



ẢNH HƯỞNG CỦA TẠP Ca ĐẾN TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA HỆ GỐM CuAlO_2

Lê Trần Uyên Tú¹, Võ Thanh Tùng^{1*}, Dung Thị Hoài Trang¹, Lê Thị Liên Phương¹,
Lê Thị Thu Hương², Nguyễn Trọng Tĩnh²

¹ Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Vietnam;

² Viện Vật lý Ứng dụng và Thiết bị khoa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Việt Nam

Tóm tắt: Hệ gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Ảnh nhiễu xạ tia X của các mẫu vật liệu cho thấy bên cạnh pha $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ với cấu trúc mặt thoi đặc trưng còn tồn tại các đỉnh của các pha CuO , CaO và CaAl_4O_7 . Từ ảnh SEM có thể nhận thấy rằng tạp Ca làm tăng kích thước hạt của vật liệu nền. Mặc dù làm giảm độ dẫn điện nhưng tạp Canxi làm tăng đáng kể hệ số Seebeck của vật liệu, nên hệ số công suất (PF) của hệ được cải thiện. Ở nhiệt độ thiêu kết 1423 K, hệ gốm $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ứng với $x=0.05$ đạt hệ số công suất cao nhất là $5.09 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. Kết quả nghiên cứu cho thấy tạp Ca đóng vai trò quan trọng trong việc cải tiến các tính chất nhiệt điện của hệ CuAlO_2 ở vùng nhiệt độ cao.

Từ khóa: gốm CuAlO_2 , tạp Ca, nhiệt điện

1 Giới thiệu

Những năm 1990, các nhà nghiên cứu đã phát hiện rằng những tính chất vượt trội của vật liệu nhiệt điện đóng vai trò quan trọng cho cả máy điện lạnh và máy phát điện, mở ra những hy vọng ứng dụng thú vị trong lĩnh vực công nghiệp và quân sự [1-3]. Cho đến nay, một số hệ vật liệu như NaCo_2O_4 và $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ đã được nghiên cứu cho các ứng dụng nhiệt điện bởi chúng có đặc trưng nhiệt điện cũng như độ ổn định hóa học tốt ở vùng nhiệt độ cao trong môi trường không khí, dễ chế tạo và chi phí thấp [1-4]. Shikano và Funahashi đã chế tạo thành công đơn tinh thể $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ với hệ số nhiệt cao $ZT \sim 0.87$ ở nhiệt độ 700°C. Do đó, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ trở thành một trong những ứng viên sáng giá cho những ứng dụng về máy phát nhiệt điện [5]. Bên cạnh đó, nhóm tác giả Terasaki đã công bố rằng NaCo_2O_4 là một trong những vật liệu nhiệt điện mới có hệ số nhiệt ZT cao ($8.8 \times 10^{-4}\text{K}^{-1}$) và công suất nhiệt lớn ($100 \mu\text{V K}^{-1}$) [6]. Tuy nhiên, do đặc tính hút ẩm rất mạnh cũng như nhiệt độ bay hơi của Natri có mặt trong thành phần hợp thức khá thấp ($\geq 800^\circ\text{C}$) nên hệ vật liệu này bị hạn chế khi ứng dụng. Gần đây, các nhóm nghiên cứu vật liệu nhiệt điện đã và đang quan tâm đến hệ vật liệu CuAlO_2 . Ishiguro và các công sự đã tập trung nghiên cứu về cấu trúc tinh thể của CuAlO_2 [7]. Nhóm tác giả Koumoto lần đầu tiên công bố CuAlO_2 đơn tinh thể có hệ số công suất đạt $\sim 1.04 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ và $\sim 2.0 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ với

* Liên hệ: vttung@hueuni.edu.vn

CuAlO_2 có cấu trúc đa tinh thể ở nhiệt độ 1073K [8]. Nhiều phương pháp chế tạo đã được thử nghiệm cho hệ gốm CuAlO_2 bao gồm phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống [9, 10], phương pháp trao đổi ion [11], và phương pháp sol gel [12] nhằm nâng cao tính chất nhiệt điện của hệ vật liệu. Bên cạnh đó, các tạp được đưa vào hệ CuAlO_2 dường như cũng đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện tính chất nhiệt điện của hệ vật liệu nền. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ tạp Ca đến đặc trưng nhiệt điện của hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$).

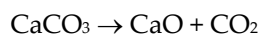
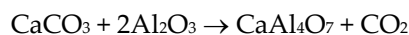
2 Thực nghiệm

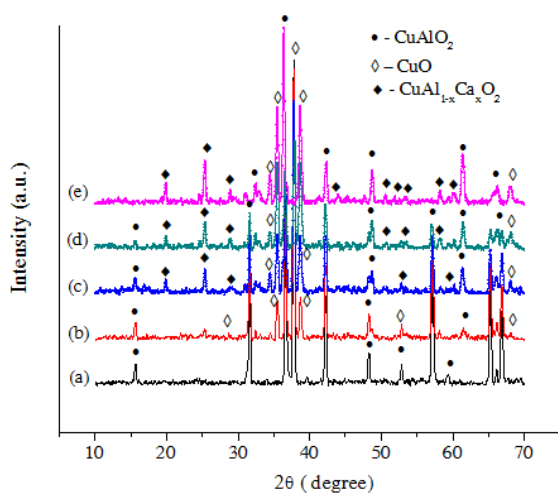
Các mẫu gốm được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn truyền thống với công thức hóa học $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) từ các phối liệu ban đầu CuO , Al_2O_3 , và CaCO_3 (độ tinh khiết 99%, Korea). Các phối liệu ban đầu được cân theo đúng tỷ lệ hợp thức mong muốn và nghiền trộn sơ bộ trong 20 giờ. Hỗn hợp sau quá trình nghiền trộn được đóng bánh và tiến hành nung sơ bộ ở nhiệt độ 850 °C trong 2 giờ với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Sau quá trình nghiền trộn lần hai trong 20 giờ, vật liệu được tạo hình sử dụng máy ép đơn trục, ép bột thành dạng đĩa có đường kính 12mm ở áp lực 1,5T/cm². Nung thiêu kết vật liệu ở nhiệt độ 1150 °C trong 2 giờ.

Mật độ mẫu gốm được đo bằng phương pháp Archimedes, pha cấu trúc của hệ gốm được xác định từ máy nhiễu xạ tia X (D8 ADVANCE), vi cấu trúc của hệ gốm được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) HITACHI S-4800. Các tính chất nhiệt điện được phân tích bằng hệ đo nhiệt điện của nhóm tác giả Nguyễn Trọng Tĩnh và các cộng sự [16] ở Viện Vật lý ứng dụng và Thiết bị khoa học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

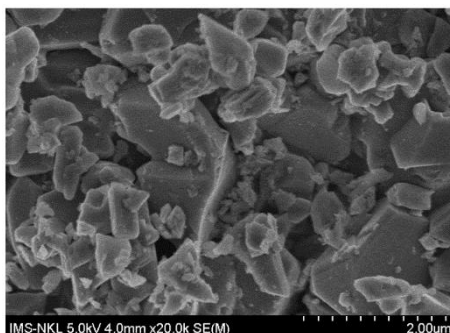
3 Kết quả và thảo luận

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các hệ gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) ứng với các nồng độ tạp Ca lần lượt là 0; 0.05; 0.10; 0.15; 0.20. Kết quả cho thấy gốm CuAlO_2 đã thiêu kết có cấu trúc tinh thể mặt thoi. Với các hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ có pha Ca, kết quả cho thấy sự xuất hiện đồng thời của pha mặt thoi của CuAlO_2 cùng với một lượng nhỏ CuO chưa phản ứng với cấu trúc đơn tà. Bên cạnh đó sự xuất hiện và thay đổi cường độ các đỉnh tương ứng với CuAl_4O_7 theo nồng độ tạp Ca cũng được ghi nhận trên giản đồ. Pha CuAl_4O_7 có thể được hình thành bởi phản ứng được mô tả dưới đây:





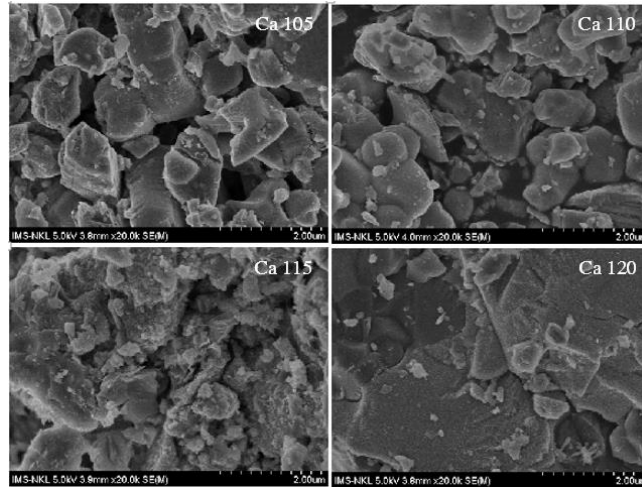
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các hệ gồm (a) CuAlO_2 , (b) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$, (d) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$, (e) $\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$.



Hình 2. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của gốm CuAlO_2

Kết quả trên giản đồ nhiễu xạ cho thấy cường độ các đỉnh CaAl_4O_7 tăng rõ rệt khi nồng độ tạp Ca tăng. Các đỉnh của dung dịch rắn $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ có xu hướng dịch chuyển về phía góc 2θ nhỏ hơn khi nồng độ Ca tăng. Điều này chứng tỏ Ca^{2+} đã khuếch tán vào hệ nền CuAlO_2 bằng cách thay thế một phần vị trí của Al^{3+} tạo nên dung dịch rắn đồng nhất $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$.

Ảnh SEM của các hệ gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) lần lượt được biểu diễn ở hình 2 và hình 3. Kết quả từ hình 2 cho thấy gốm CuAlO_2 có kích thước hạt không đồng đều. Kích thước hạt của các mẫu $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ phát triển cùng với sự gia tăng nồng độ tạp Ca (hình 3). Chứng tỏ rằng tạp Ca đóng vai trò làm phát triển cỡ hạt của hệ gốm nền CuAlO_2 . Tuy nhiên, độ đồng đều của các hạt chỉ được cải thiện đáng kể ở nồng độ 0.05% của tạp Ca. Sau đó, độ đồng đều của gốm giảm dần khi lượng tạp tăng. Bên cạnh đó, kết quả khảo sát cho thấy mật độ gốm của hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ban đầu tăng nhưng sau đó giảm dần cùng xu hướng tăng của x. Kết quả trên có thể được dự đoán là do sự chênh lệch lớn của bán kính ion giữa Ca^{2+} thay thế vào Al^{3+} nguyên thủy trong hệ nền CuAlO_2 khi pha tạp.



Hình 3. Ảnh SEM của các hệ gồm (a) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$, (b) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$, (c) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$, (d) $\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ dẫn điện các hệ gồm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) được biểu diễn ở hình 4. Các đồ thị cho thấy độ dẫn điện của các hệ đều có xu hướng tăng khi nhiệt độ tăng trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 1200 K.

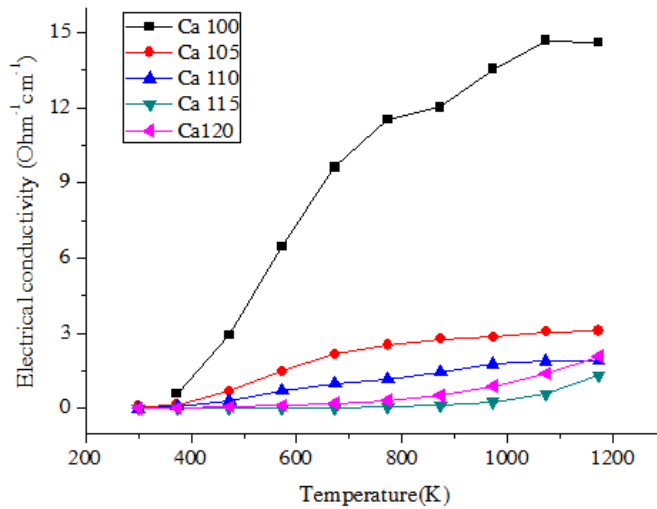
Điều đó chứng tỏ gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ có đặc trưng bán dẫn. Trong hệ nền CuAlO_2 các hạt tải mang điện dương được hình thành từ các vacancy của ion Cu^{2+} hoặc các vị trí kết tinh của oxy trong cấu trúc vật liệu. Sự thay đổi độ dẫn điện của vật liệu khi nhiệt độ tăng hầu hết do các sai hỏng hóa học trong mạng tinh thể gây nên.

Bên cạnh đó, các đồ thị ở hình 4 cho thấy tạp Ca làm giảm độ dẫn điện của hệ vật liệu nền CuAlO_2 . Điều này có thể được lí giải rằng sự thay thế Ca làm giảm mật độ gốm, dẫn đến khoảng thời gian giữa các lần tán xạ điện tử của các hạt tải mang điện trong mạng tinh thể gốm giảm, kết quả là độ dẫn điện giảm. Thông thường, độ dẫn điện của một hệ vật liệu sẽ tăng khi kích thước hạt tăng. Tuy nhiên, đối với các hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$, sự tăng nồng độ tạp Ca đồng nghĩa với khối lượng CaCO_3 – có đặc tính dẫn điện kém, trong thành phần hợp thức của các phối liệu ban đầu tăng. Do vậy xét trên tổng thể độ dẫn điện của hệ giảm khi tăng nồng độ tạp Ca.

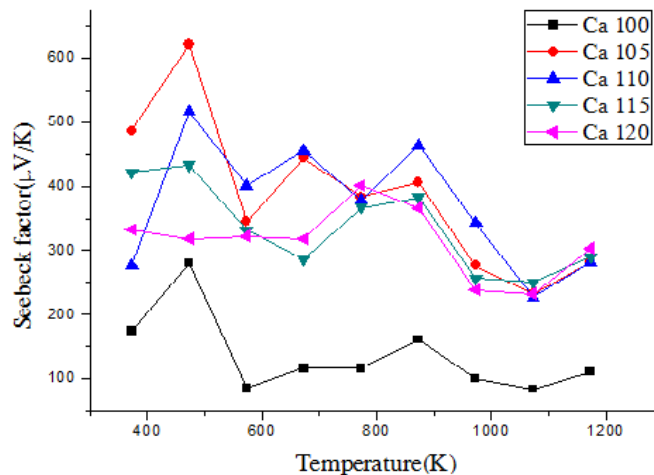
Hình 5 cho thấy hệ số Seebeck α của các gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) là hàm của nhiệt độ. Kết quả khảo sát chỉ ra rằng hạt tải mang điện chủ yếu của hệ vật liệu là các lỗ trống do hệ số Seebeck có giá trị dương trong vùng nhiệt độ khảo sát. Quy luật biến đổi của hệ số Seebeck của các mẫu gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x$ theo nhiệt độ không tuyến tính, ban đầu giảm rồi sau đó lại tăng. Bên cạnh đó, các đồ thị trên hình 5 cũng cho thấy sự thay đổi của hệ số Seebeck theo nồng độ tạp Ca. Hệ số Seebeck của tất cả các mẫu pha tạp Ca đều tăng so với vật liệu nền. Hệ số Seebeck đạt giá trị cao nhất ($406 \mu\text{V/K}$ at 873K) tại nồng độ Ca tương ứng là $x = 0.05$.

Đối với các vật liệu bán dẫn thông thường, hệ số Seebeck giảm khi nồng độ hạt tải tăng [13]. Các kết quả thu được chỉ ra rằng cơ chế dẫn của các hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ không thể chứng minh được bằng mô hình lý thuyết vùng năng lượng. Hiện tại, cơ chế này vẫn chưa thể lý giải một cách hoàn chỉnh.

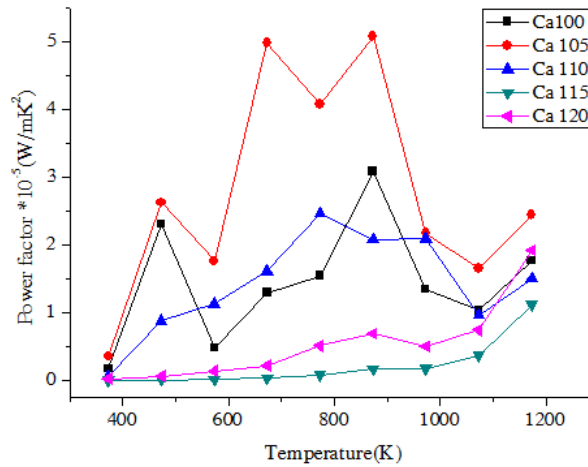
Điều đáng chú ý là khi nồng độ tạp Ca là 0,05 % mol, độ dẫn điện của hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ giảm nhẹ, trong khi đó hệ số Seebeck tăng mạnh; dẫn đến sự gia tăng đáng kể về tính chất điện của hệ vật liệu.



Hình 4. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện vào nhiệt độ của các hệ (Ca100) CuAlO_2 , (Ca105) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$, (Ca110) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$, (Ca115) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$, (Ca120) $\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hệ số Seebeck của các hệ gồm (Ca100) CuAlO_2 , (Ca105) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$, (Ca110) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$, (Ca115) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$, (Ca120) $\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hệ số công suất của các hệ gốm nhiệt điện (Ca100) CuAlO_2 , (Ca105) $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$, (Ca110) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{O}_2$, (Ca115) $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$, (Ca120) $\text{CuAl}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}\text{O}_2$.

Hệ số công suất σ^2 của vật liệu nhiệt điện được tính toán thông qua độ dẫn điện σ và hệ số Seebeck α . Các giá trị của hệ số công suất được tính toán ứng với mỗi giá trị nhiệt độ sử dụng dữ liệu ở hình 4 và hình 5 được biểu diễn ở hình 6. Kết quả cho thấy hệ số công suất của các hệ mẫu $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) tăng khi nhiệt độ tăng đến lân cận 900 K. Sau đó, hệ số công suất có xu hướng giảm dần cùng với sự gia tăng nhiệt độ khảo sát. Hệ vật liệu ứng với nồng độ tạp Ca, $x = 0.05$ có khoảng giá trị của hệ số công suất cao nhất tương ứng với sự gia tăng đáng kể của hệ số Seebeck. Hệ số công suất của vật liệu đạt giá trị cao nhất là ($5.09 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) đối với gốm có công thức hóa học tương ứng là $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ tại nhiệt độ 873 K. Các giá trị của hệ số công suất của các hệ $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ pha tạp Ca tương đương với kết quả thu được đối với đơn tinh thể CuAlO_2 và cao hơn so với các hệ đa tinh thể CuAlO_2 đã được công bố [10,14,15]. Với đặc trưng hệ số công suất cao, các hệ gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ có thể được sử dụng cho các thiết bị nhiệt điện có khả năng ổn định nhiệt và ổn định hóa học tốt trong môi trường không khí ở vùng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng. Việc thay thế một phần Ca^{2+} ở vị trí Al^{3+} trong hệ nền CuAlO_2 có hiệu quả để tăng cường các tính chất nhiệt điện ở vùng nhiệt độ cao.

4 Kết luận

Gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) được tổng hợp bao gồm pha $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ với cấu trúc mặt thoi, cùng với các pha thứ cấp như CuO và CuAl_4O_7 . Kích thước hạt của các hệ pha tạp $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ tăng khi tăng nồng độ Ca. ứng với nồng độ Ca 0.05 % mol hệ số Seebeck tăng đáng kể so với vật liệu nền. Mặt khác, độ dẫn điện của các hệ gốm pha tạp $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ có xu hướng giảm khi nồng độ Ca tăng được dự đoán là do đặc tính dẫn điện kém của Ca^{2+} khi thay thế vào vị trí của Cu^{3+} trong hệ nguyên thủy CuAlO_2 . Gốm $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ có hệ số Seebeck cao

nhất ứng với nồng độ Ca tương ứng là $x = 0.05$. Sự gia tăng đáng kể hệ số công suất của hệ do hệ số Seebeck chi phối. Giá trị cao nhất của hệ số công suất thu được là $(5.09 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2})$ của hệ $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$ ở nhiệt độ 873 K. Trên cơ sở những kết quả thu được, có thể nhận định rằng gốm $\text{CuAl}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$ với cấu trúc đa tinh thể có tiềm năng cho các ứng dụng nhiệt điện ở vùng nhiệt độ cao.

Tài liệu tham khảo

1. M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, 1994, *Journal of Materials Chemistry*, **4**, 653–656.
2. M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, 1995, *Journal of Solid State Chemistry*, **120**, 105–111.
3. M. Ohtaki, D. Ogura, K. Eguchi, H. Arai, 1996, *Journal of Applied Physics*, **79**, 1816–1818.
4. M. Yasukawa, N. Murayama, 1997, *Journal of Materials Science Letters*, **16**, 1731–1734.
5. M. Shikano, R. Funahashi, 2003, *Applied Physics Letters*, **82**, 12, 1851–1853.
6. T. Itoh, T. Kawata, T. Kitajima, I. Terasaki, 1997, *Physical Review B*, **56**, 12685–12687.
7. T. Ishiguro, A. Kitazawa, N. Mizutani, and M. Kato, 1981, *J. Solid State Chem.*, **40**, **2**, 170–174.
8. K. Koumoto, H. Koduka, and W.S. Seo, 2001, *J. Mater. Chem. Commun.*, **11**, 251–252.
9. K. Park, K.Y. Ko, and W.S. Seo, 2005, *J. Electrochem. Soc.*, **25**, 2219–2222.
10. A.N. Banerjee and K.K. Chattopadhyay, 2005, *J. Appl. Phys.*, **97**, 084308-1-084308-8.
11. Th. Dittrich, L. Dloczik, T. Guminckaya, M. Ch. Lux-Steiner, N. Grigorieva, and I. Urban, 2004, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, **5**, 742–744.
12. Z. Deng, X. Zhu, R. Tao, W. Dong, X. Fang, 2007, *Materials Letters*, **61**, 686–689.
13. C.M. Bhandari, D.M. Rowe, 1995, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton.
14. K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, 2001, *J. Mater. Chem.*, **11**, 251.
15. K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, 2005, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2219.
16. Lê Thị Thu Hương, Xây dựng phương pháp đo tính chất nhiệt điện của vật liệu ở nhiệt độ cao, 2011, *Luận văn Thạc sĩ Vật lý*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

IMPROVEMENT IN THERMOELECTRIC PROPERTIES OF CuAlO₂ BY ADDING PARTIAL SUBSTITUTION Ca

Le Tran Uyen Tu¹, Vo Thanh Tung¹, Dung Thi Hoai Trang¹, Le Thi Lien Phuong¹,
Le Thi Thu Huong², Nguyen Trong Tinh²

¹ Physics Department, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue str., Hue city, Vietnam;

² Institutes of Applied Physics and Scientific Instrument of Vietnamese Academy of Science and Technology, Vietnam

Abstract. CuAl_{1-x}Ca_xO₂ ($0 \leq x \leq 0.2$) ceramics were prepared by solid state reaction method. Structure of the sample were investigated by X – ray diffraction patterns; contained the CuAl_{1-x}Ca_xO₂ solid solution with a rhombohedral structure, along with second phases such as CuO, CaO, and CaAl₄O₇. And their microstructure showed by SEM indicated that Ca caused the increasing of grain sizes. It was found that the substitution of Ca gave an increase in Seebeck coefficient despite the decreasing of the electrical conductivity. The highest value of power factor ($5.09 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$) was attained for CuAl_{0.95}Ca_{0.05}O₂ sintered at 1423 K. We have demonstrated in this study that Ca addition have an important role to enhance high-temperature thermoelectric properties of CuAlO₂.

Keywords: CuAlO₂ ceramics, Ca substitution, thermoelectric.