

## การศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ของสารประกอบ $\text{CuEuO}_2$

กิติพันธ์ บุญอินทร์<sup>1, 2\*</sup>, พิระพงษ์ แยมชุมพร<sup>1, 2</sup> และ ธนภรณ์ สุพรรณโรจน์<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, นครปฐม, 73000

<sup>2</sup>ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางเทคโนโลยีแก้วและวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐม, นครปฐม, 73000

<sup>3</sup>สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏเทพสตรี, ลพบุรี 73000

\*ผู้รับผิดชอบบทความ: email kboonin@hotmail.com

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้นำ  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  ในการเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ภายในโครงสร้างของสารประกอบเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{CuAlO}_3$  สำหรับสารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$  ที่ได้ทำการวิจัยนี้ได้ถูกเตรียมขึ้นโดยการเผาด้วยปฏิกิริยาโซลิดสเตต ในการตรวจสอบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าปัจจัยกำลัง ได้ถูกตรวจสอบด้วยเครื่อง ZEM-3 ในช่วงอุณหภูมิ 325-520 เคลวิน ภายใต้สภาวะที่มีความดันต่ำและแก๊สฮีเลียม ได้ผลดังนี้ เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง ในขณะที่เดียวกัน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าปัจจัยกำลังมีแนวโน้มในทางตรงข้าม ในการคำนวณหาค่าปัจจัยกำลังด้วยสมการ  $P = S^2 / \rho$  เมื่อ  $S$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคและ  $\rho$  คือ ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า ค่าปัจจัยกำลังที่สูงที่สุดที่ตรวจสอบได้จากงานวิจัยนี้คือ  $28 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ที่อุณหภูมิ 520 เคลวิน

**คำสำคัญ:** ปฏิกิริยาโซลิดสเตต, ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค, ค่าปัจจัยกำลัง

## Seebeck coefficient and electrical resistivity of CuEuO<sub>2</sub> n-type semiconductor

Kitipun Boonin<sup>1, 2\*</sup>, Peerapong Yamchumporn<sup>1, 2</sup>, Tanapohn Supanroth<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Physics Program, Faculty of Science and Technology, NakhonPathomRajabhat University,  
Nakhon Pathom

<sup>2</sup>Center of Excellence in Glass Technology and Materials Science (CEGM), Nakhon Pathom  
Rajabhat University, Nakhon Pathom

<sup>3</sup>Science Program, Faculty of Science and Technology, Thepsatri Rajabhat University, Lopburi

\*corresponding author: email kboonin@hotmail.com

### Abstract

In this work, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was replaced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CuAlO<sub>2</sub> structures. The CuEuO<sub>2</sub> was prepared by conventional solid-state reaction method. The Seebeck coefficient and electrical resistivity were measured by ZEM-3 series in low pressure helium gas atmosphere at temperature ranges of 325–520 K. It was found that, both electrical resistivity decreases with increasing of temperature while Seebeck coefficient and power factor show the opposite trend. The power factor was calculated by  $P = S^2 / \rho$  (where  $S$  is Seebeck coefficient and  $\rho$  is electrical resistivity) and exhibit highest value about  $28 \mu W m^{-1} K^{-2}$  at 520 K.

**Keywords:** Solid-state reaction, Seebeck coefficient, Power factor

## 1. บทนำ

เป็นเวลานานกว่า 200 ปีที่นักวิทยาศาสตร์ได้มีการค้นพบวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ด้วยปรากฏการณ์ซีเบค เมื่อทำการเปรียบเทียบกับอุปกรณ์ที่ใช้ในการผันพลังงานโดยทั่วไปแล้วพบว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีค่าบำรุงในการซ่อมแซมต่ำในขณะที่ให้ประสิทธิภาพสูง(Y. Zhang et al., 2006: 395, I. Chowdhury et al., 2009: 235)

ในการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งเปลี่ยนความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าคาดว่าจะส่งเสริมการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ โดยทั่วไปแล้วประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ได้ถูกนิยามด้วยค่า ฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริท ตามสมการ

$$ZT, ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \text{ เมื่อ } S \text{ คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค } \sigma \text{ คือ ค่าสภาพการนำไฟฟ้า } \kappa \text{ คือ ค่าสภาพการนำความร้อน } T \text{ คือ อุณหภูมิของระบบ(C.M. Bhandari et al., 1995) ดังนั้นเพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้นนั้น จึงมีความจำเป็นที่จะต้องเพิ่มขนาดของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพการนำไฟฟ้า ในขณะที่เดียวกันต้องลดค่าสภาพการนำความร้อนให้ลดลงด้วย$$

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้าง เดลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง ได้รับความสนใจจากนักวิจัยมากขึ้น ด้วยโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่แข็งแรง โดยมีสูตรโครงสร้างดังนี้  $A^{+1}B^{+3}O_2$  (C. Ruttanapun et al., 2011: 4588-4594.) โครงสร้าง เดลาฟอสไฟท์แบบต่างๆ มีดังนี้  $CuFeO_2$ ,  $CuAlO_2$ ,  $CuCoO_2$ ,  $PtCoO_2$  and  $PdCoO_2$  เป็นต้น(S. Bassaid et al., 2009 62–68, K. Park et al., 2007 1–6, M. Beekman et al., 2010 336- 338, V. Eyert et al., 2008 2370 – 2373) Koumoto ได้ ทำการแนะนำให้  $CuAlO_2$  เป็นตัวเลือกที่มีศักยภาพสำหรับการใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกเนื่องจากความเสถียรทางเคมีและความร้อนที่อุณหภูมิสูงและการสังเคราะห์ที่เรียบง่ายและต้นทุนต่ำ(K. Koumoto et al., 2001 251–252, K. Park et al., 2006 1–7, Y.C. Liou et al., 2009 496–500, K. Park et al., 2007 1–6, Y.C. Liou et al., 2012 3619–3624, S. Tawat et al., 2014 1257–1262, V. Siriwongrungron et al., 2016 11102–11109)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีโครงสร้าง เดลาฟอสไฟท์ฐานทองแดง ได้รับความสนใจจากนักวิจัยมากขึ้น ด้วยโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่แข็งแรง โดยมีสูตรโครงสร้างดังนี้  $A^{+1}B^{+3}O_2$  (C. Ruttanapun et al., 2011: 4588-4594.) โครงสร้าง เดลาฟอสไฟท์แบบต่างๆ มีดังนี้  $CuFeO_2$ ,  $CuAlO_2$ ,  $CuCoO_2$ ,  $PtCoO_2$  and  $PdCoO_2$  เป็นต้น(S. Bassaid et al., 2009 62–68, K. Park et al., 2007 1–6, M. Beekman et al., 2010 336- 338, V. Eyert et al., 2008 2370 – 2373) Koumoto ได้ ทำการแนะนำให้  $CuAlO_2$  เป็นตัวเลือกที่มีศักยภาพสำหรับการใช้งานเทอร์โมอิเล็กทริกเนื่องจากความเสถียรทางเคมีและความร้อนที่อุณหภูมิสูงและการสังเคราะห์ที่เรียบง่ายและต้นทุนต่ำ(K. Koumoto et al., 2001 251–252, K. Park et al., 2006 1–7, Y.C. Liou et al., 2009 496–500, K. Park et al., 2007 1–6, Y.C. Liou et al., 2012 3619–3624, S. Tawat et al., 2014 1257–1262, V. Siriwongrungron et al., 2016 11102–11109)

สารประกอบเทอร์โมอิเล็กทริก  $CuAlO_2$  เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด P ซึ่งอยู่ในกลุ่มของ ternary oxides มีลักษณะโครงสร้างเป็น เดลาฟอสไฟท์ ซึ่งสามารถใช้งานได้อย่างเต็มประสิทธิภาพภายใต้อุณหภูมิสูง ในขณะที่ให้อุณหภูมิ 1200 เคลวิน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพนำไฟฟ้า และค่าปัจจัยกำลังที่ได้เป็นดังนี้  $325 \mu VK^{-1}$   $1000 Sm^{-1}$  และ  $1 \times 10^{-4} Wm^{-1}K^{-1}$  ตามลำดับ(K. Koumoto et al., 2001 251-252, H. Kawazoe, M. Yasukawa et al., 1997 939-942)

ในงานวิจัยชิ้นนี้ผู้วิจัยมุ่งเน้นไปที่การสังเคราะห์และวัดค่าคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $CuEuO_2$  เพื่อเป็นข้อมูลในการปรับปรุงและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป

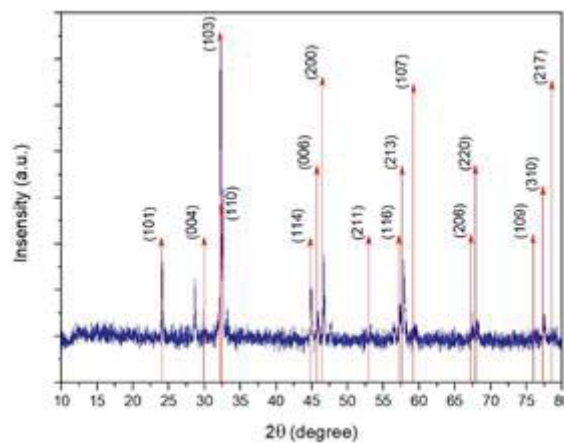
## 2. วิธีการทดลอง

ในขั้นตอนการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในงานวิจัยนี้ด้วยวิธี solid-state reaction ด้วยผงสารเคมีดังต่อไปนี้  $CuO$  (ความบริสุทธิ์ 99.99%)  $Eu_2O_3$  (ความบริสุทธิ์ 99.99%) เมื่อทำการชั่งสารเคมีตามอัตราส่วนที่ได้คำนวณแล้ว นำผงของสารผสมที่ได้ลงใน crucible จากนั้นนำไปเผาในเตาไฟฟ้าอุณหภูมิสูง ด้วยอุณหภูมิ 673 เคลวิน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมที่ได้ผ่านกระบวนการเผาเพื่อจัดสารอินทรีย์แล้วนำมาเข้าเครื่อง Ball mill ด้วยโถสแตนเลสและลูกบอลสแตนเลส ด้วยความเร็ว 400 รอบต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารผสมมาอัดเป็นเม็ดที่เส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร ด้วยแรงอัด 10 ตันสุดท้ายนำเม็ดที่อัดแล้วมาเผาผนึกด้วยเตาไฟฟ้าในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 1140 เคลวินเป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อเสร็จสิ้น

กระบวนการ นำตัวอย่างที่ได้มาทำการวัดคุณสมบัติพื้นฐานด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD; Shimadzu XRD-6100) ใช้รังสี CuK $\alpha$  ซึ่งทำการวิเคราะห์ที่มุม 10-80 องศา คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกถูกตรวจวัดด้วยเครื่องทดสอบค่าซีเบคและค่าสภาพต้านไฟฟ้า (ulvac, ZEM-3) ที่ทำการวิเคราะห์โดยการกำหนดช่วงอุณหภูมิที่ 315-521 เคลวิน

### 3.ผลการวิจัย

ในภาพที่ 1 แสดงรูปแบบของโครงสร้างภายในของสารประกอบ CuEuO $_2$  ด้วยเครื่อง X-ray diffraction จากผลของการตรวจสอบสามารถบอกได้ว่า สารประกอบ CuEuO $_2$  พบได้ในรูปแบบเดียวในโครงสร้างชนิด Tetragonal structure (ความยาวในแกน a,b = 3.903Å and c = 11.907Å) อยู่ในกลุ่มของ I4/mmm (139) ซึ่งอ้างอิงจากฐานข้อมูลในเครื่อง X-ray diffraction (JCPDS No.00-052-1719)



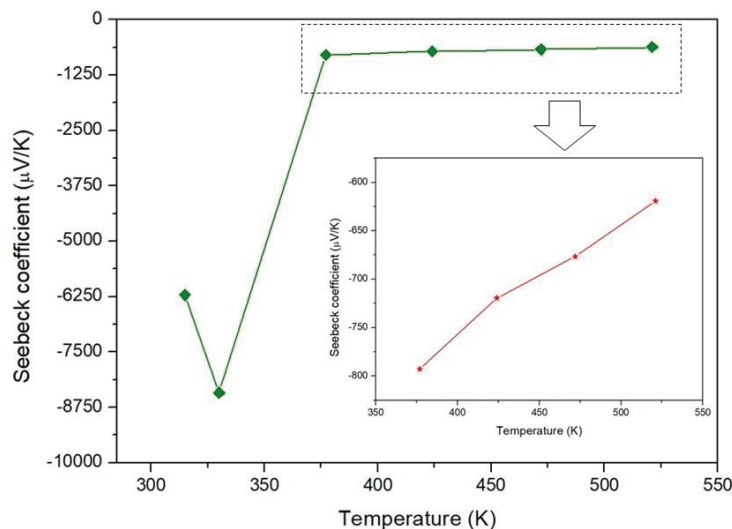
ภาพที่ 1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบ CuEuO $_2$

คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ได้แก่ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าปัจจัยกำลัง ที่ถูกตรวจสอบในช่วงอุณหภูมิ 315-521 เคลวิน ในภาพที่ 2 แสดงผลของกราฟสัมประสิทธิ์ซีเบคในค่าลบ ซึ่งเป็นการแสดงผลของสารกึ่งตัวนำชนิด N โดยแสดงค่าสัมประสิทธิ์สูงสุดคือ  $-619 \mu V K^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 521 เคลวิน และมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการวัด ซึ่งในภาพเล็กของภาพที่ 2 จะแสดงแนวโน้มในการเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการวัด โดยในการอธิบายปรากฏการณ์ซีเบคนั้นจะใช้ความสัมพันธ์ของ Mott(M. Cutler et al., 1969 1336-1140) ดังสมการต่อไปนี้

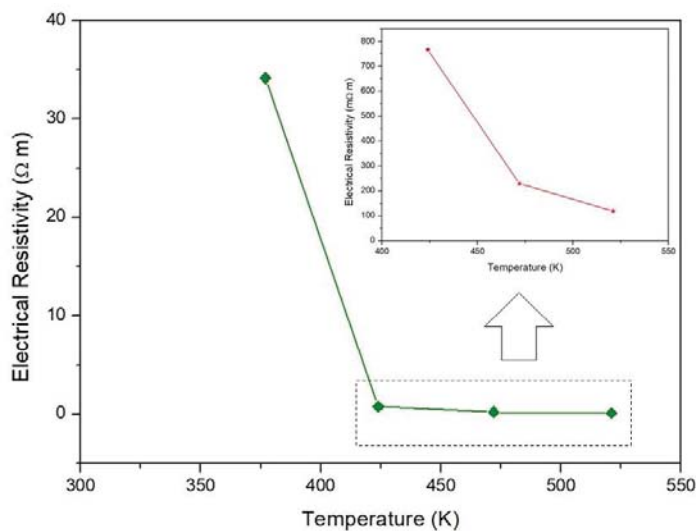
$$S(T) = \left[ \frac{N(E)}{n} + \left( \frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right)_{E-E_F} \right] \text{ เมื่อ } S, k_B, n, N(E) \text{ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าคงที่ของโบซท์มาล ความหนาแน่นของพาหะ และความหนาแน่นของสถานะ เมื่อนำความสัมพันธ์นี้มาอธิบายภาพที่ 2 จะได้ว่าเมื่ออุณหภูมิจากภายนอกเข้าไปกระทำกับระบบนั้นทำให้ความหนาแน่นของพาหะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นทำให้ในภาพรวมแล้วทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลง$$

เนื่องจากการแปรผกผันกันระหว่างพจน์แรกของการและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ในภาพที่ 3 แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบ CuEuO $_2$  ซึ่งมีค่าลดลงตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการวัดโดยในภาพเล็กที่อยู่ภายในภาพที่ 3 นั้นจะแสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำที่สุด คือ  $105 m\Omega \cdot m$  ที่อุณหภูมิ 520 เคลวิน ในภาพที่ 4 แสดงกราฟของค่าปัจจัยกำลังของ

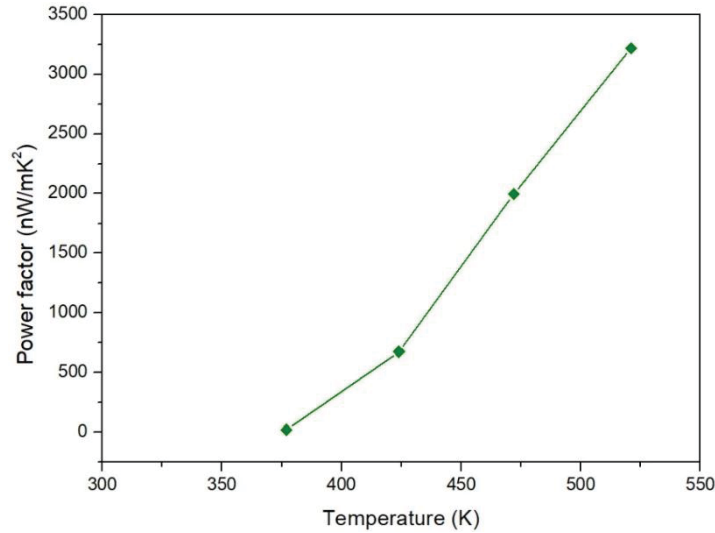
สารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$  ซึ่งมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิการวัดโดยแสดงค่าปัจจัยกำลังที่สูงที่สุด คือ  $28 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ที่อุณหภูมิ 521 เคลวิน โดยในช่วงอุณหภูมิ 315-350 เคลวิน จะไม่มีค่าปัจจัยกำลังนั้นเนื่องจากความสัมพันธ์สมการ  $PF = S^2\sigma$  โดย  $S$  คือค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค  $\sigma$  คือค่าการนำไฟฟ้า โดยในช่วงอุณหภูมิ 315-350 เคลวิน สารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$  ไม่แสดงค่าการนำไฟฟ้าอันเนื่องมาจากไม่แสดงค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจากการวัด



ภาพที่ 2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$



ภาพที่ 3 ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$



ภาพที่ 4 ค่าปัจจัยกำลังตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของสารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$

#### 4.สรุปผลการวิจัย

สรุปแล้วคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$  ในกลุ่มโครงสร้าง เดลาฟอสไซด์ ซึ่งถูกเตรียมด้วยวิธีการ solid-state reaction ที่อุณหภูมิ 1140 เคลวิน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า และค่าปัจจัยกำลัง ถูกทำการวัดในช่วงอุณหภูมิ 315-521 เคลวิน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เป็นค่าลบแสดงให้เห็นว่าสารประกอบ  $\text{CuEuO}_2$  นี้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด N แสดงค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 521 เคลวินคือ  $-619 \mu\text{VK}^{-1}$  และมีค่าสูงขึ้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการวัด ในขณะที่ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าลดลงตลอดช่วงของการวัด ค่าปัจจัยกำลังกลับมีค่าเพิ่มสูงขึ้นตลอดช่วงของการวัดโดยแสดงค่าสูงสุดที่อุณหภูมิ 521 เคลวิน คือ  $28 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

#### 5.กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณศูนย์วิจัยเทอร์โมอิเล็กทริก ศูนย์ความเป็นเลิศด้านพลังงานทางเลือก มหาวิทยาลัยราชภัฏสุพรรณบุรี ในการเอื้อเฟื้ออุปกรณ์วัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์วิจัยแห่งความเป็นเลิศทางด้านเทคโนโลยีและวัสดุศาสตร์มหาวิทยาลัยราชภัฏนครปฐมสำหรับความร่วมมือและสนับสนุนงานวิจัยนี้เป็นอย่างดี

#### 6.เอกสารอ้างอิง

Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, and R. Venkatasubramanian. (2009). On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics , **Nature Nanotechnol.** 235.

C.M. Bhandari, D.M. Rowe. (1995). CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton.

- C.Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee and T. Seetawan. (2011). **J. Alloys Compd.** 4588-4594.
- H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono. (1997). **Nature.** 939-942.
- K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo. (2001). **J. Mater. Chem.** 251-252.
- K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo. (2001). Thermoelectric properties of single crystal  $\text{CuAlO}_2$  with a layered structure, **J. Mater. Chem.** 11251–252.
- K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo. (2006). Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$ , **Mater. Sci.** 1–7.
- K. Park, K. Y. Ko, H.C. Kwon, S. Nahm. (2007). **J. Alloys Compd.** 1 – 6.
- K. Park, K.Y. Ko, H.C. Kwon, S. Nahm. (2007). Improvement in thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  by adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , **J. Alloys Compd.** 1–6.
- M. Beekman, J. Salvador, X. Shi, G.S. Nolas, J. Yang. (2010). **J. Alloys Compd.** 336-338.
- M. Cutler, N.F. Mott. (1969). Observation of anderson localization in an electron gas, **Phys. Rev.** 1336-1140.
- S. Bassaid, M. Chaib, S. Omeiri, A. Bouguelia, M. Trari. (2009). **J. PhotochemPhotobiol. Chem.** 62 – 68.
- S. Tawat, T. Titipun, T. Somchai. (2014). Thermoelectric and optical properties of  $\text{CuAlO}_2$  synthesized by direct microwave heating, **Curr. Appl. Phys.** 1257–1262.
- V. Eyert, R. Fresard, A. Maignan. (2008). **J. Chem. Mater.** 2370 – 2373.
- V. Siriwongrungson, A. Sakulalavek, R. Sakdanuphab. (2016). 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. El.** 11102–11109.
- Y.C. Liou, U.R. Lee. (2009). Non-calcining process for  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  ceramics, **J. Alloys Compd.** 496–500.
- Y.C. Liou, L.S. Chang, Y.M. Lu, H.C. Tsai, U.R. Lee. (2012). Effects of mechanical milling on preparation and properties of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  thermoelectric ceramics, **Ceram. Int.** 3619–3624.
- Y. Zhang, J. Christofferson, A. Shakouri, G.H. Zeng, J.E. Bowers, and E.T. Croke. (2006). On-chip high speed localized cooling using superlattice microrefrigerators, **IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies.**