ใน Space Group $R\bar{3}m$ มี Primitive Cell เป็นแบบ Rhombohedral โดยโครงสร้างจะเรียงสลับกันแบบซ้ำๆ ในแนวแกน Z โดยมี ชั้น ของ O-A-O คล้ายคัมเบล สลับกับชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ BO_6 โดยชั้นของคัมเบลมีไอออน A ซิดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 2 ไอออน ในลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear Coordination) เรียงในแนวแกน Z ส่วนชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า BO_6 เกิดจากการแชร์กันหกหน้าของ $[\text{BO}_2]^{-1}$ ที่มี ไอออน B^{3+} อยู่ตรงกลางของบล็อก โดยที่ไอออน B จะซิดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 6 ไอออน มุมทั้งแปดของโครงสร้างทรงเหลี่ยมถูกซิดเกาะติดกับไอออน A ในแนวนานกับ แกน Z สำหรับระนาบของไอออน A นั้นทำหน้าที่เชื่อมชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าเข้าด้วยกันระนาบของชั้นไอออน O^{2-} ขณะที่ไอออน O นั้นทำหน้าที่เชื่อมกับไอออน A จำนวน 1 ไอออน และ ทำพันธะกับไอออน B จำนวน 3 ไอออน ไอออน O จึงมีลักษณะเชื่อม 4 แขน (Tetrahedral Coordination) ในรูปที่ 4 แสดงตัวอย่างโครงสร้างสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ของ CuCrO_2 และ PdCoO_2

Rogers และ คณะ [11] ได้อธิบายการนำไฟฟ้าในโครงสร้างเคลาฟอสไฟท์ สามารถแบ่งสมบัติการนำไฟฟ้าได้เป็น 2 พวก คือพวกโลหะ กับ พวกสารกึ่งตัวนำ โดยสารประกอบจะเป็นโลหะเมื่อ A = Pt หรือ Pd เช่น PdCoO_2 หรือ PtCoO_2 เนื่องจากจำนวนอิเล็กตรอนใน d Orbital ของไอออน A^+ (Pt^+ หรือ

Pd^+) มีจำนวนอิเล็กตรอนไม่เต็มชั้นเป็น $4d^9$ หรือ $5d^9$ แต่จะเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อ $A = \text{Ag}$ และ Cu เช่น CuFeO_2 หรือ AgCoO_2 เนื่องจากในชั้น d Orbital ของไอออน A^+ (Ag^+ หรือ Cu^+) มีจำนวนอิเล็กตรอนอยู่เต็มชั้นเป็น $3d^{10}$ หรือ $4d^{10}$ ดังนั้นสารประกอบ CuFeO_2 จึงมีสภาพนำไฟฟ้าเป็นแบบสารกึ่งตัวนำ มีค่า σ ประมาณ 3 S/cm ที่อุณหภูมิห้อง และ ประมาณ 5 S/cm ที่อุณหภูมิ 600 °C มีค่า S ประมาณ 300 ถึง 500 $\mu\text{V/K}$ ที่อุณหภูมิห้องถึง 600 °C ซึ่งจะได้ค่า ZT น้อยกว่า 1 (ประมาณ 0.01 ที่อุณหภูมิห้อง และ 0.03 ที่อุณหภูมิ 600 °C) แต่สำหรับสารประกอบ PdCoO_2 และ PtCoO_2 นั้นมีค่า σ ที่สูงมาก แต่มีค่า S น้อยมาก ประมาณ 1 ถึง 5 $\mu\text{V/K}$ มีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับสารประกอบ CuFeO_2 ในความเห็นของผู้เขียนคิดว่าสารประกอบ PdCoO_2 และ PtCoO_2 ไม่เหมาะสมที่จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ดังนั้นสำหรับการปรับปรุงสารประกอบเดลาฟอสไซต์ให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีนั้นจึงควรให้ความสนใจไปที่พวกสารกึ่งตัวนำที่เป็นฐาน Cu (Cu-Based) หรือ Ag เป็นฐาน (Ag-Based) เพราะมีค่า S ที่สูงมาก



รูปที่ 4. โครงสร้างของดีลาฟอสไซต์ของ CuCrO_2 [9] และ PdCoO_2 [10]

4. การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการปรับปรุงให้สารประกอบเดลาฟอสไซต์ที่มีสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี (ค่า ZT สูง) นั้นผู้เขียนจะพิจารณาเฉพาะสารประกอบเดลาฟอสไซต์ฐานทองแดงเท่านั้น (Cu-based Delafossite) เพื่อให้เหมาะสมกับขนาดบทความ โดยได้แยกการพิจารณาออกเป็น 3 หัวข้อ คือ 1) การเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า 2) การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และ 3) การลดค่าสภาพการนำความร้อน

4.1 การเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้า

Lalanne และคณะ [12] ได้อธิบายว่าในธรรมชาติของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง นั้น ถ้าโครงสร้างในชั้นของระนาบ Cu อะตอม มีไอออน Cu^{1+} ทั้งหมดจะแสดงสมบัติเป็นกลาง แต่โดยทั่วไปนั้นสารประกอบเตลาฟอสไฟท์ฐานทองแดงแสดงสมบัติการนำไฟฟ้าชนิดบวก เนื่องจากเกิด ความบกพร่องของโครงสร้างคือมีไอออน Cu^{2+} ในตำแหน่งอะตอมทองแดง โดยจำนวนประจุบวก (p) จะ ขึ้นอยู่กับจำนวนของไอออน Cu^{2+} สมบัติการนำไฟฟ้าจึงถูกควบคุมโดยสัดส่วนของประจุสมกันของ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ที่อยู่ในชั้นของระนาบ Cu ดังนั้นวิธีเพิ่มการนำไฟฟ้าให้กับสารประกอบเตลาฟอสไฟท์ฐาน ทองแดง สามารถทำได้โดยการเพิ่มสัดส่วนของประจุแลนส์สมกันของ $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$ ให้มีมากขึ้น หมายถึงการเพิ่มจำนวนของไอออน Cu^{2+} และยังสามารถทำได้ โดยการแทนที่บางส่วนของไอออน 2 บวกลงในตำแหน่งของอะตอม B ที่อยู่ตรงกลางบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า ในชั้น $[\text{BO}_6]$ ตรงกลางอะตอม ออกซิเจน 6 ตัวอีกด้วย จากเหตุผลดังกล่าว Shibasaki และคณะ [13] ได้แสดงสมการสภาพการนำไฟฟ้า รวมในสารประกอบของโครงสร้างแบบเตลาฟอสไฟท์ ฐานทองแดงได้ดังสมการ (4)

$$\sigma = \sigma_{\text{Cu}} + \sigma_{\text{BO}_6} \quad (4)$$

เมื่อ σ_{Cu} ค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นของ Cu และ σ_{BO_6} ค่าสภาพการนำไฟฟ้าในชั้นของ BO_6

ในการอธิบายถึงวิธีการเพิ่มสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์นั้น ผู้เขียนจึงขอ แยกการพิจารณาออกเป็น 2 วิธี คือ 1) โดยการแทรกออกซิเจนส่วนเกินเข้าไปตรงกลางสามเหลี่ยมของ อะตอม Cu เพื่อเพิ่มจำนวนของไอออน Cu^{2+} แทนที่ตำแหน่งของ Cu^{1+} และ 2) โดยการแทนที่ประจุ 2 บวกลงในตำแหน่งอะตอม B เพื่อเพิ่มจำนวนของไอออนบวก

4.1.1 การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน

สูตรเคมีของโครงสร้างของสารประกอบเตลาฟอสไฟท์คือ $\text{A}^+\text{B}^{3+}\text{O}^{2-}$ นั้นจะแสดงความเป็น กลางทางประจุไฟฟ้า แต่จากรายงานการทดลอง Mugnier และคณะ [14] พบสารประกอบดังกล่าว นั้น แสดงประจุไฟฟ้าเป็นบวก เป็นผลมาจากการมีออกซิเจนส่วนเกินแทรกตัวอยู่ตรงกลางสามเหลี่ยม อะตอม Cu ในชั้นของระนาบ Cu ทำให้มีไอออน Cu^{2+} แทนที่ตำแหน่งไอออน Cu^{1+} มีผลทำให้ สารประกอบแสดงการนำไฟฟ้าเป็นบวก โดยค่าการนำไฟฟ้าจะเป็นสัดส่วนกับจำนวนของ ไอออน Cu^{2+} นั้นหมายความว่า ถ้าสามารถทำให้ออกซิเจนสามารถแทรกตัวได้จำนวนมากก็จะทำให้ค่าสภาพการนำ ไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้น โดยที่ความสามารถของการแทรกตัวของออกซิเจนลงตรงกลางสามเหลี่ยมที่เกิดขึ้น จาก 3 Cu จะขึ้นอยู่กับขนาดพื้นที่ภายในสามเหลี่ยมต้องเพียงพอที่จะให้ไอออน O^{2-} เข้าไปอยู่ได้ เมื่อ

$r(\text{Cu}^+)$ คือ รัศมีไอออน (ionic radii) ของ Cu^+ มีค่า 0.46 Å เมื่อขนาด Unit Cell Parameter (a) มีค่าสัมพันธ์กับขนาดของไอออน B เพราะ ขนาดของ a เท่ากับขอบของทรงเหลี่ยมหกหน้าพอดี Mugnier และคณะ [14] ได้ทำการคำนวณค่ารัศมีไอออน (Ionic Radii) ของ B^{3+} ($r(\text{B}^{3+})$) จากขนาดยังผล D_{ox} (Effective Size) ของรัศมีออกซิเจนในการแทรกตัวได้ ต้องมีค่ารัศมีไอออนของ O^{2-} ($r(\text{O}^{2-})$) ซึ่งมีค่า 1.36 Å ทำให้ได้ค่า $r(\text{B}^{3+})$ มีประมาณ 0.7 Å ซึ่งเป็นค่าน้อยที่สุดหรือค่าวิกฤตที่จะยอมให้ออกซิเจนแทรกตัวได้ ความหมายคือ ถ้าสารประกอบใดที่มีค่า $r(\text{B}^{3+})$ น้อยกว่า 0.7 Å เช่น $\text{B}=\text{Fe}^{3+}$ ($r=0.645$ Å), Cr^{3+} ($r=0.615$ Å), Al^{3+} ($r=0.535$ Å), Ga^{3+} ($r=0.62$ Å) (ในสารประกอบ CuFeO_2 , CuCrO_2 , CuAlO_2 , CuGaO_2 ตามลำดับ) ความสามารถในการแทรกตัวของออกซิเจนจะได้น้อยมาก จึงเกิดไอออน Cu^{2+} น้อย เป็นผลให้มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าน้อยดังแสดงในตารางที่ 1 แต่ในสารประกอบใดที่มีค่า $r(\text{B}^{3+})$ มากกว่า 0.7 Å เช่น Sc^{3+} ($r=0.745$ Å), Y^{3+} ($r=0.9$ Å) หรือ La^{3+} ($r=1.032$ Å) (ในสารประกอบ CuScO_2 , CuYO_2 , CuLaO_2 ตามลำดับ) จะทำให้การแทรกตัวของออกซิเจนเกิดขึ้นได้ง่ายดายมาก จึงมีผลทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงมาก ดังจะเห็นได้จากค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ได้รวบรวมโดย Maignan และคณะ [9] ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1. ค่าการนำไฟฟ้าของสารประกอบเคลาฟอสเฟอไรต์ฐานทองแดง [9]

สารประกอบ	โครงสร้าง	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า(S/cm)
CuAlO_2	Crystal	6.3×10^{-4}
CuAlO_2	Bulk	0.36
CuAlO_2	Film	0.015 – 2.0
CuCoO_2	Crystal	5.0×10^{-6}
CuCrO_2	Bulk	3.5×10^{-5}
CuCrO_2	Film	1.0
CuEuO_2	Bulk	0.06
CuFeO_2	Crystal	2.0
CuFeO_2	Bulk	0.65
CuFeO_2	Bulk	1.9×10^{-5}
CuGaO_2	Bulk	5.6×10^{-3}
CuGaO_2	Film	$5.6 \times 10^{-3} - 6.3 \times 10^{-3}$
CuLaO_2	Bulk	6.0×10^{-3}
CuNdO_2	Bulk	1.8
CuPrO_2	Bulk	0.1
CuScO_2	Film	1.2×10^{-4}
CuSmO_2	Bulk	0.18
CuYO_2	Bulk	0.025

สำหรับค่าเปอร์เซ็นต์การแทรกตัวของออกซิเจนส่วนเกิน(δ) นั้น Isawa และคณะ[15] ได้อธิบายว่าสามารถวิเคราะห์ได้จากการวัดค่าน้ำหนักที่สูงหายจากวิธีการสลายความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric (TG) โดยส่วนใหญ่ออกซิเจนส่วนเกินจะแยกองค์ประกอบเมื่อได้อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ซึ่งต่างจากออกซิเจนที่อยู่ตำแหน่งอะตอมโครงสร้างของสารประกอบ จะสลายตัวเมื่อถึงจุดหลอมละลายของสารนั้น (Melting Point) ค่า δ ในสารประกอบบ่งบอกถึงความสามารถการแทรกตัวของออกซิเจน ค่า δ ที่ได้จากวิธี TG ก็จะสามารถเขียนสูตรของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดงที่องค์ประกอบของออกซิเจนรวมทั้งหมดได้ตามสูตร $\text{CuBO}_{2+\delta}$ Isawa และคณะ [15] ได้รายงานผลของค่า δ ของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดงดังแสดงในตารางที่ 2 และในรูปที่ 5 ได้แสดงผลของการแทรกตัวของออกซิเจนนั้นมีผลต่อการลดลงของค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้า

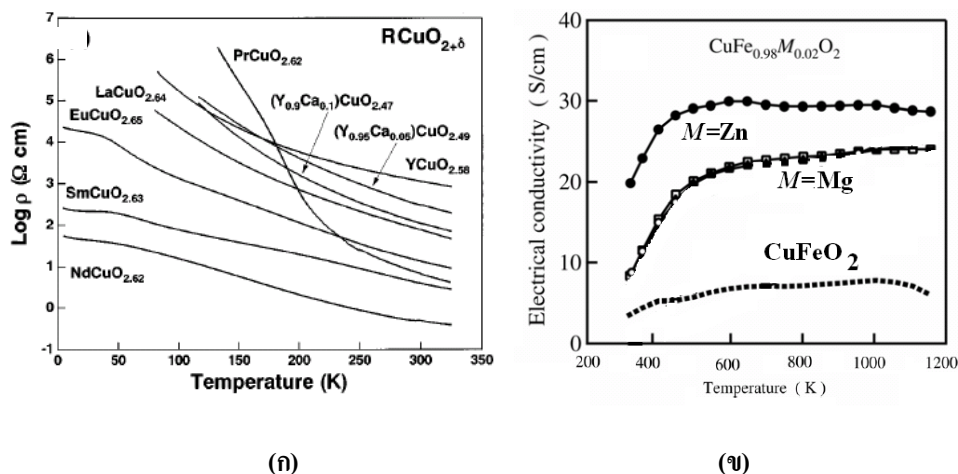
ตารางที่ 2. ค่าออกซิเจน 2+ δ ของสารประกอบเตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง $\text{CuBO}_{2+\delta}$ [15]

สารประกอบ	2+ δ
$\text{CuLaO}_{2+\delta}$	2.02 (± 0.03)
$\text{CuPrO}_{2+\delta}$	2.00 (± 0.03)
$\text{CuNdO}_{2+\delta}$	2.02 (± 0.03)
$\text{CuSmO}_{2+\delta}$	2.09 (± 0.03)
$\text{CuEuO}_{2+\delta}$	2.04 (± 0.03)
$\text{CuYO}_{2+\delta}$	2.08 (± 0.03)
$\text{CuY}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{2+\delta}$	2.02 (± 0.02)
$\text{CuY}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{2+\delta}$	1.99 (± 0.02)

4.1.2 การแทนที่ไอออน 2 บวกลงในตำแหน่งอะตอม B

ในการเพิ่มประจุบวกให้กับสารประกอบเตลาฟอสเฟตด้วยวิธีการแทนที่บางส่วนนั้น Marquardt และ คณะ[8] รายงานว่าสามารถทำได้โดยการเจืออะตอมที่มีไอออน 2+ (M^{2+}) ในตำแหน่งของอะตอม B โดยไอออน M^{2+} ที่สามารถเจือลงในตำแหน่ง B^{3+} ได้แก่ Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sn^{2+} ในการเจือไอออน M^{2+} ให้สามารถแทนที่บางส่วนของ B^{3+} ได้นั้น ค่ารัศมีไอออน M^{2+} จะต้องใกล้เคียงกับค่ารัศมีไอออน B^{3+} จึงจะสามารถแทนที่ได้สำเร็จ เช่นการแทนที่ Sn^{2+} ($r=0.56$ Å) ใน Fe^{3+} ($r=0.645$ Å) ของสารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ หรือการแทนที่ Mg^{2+} ($r=0.72$ Å) ใน Cr^{3+} ($r=0.615$ Å) ของสารประกอบ $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ [8] หรือแทนที่ Ca^{2+} ($r=1.14$ Å) ใน Y^{3+} ($r=0.9$ Å) ของสารประกอบ $\text{CuY}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ [8] มีผลทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าในสารประกอบเพิ่มขึ้น แต่สำหรับการแทนที่ในไอออน M^{2+} ที่รัศมีน้อยกว่ารัศมีไอออน B^{3+} จะไม่

ประสบความสำเร็จนัก คือเจือเข้าไปได้น้อย เช่นเอาไอออน Mg^{2+} ($r=0.72$ Å) หรือ Ca^{2+} ($r=1.14$ Å) แทนที่บางส่วนใน Al^{3+} ($r=0.535$ Å) หรือ Ga^{3+} ($r=0.62$ Å) ของสารประกอบ $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$ [8], หรือ $CuGa_{1-x}Ca_xO_2$ [8] ตามลำดับ ในรูปที่ 5 ได้แสดงตัวอย่างการแทนที่บางส่วนของสารประกอบเคลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง ซึ่งจะมีผลต่อค่าสภาพการนำไฟฟ้า [16]



รูปที่ 5. (ก) ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าจากการแทรกตัวของออกซิเจน [15] (ข) ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของ $CuFe_{0.98}M_{0.02}O_2$ ($M=Mg, Zn$) ผลของการแทนที่บางส่วน [16]

4.2 การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

ในสารกึ่งตัวนำที่มีประจุไฟฟ้าแบบเฉพาะที่ (Localized Carriers) เช่นประจุบวก Cu^{2+} ในระนาบของชั้นอะตอม Cu ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) สามารถอธิบายได้ด้วยสมการของ Heikes [3] ดังสมการ (5)

$$S = -\frac{k_B}{q} \ln\left(\frac{1-n}{n}\right) \quad (5)$$

เมื่อ k_B/q คือสัดส่วนของ Boltzmann's Constant กับค่าประจุไฟฟ้า โดยมีค่าประมาณ $86.17 \mu V/K$

n คือ ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า

จากสมการของ Heikes จะเห็นได้ว่าค่า S นั้นจะลดลงตามการเพิ่มของค่า n ดังนั้นในสารประกอบเตลาฟอสไฟต์นั้น ไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มประจุบวก Cu^{2+} ในชั้นของทองแดง หรือโดยการแทนที่บางส่วนของไอออน M^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม B ก็จะมีผลทำให้ค่า S ภายในวัสดุเตลาฟอสไฟต์ลดลงเช่นเดียวกัน

สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในชั้นของ BO_6 ซึ่งเป็นชั้นที่เป็นบล็อกทรานส์เฟอร์อิเล็กตรอนของ BO_6 มีอิเล็กตรอน $[\text{BO}_2]^{-1}$ คิดกัน มีไอออน B^{3+} อยู่ตรงกลางของบล็อกที่เชื่อมกับไอออน O^{2-} จำนวน 6 ตัว ในกรณีที่ B ไม่ใช่ธาตุทรานซิชันเช่น B, Ga, Al, In ในสารประกอบ CuBO_2 , CuGaO_2 , CuAlO_2 , CuInO_2 เมื่อมีการแทนที่ไอออน M^{2+} ลงในตำแหน่ง B ซึ่งเป็นไปตามสูตร $[\text{Cu}][\text{B}^{3+}]_{1-x}[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ ในกรณีที่ M นั้นไม่ได้เป็นธาตุทรานซิชันแล้ว ในกรณีนี้ จะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในชั้นของ BO_6 ยังคงเป็นไปตามสมการของ Heikes แต่ในกรณีที่ B เป็นธาตุทรานซิชันแล้ว เช่น ในสารประกอบ CuFeO_2 , CuCoO_2 , CuRhO_2 ในรายงานของ Shibasaki และคณะ [17] ได้อธิบายไว้ว่า ในชั้นบล็อกทรานส์เฟอร์อิเล็กตรอนของ BO_6 เมื่อ B เป็นธาตุทรานซิชัน และมีการผสมกันระหว่างประจุบวก B^{3+} กับประจุบวก B^{4+} จะทำให้เกิดการสับสนกันแบบแข็งแรงระหว่าง spin และ orbital เพราะโครงสร้างแบบทรานซิชัน B บล็อกทรานส์เฟอร์อิเล็กตรอนจะมีการแยกชั้นพลังงานของ d orbital เป็น 2 ระดับพลังงานของ $3e_g$ และ t_{2g} โดยปัจจัยที่ทำให้เกิดการผสมประจุบวกได้เนื่องจากการแทนที่บางส่วนของไอออนบวก M^{2+} ลงในตำแหน่งอะตอม B ที่เป็นไปตามสูตรเคมี $\text{Cu}[\text{B}^{3+}]_{1-2x}[\text{B}^{4+}]_x[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ [20] เช่นการเจือ Mg^{2+} ลงในอะตอม Fe ในสารประกอบ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ โดยมีสูตรสำหรับการผสมของประจุบวก คือ $\text{Cu}[\text{Fe}^{3+}]_{1-2x}[\text{Fe}^{4+}]_x[\text{Mg}^{2+}]_x\text{O}_2$ สำหรับพฤติกรรมดังกล่าวนี้ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค จะเป็นไปตามสมการ Extended Heikes Formula [17-18] ดังสมการ (6)

$$S = - \left[\frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{g^{3+}}{g^{4+}} \right) + \frac{k_B}{|e|} \ln \left(\frac{x}{1-x} \right) \right] \quad (6)$$

เมื่อ k_B คือค่าคงที่ Boltzmann e คือ ค่าประจุไฟฟ้า g^{3+} และ g^{4+} คือ ดีเจนอร์เรซีระหว่าง Spin และ Orbital ของประจุบวก B^{3+} และ B^{4+} ตามลำดับ และ x คือค่าความหนาแน่นของประจุ B^{4+}

จากสมการที่ 6 จะเห็นได้ว่าค่าของ S นั้นจะประกอบด้วย 2 เทอม โดยเทอมแรกนั้นเกี่ยวข้องกับความสับสนกันแบบแข็งแรงระหว่าง spin และ orbital ส่วนเทอมที่สองนั้นเกี่ยวข้องกับความหนาแน่นประจุ โดยเทอมแรกทำให้ค่า S มีค่าสูงกว่าสารประกอบเตลาฟอสไฟต์ทั่วไปที่ B ไม่ใช่ธาตุทรานซิชัน เช่น CuCoO_2 เมื่อมีการผสมประจุบวกตามสูตร $\text{Cu}[\text{Co}^{3+}]_{1-2x}[\text{Co}^{4+}]_x[\text{M}^{2+}]_x\text{O}_2$ โดยจะมีค่า g^{3+} และ $g^{4+} = 1$ และ 6 ตามลำดับ จากค่าดังกล่าวทำให้ S มีค่าสูงกว่ากรณีปกติที่ไม่มีการผสมประจุอีก

154 $\mu\text{V/K}$ หรือ ถ้าเป็นสารประกอบ CuFeO_2 เมื่อมีประจุบวกผสมตามสูตร $\text{Cu}[\text{Fe}^{3+}]_{1-2x}[\text{Fe}^{4+}]_x[\text{Sn}^{2+}]_x\text{O}_2$ ซึ่งเกิดจากการแทนที่บางส่วนด้วย Sn^{2+} ก็จะทำให้ค่า S สูงกว่าค่าปกติจากกรณีที่ไม่มีประจุบวกผสมขึ้นอีก 44.017 $\mu\text{V/K}$ ดังนั้นในการเลือกสูตรสารประกอบเตลาฟอสเฟตเพื่อให้มี S สูงขึ้นอีก จึงควรเลือกสูตรที่ B เป็นธาตุทรานซิชันและต้องมีการเจืออะตอม M^{2+} ด้วยเพื่อให้เกิดการผสมกันของประจุบวก เพราะจะส่งผลให้ค่า S สูงกว่าค่าปกติ

4.3 การลดค่าสภาพการนำความร้อน

ค่าสภาพนำความร้อน (K) นั้น Row [19] ได้อธิบายว่าเป็นผลรวมของค่าสภาพนำความร้อนของพาหะนำไฟฟ้า (K_e) และค่าสภาพนำความร้อนของโฟนอน (การสั่นของโครงผลึก: K_{ph}) ตามสมการ (7)

$$K = K_e + K_{ph} \quad (7)$$

เมื่อ K_e คือค่าสภาพนำความร้อนส่วนที่เกิดจากพาหะนำไฟฟ้า K_{ph} คือค่าสภาพนำความร้อนส่วนที่เกิดจากโฟนอน หรือ การสั่นของโครงผลึก

จากสมการที่ 7 จึงเขียนค่า ZT ได้เป็น $ZT = \frac{\sigma S^2 T}{K_e + K_{ph}}$ จากความสัมพันธ์ดังกล่าวจะเห็นว่า

ค่า ZT จะสูงก็ต่อเมื่อ K_e และ K_{ph} มีค่าต่ำมาก เมื่อพิจารณาค่า K_e สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้นมีความเชื่อมโยงไปยังค่าของ σ ดังความสัมพันธ์ $K_e = L_o \sigma T$ เมื่อ L_o คือ Lorenz Factor ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$) และ T คือค่าอุณหภูมิ หมายถึงค่าของ K_e นั้นผูกพันติดกับค่า σ ดังนั้นถ้าต้องการให้ค่า K_e ลดลงก็จะส่งผลให้ค่า σ ลดลงด้วย ซึ่งเป็นสิ่งที่เราไม่ต้องการ และจากการที่ K_e มีความสัมพันธ์กับ Lorenz factor จึงเขียนสมการ ZT ได้ใหม่ดังสมการ (8)

$$ZT = \frac{K_e}{K_e + K_{ph}} \left(\frac{S^2}{L_o} \right) \quad (8)$$

สมการที่ (8) จะเห็นได้ว่า ค่า ZT จะมีค่าสูงขึ้น ถ้าสามารถทำให้ค่า K_{ph} ต่ำลง เพราะโดยส่วนใหญ่ K_{ph} จะมีค่ามากกว่า K_e หลายเท่ามาก โดยค่า K_{ph} นั้นจะเกี่ยวข้องกับการสั่นของโครงผลึก โดยปัจจัยที่ควบคุมค่า K_{ph} คือ กระบวนการกระเจิงโฟนอน Phonon Scattering Processes สำหรับ K_{ph} นั้นสามารถพิจารณาได้จากความสัมพันธ์ของสมการ Keyes [20] ดังสมการ (9)

$$K_{ph} = B \left(\frac{T_m^{3/2} \rho^{2/3}}{A^{7/6}} \right) \frac{1}{T} \quad (9)$$

เมื่อ B คือ ค่าคงที่, T_m คือ อุณหภูมิหลอมละลาย, ρ คือความหนาแน่น, A คือ ค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอม และ T คือ ค่าอุณหภูมิ

Sootsman และคณะ [20] ได้สรุปประเด็นการควบคุมให้ K_{ph} มีค่าต่ำลงออกเป็น 4 ข้อ คือ (1) ค่า K_{ph} จะมีค่าลดลงที่อุณหภูมิสูงเพราะเป็นไปตามกฎ $1/T$ (2) ค่า K_{ph} จะมีค่าต่ำลง ถ้าวัสดุมีค่าอุณหภูมิหลอมละลายต่ำ (3) ค่า K_{ph} จะมีค่าต่ำลงถ้าน้ำหนักอะตอมของวัสดุมีค่าสูงขึ้น (4) ค่า K_{ph} จะมีค่าต่ำลงถ้าผลึกที่มีระยะห่างระหว่างอะตอมที่มากขึ้น เมื่อพิจารณาข้อที่ (3) จะเห็นได้ว่า K_{ph} นั้นแปรผกผันกับค่า A ดังนั้นในสารประกอบใดที่มีค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอมสูง ก็จะมีผลให้ค่า K_{ph} มีค่าต่ำ เพื่อที่จะให้ค่า K_{ph} ในสารประกอบเตลาฟอสเฟตที่มีค่าลดลง ก็สามารถทำได้โดยการเพิ่มค่าเฉลี่ยของน้ำหนักอะตอมให้มากขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการแทนที่บางส่วนลงไปในด้านอะตอม B และควรเลือกอะตอมที่มีมวลอะตอมสูงๆ ด้วย เช่น Sn หรือ Pb แทนที่ในอะตอม $B=Y, La$ เช่นในสารประกอบ $CuY_{1-x}Sn_xO_2$ หรือ $CuY_{1-x}Pb_xO_2$ หรือ $CuY_{1-x}Sn_xO_2$ หรือ $CuY_{1-x}Pb_xO_2$

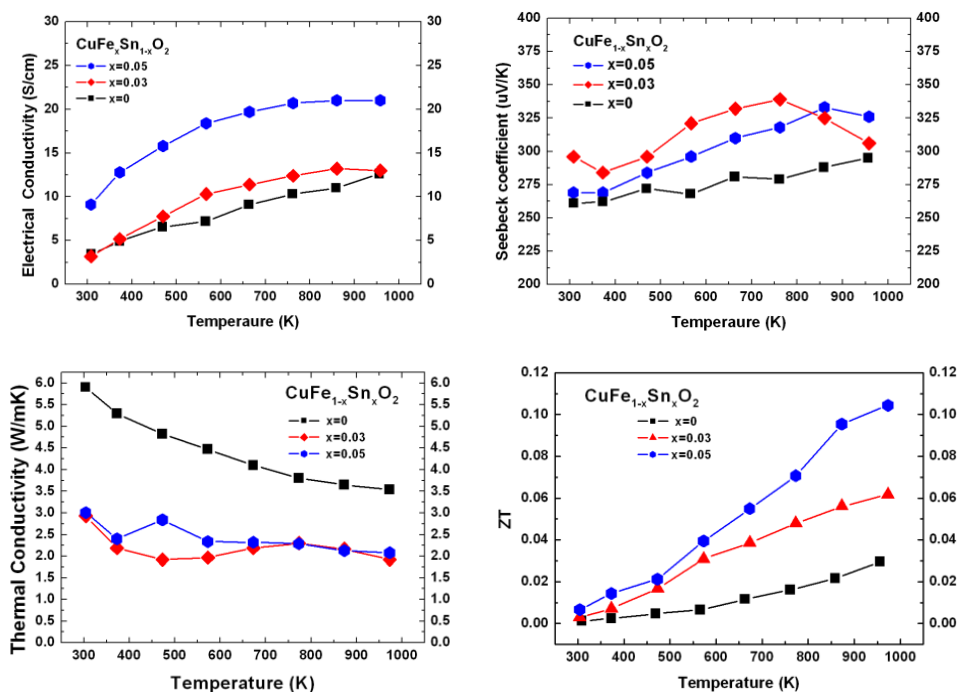
4.4 การเพิ่มค่า ZT

จากหลักการทั้งหมดที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น จึงสรุปได้ว่าการเพิ่ม ค่า ZT ในสารประกอบออกไซด์เตลาฟอสเฟตพื้นฐานทองแดง สามารถทำได้โดยเลือกไอออน (M^{2+}) ที่เหมาะสมโดยเป็นไปตามหลักการที่กล่าวข้างต้น เข้าไปแทนที่บางส่วนในด้านอะตอม B จากประสบการณ์ของผู้เขียนขอแนะนำให้เลือกไอออน Sn^{2+} หรือ Pb^{2+} เข้าไปแทนที่บางส่วนในสูตรเตลาฟอสเฟต $CuFeO_2$, $CuCrO_2$ เพื่อให้ได้เป็นสารประกอบ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$, $CuFe_{1-x}Pb_xO_2$, $CuCr_{1-x}Sn_xO_2$ หรือ $CuCr_{1-x}Pb_xO_2$ ตามลำดับ และผู้เขียนเอง [21-22] ได้ใช้หลักการดังกล่าวสังเคราะห์สารประกอบ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ ที่ $x=0.03$ และ 0.05 เพิ่มค่า ZT ให้กับสารประกอบ $CuFeO_2$ เพื่อปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกให้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในรูปที่ 6 แสดงค่าสมบัติการนำไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำความร้อน และ ค่า ZT ของสารประกอบ $CuFe_{1-x}Sn_xO_2$ จากรูปจะเห็นได้ว่าการเจือที่ $x = 0.03$ และ 0.05 จะทำให้ค่า ZT สูงขึ้นเป็น 0.06 และ 0.12 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 950 K จากสารประกอบ $CuFeO_2$ ที่ไม่ได้เจือ ($ZT = 0.03$ ที่ 950 K)

5. สรุป

บทความนี้ได้รวบรวมงานบทความที่เกี่ยวกับหลักการของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก การประยุกต์ใช้งาน และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ ในบทความกล่าวถึงการปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบเตลาฟอสเฟต โดยเน้นเฉพาะฐานทองแดงเท่านั้น และได้อธิบายถึงวิธีการปรับปรุงสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้ดีขึ้น 3 วิธี ดังนี้ 1) วิธีการเพิ่มค่าสภาพการนำไฟฟ้านั้นสามารถทำได้โดยการเลือกสูตรของสารประกอบที่ไอออน B^{3+} มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่เพื่อทำให้ออกซิเจนสามารถแทรกเข้าไปได้ และยังสามารถทำได้โดยเลือกการแทนที่ไอออน M^{2+} บางส่วนเข้าที่ด้านอะตอม B โดยที่รัศมีไอออน M^{2+} ต้องเล็กกว่ารัศมีไอออน B^{3+} 2) การเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

นั้นสามารถทำได้โดยการแทนที่ไอออน M^{2+} บางส่วนเข้าที่ตำแหน่งอะตอม B โดยต้องเลือกให้ B เป็นธาตุทรานซิชันด้วย เพื่อให้ค่า S สูงขึ้นกว่าค่าปกติจากการมีสหสัมพันธ์กันอย่างเข้มแข็งระหว่าง Spin และ Orbital 3) ส่วนการลดค่าสภาพนำความร้อน นั้นสามารถทำได้โดยการเลือกธาตุ M ที่มีมวลอะตอมขนาดเล็กเข้าไปแทนที่บางส่วนในตำแหน่งอะตอม B ซึ่งจะส่งผลรวมทั้งหมดให้ค่า ZT ของสารประกอบเคลาฟอสไฟต์ฐานทองแดงมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งหมดนี้สามารถสรุปได้ว่าการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกในสารประกอบออกไซด์เคลาฟอสไฟต์ฐานทองแดงเพื่อให้เป็นวัสดุทางโมอิเล็กทริกที่ดีขึ้น สามารถทำได้โดยการแทนไอออน M^{2+} บางส่วนเข้าไปที่ในตำแหน่งอะตอม B



รูปที่ 6. ค่าสภาพนำไฟฟ้า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าและค่า ZT ของสารประกอบเคลาฟอสไฟต์

$\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x=0, 0.03, 0.05$)

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ กองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (KMITL Research Fund) และกองทุนอุดหนุนการวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang) ลาดกระบัง กรุงเทพฯ ประเทศไทย 10520 สำหรับการสนับสนุนในการเขียนบทความครั้งนี้ และขอขอบ Reviewersทุกท่านที่ได้แนะนำงานทำให้บทความนี้มีความสมบูรณ์และมีคุณค่า

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] Tritt, T. M., and Subramanian, M.A., 2006, Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View, *MRS Bulletin*, 31, 189-229.
- [2] Snyder, G. J., 2008, Small Thermoelectric Generators, *Toberer Nature Materials* 7, 105.
- [3] Cox, P.A., 1995, Transition Metal Oxides, Clarendon Press, Oxford.
- [4] Zheng, J., 2008, Recent advances on thermoelectric materials, *Front. Phys. China*, 3, 269-279.
- [5] Ohtaki, M., 2011, Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119, 770-775.
- [6] Kajitani, T., Nozaki, T., and Hayashi, K., 2010, *Advances in Science and Technology*, 74, 66-71.
- [7] Prewitt, C. T., Shannon, R. D., and Rogers, D. B., 1971, Chemistry of Noble Metal Oxides. Crystal Structures of PtCoO_2 , PdCoO_2 , CuFeO_2 , and AgFeO_2 , *Inorganic Chemistry*, 10, 719.
- [8] Marquardt, M. A., Ashmore, N.A., and Cann, D.P., 2006, Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure, *Thin Solid Films*, 496, 146-156.
- [9] Maignan, A., Frésard, C. R., Eyert, V., Guilmeau, E., Hébert, S., Poienar, M., and Pelloquin, D., 2009, On the strong impact of doping in the triangular antiferromagnet CuCrO_2 , *Solid State Communications*, 149, 962-967.
- [10] Takatsu, H., Yonezawa, S., Mouri, S., Nakatsuji, S., Tanaka, K. and Maeno, Y., 2007, Roles of High-Frequency Optical Phonons in the Physical Properties of the Conductive Delafossite PdCoO_2 , *Journal of the Physical Society of Japan*, 76, 104701.
- [11] Rogers, D. B., Shanon, R. D. , Prewitt, C. T., and Gillson, J. L., 1971, Chemistry of Noble Metal Oxides Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO, Compounds with the Delafossite Structure, *Inorganic Chemistry*, 10, 723.

- [12] Lalanne, M., Demont, P., and Barnab, A., 2011, Ac conductivity and dielectric properties of $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$:Mg delafossite, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 185401.
- [13] Shibasaki, S., Kobayashi, W., and Terasaki, I., 2006, Transport properties of the delafossite Rh oxide $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Rh}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_2$: Effect of Mg substitution on the resistivity and Hall coefficient, *Physical Review B*, 74, 235110.
- [14] Mugnier, E., Barnabe, A., and Taihades, P., 2006, *Solid State Ionics*, 177, 607-612.
- [15] Isawa, K., Yaegashi, Y., Komatsu, M., Nagano, M., and Sudo, S., 1997, Synthesis of delafossite-derived phases, $\text{RCuO}_{2+\delta}$ with R5Y, La, Pr, Nd, Sm, and Eu, and observation of spin-gap-like behavior, *Physical Review B*, 6.
- [16] Nozaki, T., Hayashi, K., and Kajitani, T., 2008, High temperature thermoelectric properties of delafossite-type oxides $\text{CuFe}_{0.98}\text{M}_{0.02}\text{O}_2$ (M=Mg, Zn, Ni, Co, Mn, or Ti), 2007 International Conference on Thermoelectrics.
- [17] Shibasaki, S., Takahashi, Y. and Terasaki, I., (2009), Thermoelectric properties of $\text{LaRh}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, 115501-1-115501-4.
- [18] Nozaki, T., Hayashi, K., and Kajitani, T., 2007, *J. Chem. Engineer. Jpn.*, 40, 1205-1209.
- [19] Rowe, D. M. (ed), 1995, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC, Boca Raton.
- [20] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., and Kanatzidis, 2009, M. G., New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8616–8639.
- [21] Ruttanapun, C., Boonchom, B., Thongkam, M., Kongtaweelert, S., Thanachayanont, C., Wichainchai, A., 2013, Electrical and optical properties of p-type $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03, 0.05$) delafossite-oxide, *Journal of Applied Physics*, 113, 023103.
- [22] Ruttanapun, C., Jindajitawat, P., Thowladda, W., Neeyakorn, W., Thanachayanont, C., Charoenphakdee, A., 2013, Thermoelectric Properties of Sn^{2+} -Substituted CuFeO_2 Delafossite-Oxide, *Advanced Materials Research*, 802, 17-21.