



รายงานการวิจัย

การศึกษาและพัฒนาสารประกอบออกไซด์ ZnO
สำหรับการประยุกต์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

Study and development of ZnO-based oxides
for thermoelectric applications

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

การศึกษาและพัฒนาสารประกอบออกไซด์ ZnO
สำหรับการประยุกต์ทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

Study and development of ZnO-based oxides
for thermoelectric applications

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธีรนนท์ ศิริตานนท์

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวนรรัตน์ ยงค์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2556

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

กุมภาพันธ์ 2560

บทคัดย่อภาษาไทย

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการแทนที่ Zn ด้วย Al และ Mn ใน ZnO ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร โดยศึกษาสารสามกลุ่มได้แก่ $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) และ $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อน จากผลการทดลองพบว่าวิธีการสลายตัวทางความร้อนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพในการเตรียมสาร ถึงแม้ว่าจะเป็นวิธีที่ไม่ซับซ้อนแต่ก็ให้สารตัวอย่างที่มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าการแทนที่ Al และ Mn ใน ZnO ไม่ส่งผลต่อโครงสร้างโดยรวม แต่ส่งผลอย่างมากต่อสมบัติของสาร ทั้งนี้ Al และ Mn ส่งผลต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ต่างกันคือ การแทนที่ด้วย Al ให้ความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ในขณะที่ การแทนที่ด้วย Mn ทำให้ค่าสัมบูรณ์ของค่าคงที่ของซีเบคเพิ่มขึ้น และสารตัวอย่างที่ถูกแทนที่ด้วยทั้งสองไอออนพร้อมๆกันจะแสดงสมบัติของทั้งสองไอออนกล่าวคือ สารตัวอย่างจะมีความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นและมีค่าสัมบูรณ์ของค่าคงที่ของซีเบคเพิ่มขึ้นด้วยถึงแม้ว่าการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ของซีเบคจะน้อยกว่าเมื่อเทียบกับสารที่ถูกแทนที่ด้วย Mn เพียงอย่างเดียว อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสมบัติทั้งสองจะเห็นว่า ความนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไปมากกว่า และส่งผลต่อการคำนวณ power factor มากกว่า ทำให้โดยรวมแล้ว สารตัวอย่างที่นำไฟฟ้าได้ดีกว่ามักมี power factor สูงกว่าด้วย ในที่นี้สารตัวอย่างที่มีค่า power factor สูงที่สุดคือ $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ ซึ่งมีค่า $1.03 \times 10^{-4} \text{WK}^{-2} \text{m}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 800 K ในขณะที่สารที่ถูกแทนที่ด้วย Al และ Mn มีความนำไฟฟ้าน้อยกว่าจึงมี power factor ต่ำกว่าด้วย ในที่นี้สารในกลุ่มนี้ที่ให้ผลดีที่สุดคือ $Zn_{0.98}Mn_{0.01}Al_{0.01}O$ ซึ่งมี power factor เท่ากับ $4.79 \times 10^{-5} \text{WK}^{-2} \text{m}^{-1}$ ที่อุณหภูมิเดียวกัน

Abstract

The effects of Al and Mn single and double substitution on structure, composition, and thermoelectric properties of ZnO have been investigated in three series of compounds; $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) and $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) prepared by thermal decomposition method. The thermal decomposition technique is efficient in preparing the samples. Although the method is very simple, the obtained samples show relatively high homogeneity. XRD studies show that the lattice structure is not affected by the substitutions, however, properties of the materials are significantly changed. Al and Mn have opposite effects on electrical conductivity and Seebeck coefficient of ZnO. Al substitution leads to an increase in electrical conductivity while Mn substitution increases absolute value of Seebeck coefficient. Double substituted samples seem to exhibit the effects from both ions though the increase in absolute value of Seebeck coefficient is less significant comparing to that observed in Mn single substituted samples. Nevertheless, the change in electrical conductivity is more pronounced and dominant in the power factor calculation. Thus, the most conductive sample in this work, $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$, shows the highest power factor of $1.03 \times 10^{-4} WK^{-2}m^{-1}$ at 800K. On the other hand, the double substituted samples have lower conductivity which results in lower power factor. The best double substituted sample obtained in this work is $Zn_{0.98}Mn_{0.01}Al_{0.01}O$ which gives a power factor of $4.79 \times 10^{-5} WK^{-2}m^{-1}$ at the same temperature.

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ดร.พินิจ กิจขุนทด ดร.ณรงค์ จันทร์เล็ก และดร.ณิรวัดน์ ธรรมจักร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้ระบบลำเลียงแสงและให้ความช่วยเหลือเกี่ยวกับเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับแสงซินโครตรอนรวมทั้งให้คำปรึกษาในเชิงวิชาการที่เกี่ยวข้อง

ขอขอบพระคุณ ดร.เอนก เจริญศักดิ์ ดร.อดุลย์ หาญวังม่วงและคุณแดงเดช แน่นเกลี้ยง และศูนย์วิจัยเทอร์โมอิเล็กทริกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิ ที่ให้ความอนุเคราะห์วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารตัวอย่าง

ขอขอบพระคุณ ดร. โสจิพงษ์ ฉัตรารณณ์ และห้องปฏิบัติการวิจัยฟิสิกส์สารกึ่งตัวนำจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความอนุเคราะห์ Hall effect measurement

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติและมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2556

ธีรนนท์ ศิริदानนท์

กุมภาพันธ์ 2560

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูปภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
ขอบเขตของการวิจัย	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	2
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์กลุ่ม ZnO	6
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	
การเตรียม	9
การวิเคราะห์ลักษณะ	9
บทที่ 4 ผลการวิจัย	
การสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลาย	12
การวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี	12
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	14
การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์	18
การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Energy dispersive spectroscopy (EDS)	21
สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์	24
บทที่ 4 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	
สรุปผลการวิจัย	29
ข้อเสนอแนะ	29
บรรณานุกรม	30

ภาคผนวก

34

ประวัติผู้วิจัย

43



สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ Mn ของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน	21



สารบัญรูปภาพ

		หน้า
รูป 1	การทำงานของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่เปลี่ยนความต่างของอุณหภูมิระหว่างปลายทั้งสองข้างเป็นพลังงานไฟฟ้า	4
รูป 2	การเปลี่ยนแปลงของความนำไฟฟ้า ความนำความร้อนและค่าคงที่ ของซีเบค เมื่อเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของตัวนำ	5
รูป 3	ตัวอย่างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และอุณหภูมิที่ใช้งานได้แตกต่างกัน	5
รูป 4	โครงสร้างของ ZnO	6
รูป 5	ZT ของ $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0.02 \leq x \leq 0.04$, $0 \leq y \leq 0.05$) เปรียบเทียบกับ $(Zn_{0.98}Al_{0.02})O$	8
รูป 6	เครื่อง ULVAC-RIKO ZEM-3 (ก) และการทำงานของเครื่อง (ข)	16
รูป 7	ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของ $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$	13
รูป 8	ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของ $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ ที่ถูกระเหยแห้ง เฝ้า และเผาอัดเม็ด เทียบกับ $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$	14
รูป 9	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)	15
รูป 10	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)	16
รูป 11	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)	16
รูป 12	การเปลี่ยนแปลงขนาดหน่วยเซลล์เมื่อ Zn ถูกแทนที่ด้วย Mn และ Al	17
รูป 13	ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) (ก,ข) และภาพขยายที่บริเวณ pre-edge (ค)	19
รูป 14	ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) (ก,ข) และภาพขยายที่บริเวณ pre-edge (ค)	20
รูป 15	รูปจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ (a), $Zn_{0.92}Al_{0.08}O$ (b), $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ (c), $Zn_{0.92}Mn_{0.08}O$ (d), $Zn_{0.98}Al_{0.01}Mn_{0.01}O$ (e), and $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ (f)	22

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

	หน้า
รูป 16 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของสารตัวอย่าง $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$	23
รูป 17 ความต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ	25
รูป 18 ค่าคงที่ของซีเบคของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ	26
รูป 19 ค่า power factor ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ	28



บทที่ 1

บทนำ

ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

ปัญหาใหญ่ที่เกี่ยวข้องกับการใช้พลังงานในโลกปัจจุบันสองประการได้แก่ ความต้องการพลังงานที่เพิ่มสูงมากขึ้นทุกวันและผลกระทบจากการใช้พลังงานนั้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ถึงแม้ว่าจะมีแหล่งพลังงานจำนวนมากที่ตอบสนองความต้องการใช้พลังงานอันมหาศาลนี้ แต่พลังงานที่ถูกผลิตขึ้นปริมาณมากกว่าครึ่งหนึ่งจะสูญเสียไปในรูปของความร้อนในกระบวนการต่างๆ ดังนั้นเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (thermoelectrics) ซึ่งเป็นเทคโนโลยีที่สามารถเปลี่ยนรูปพลังงานระหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า จึงถูกศึกษาอย่างกว้างขวางเนื่องจากสามารถช่วยลดปัญหาเกี่ยวกับพลังงานได้ทั้งในแง่ของการผลิตพลังงานเพิ่มเติม การลดความสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนโดยการเปลี่ยนเป็นพลังงานไฟฟ้าเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ และการลดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากเป็นเทคโนโลยีสะอาด เทอร์โมอิเล็กทริกส์นี้สามารถใช้งานได้ทั้งสองรูปแบบคือ ใช้เปลี่ยนจากพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้า หรือเปลี่ยนจากพลังงานไฟฟ้าเป็นความร้อน (Funahashi, 2011)

องค์ประกอบหนึ่งของเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งเป็นตัวนำที่สำคัญที่กำหนดประสิทธิภาพของโมดูล โดยตัวแปรที่บอกประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือค่า ZT ซึ่งคำนวณได้จาก $ZT = \frac{S^2 \sigma}{K}$ เมื่อ S คือค่าคงที่ของซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือความนำไฟฟ้า K คือความนำความร้อนและ T คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน (K) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีควรมีค่า ZT สูง กล่าวคือควรมีความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคสูง แต่มีความนำความร้อนต่ำนั่นเอง สารประกอบหลายชนิด โดยเฉพาะกลุ่มอัลลอยด์มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดี เช่น Bi_2Te_3 , PbTe และ $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ (Mahan, 1998; Sales และคณะ, 1996; Yamashita และคณะ, 2003) อย่างไรก็ตามสารกลุ่มอัลลอยด์มีข้อจำกัดสำคัญที่ความเสถียรทางความร้อน เนื่องจากสารกลุ่มนี้มักสลายตัวที่อุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำและสลายตัวให้แก๊สที่เป็นพิษ (Cheng และคณะ, 2006) แต่เนื่องจากการประยุกต์ใช้ที่สำคัญของเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าและในบางกรณีจะต้องใช้ที่สภาวะอุณหภูมิสูงมาก จึงมีความพยายามพัฒนาสารเทอร์โมอิเล็กทริกส์กลุ่มอื่นที่มีความเสถียรทางความร้อนสูง โดยสารที่ได้รับความสนใจอย่างแพร่หลายคือสารประกอบออกไซด์ เช่น สารกลุ่ม CaMnO_3 สารกลุ่ม ZnO สารกลุ่ม layered cobalt oxides และ สารกลุ่ม SrTiO_3 (Ohtaki และคณะ, 1997)

ในบรรดาสารประกอบออกไซด์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ สารกลุ่ม ZnO เป็นสารที่ได้รับความสนใจมากที่สุดหนึ่ง เนื่องจากมีราคาถูก มีความเป็นพิษต่ำ มีความเสถียรทางความร้อนสูง และมีค่า ZT ค่อนข้างสูงที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้มีการศึกษาอย่างแพร่หลายเกี่ยวกับการพัฒนาประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ ZnO ด้วยวิธีต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการแทนที่ด้วยไอออนอื่นเพื่อปรับปรุงค่าความนำไฟฟ้า ค่าคงที่ของซีเบค และความนำความร้อนของสาร อย่างไรก็ตามการจะปรับปรุงค่าทั้งสามพร้อมๆกันเป็นเรื่องยาก การแทนที่ไอออนชนิดต่างๆใน ZnO มีผลต่อค่าตัวแปรเหล่านี้แตกต่างกัน และในหลายกรณีสามารถปรับปรุงค่าหนึ่งได้แต่กลับมีผลให้ค่าอื่นมีค่าลดลง ดังนั้นกลยุทธ์หนึ่งที่น่าจะใช้ได้คือการแทนที่ไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดลงใน ZnO โดยไอออนที่ใช้แทนที่นั้นส่งผลดีต่อตัวแปรคนละตัวกัน การแทนที่ไอออนทั้งสองพร้อมกันจึงอาจทำให้สามารถปรับปรุงตัวแปรมากกว่าหนึ่งตัวพร้อมกันได้และทำให้ประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารสูงขึ้น งานวิจัยนี้จึงศึกษาการใช้กลยุทธ์ดังกล่าว คือศึกษาผลของการแทนที่ไอออน Al และ Mn ใน ZnO ต่อค่าความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคของสาร ซึ่งเป็นตัวเป็นสำคัญที่กำหนดประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ประเภทออกไซด์กลุ่ม ZnO
2. เพื่อทำการศึกษาลักษณะเฉพาะ โครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารที่เตรียมได้
3. เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่ทั้งในด้านวิธีการเตรียมและสมบัติของสารที่เตรียมได้
4. ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารนานาชาติที่มี Impact Factor จำนวน 1 เรื่อง

ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสารประกอบ ZnO
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารแบบการสลายตัวด้วยความร้อน
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้าง องค์ประกอบ ความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคของสารที่เตรียม

ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

จากการศึกษาพบว่าสามารถเตรียมสารประกอบ ZnO ที่ถูกเจือด้วย Al และ Mn ได้ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อน ซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย และให้สารที่มีความบริสุทธิ์สูงตามต้องการ ผลการศึกษาทางโครงสร้างและองค์ประกอบทำให้เกิดความเข้าใจเกี่ยวกับพฤติกรรมแทนที่ของไอออน Al และ Mn ในโครงสร้างของ ZnO ซึ่งอาจเป็นประโยชน์ต่อการเจือไอออนชนิดอื่นๆในโครงสร้างออกไซด์ที่คล้ายคลึงกัน การศึกษาสมบัติของสารทำให้พบว่าไอออนทั้งสองส่งผลต่อค่าความนำไฟฟ้าและ

ค่าคงที่ของซีเบคแตกต่างกัน โดย Al มีผลเพิ่มความนำไฟฟ้าของสารแต่ลดค่าคงที่ของซีเบค ในขณะที่ Mn มีผลเพิ่มค่าคงที่ของซีเบคแต่ทำให้ความนำไฟฟ้าลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเจือด้วยไอออนทั้งสองชนิดพร้อมกันพบว่าสารตัวอย่างแสดงผลของไอออนทั้งสองพร้อมกันด้วย แต่เนื่องจากความนำไฟฟ้ามีน้ำหนักมากกว่าในการคำนวณค่า ZT ดังนั้นสารที่เจือด้วย Al จึงให้ผลเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีกว่าสารที่เจือทั้ง Al และ Mn

นอกจากนี้งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาของนักศึกษาระดับปริญญาโท ในสาขาวิชาเคมี และผลจากโครงการวิจัยนี้ถูกเผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติคือ Nararat Yong, Daengdesh Naenkieng, Pinit Kidkhunthod, Narong Chanlek, Nirawat Thammajak, Theeranun Siritanon, Thermoelectric properties of Al and Mn double substituted ZnO, *Ceramics International* 43 (2017) 1695-1702.



บทที่ 2

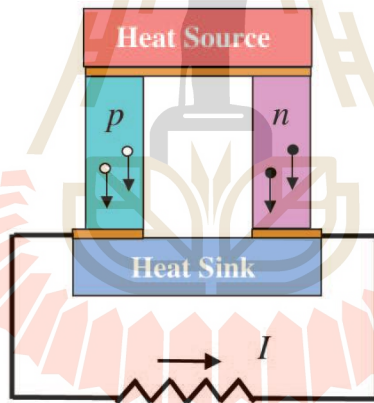
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มีสมบัติพิเศษคือจะเกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าขึ้นเมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างปลายทั้งสองของวัสดุ ดังนั้นจึงสามารถสร้างเป็น โมดูลเพื่อเปลี่ยนความแตกต่างของอุณหภูมินั้นให้กลายเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ดังแสดงในรูป 1 ค่า ZT ซึ่งบอกประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์คำนวณได้จาก

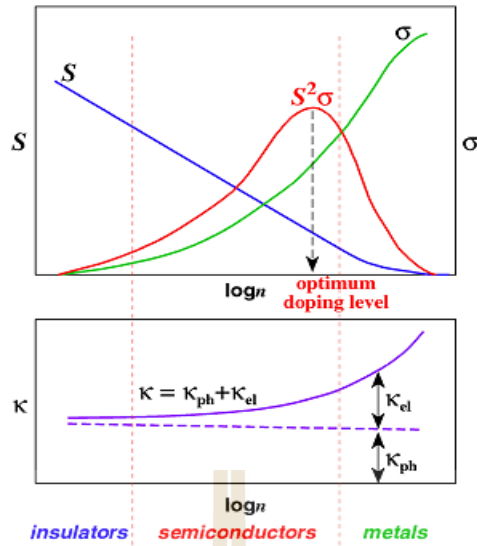
$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K}$$

เมื่อ S คือค่าคงที่ของซีเบค (Seebeck coefficient) σ คือความนำไฟฟ้า T คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน และ K คือความนำความร้อน โดย K มีค่าเท่ากับผลรวมของความนำความร้อนของแลตทิซ (K_{ph}) และความนำความร้อนของอิเล็กตรอน (K_{el}) วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีควรมีค่า ZT สูง ดังนั้นจึงควรมีค่าคงที่ของซีเบคและความนำไฟฟ้าสูง ในขณะที่มีความนำความร้อนต่ำนั่นเอง



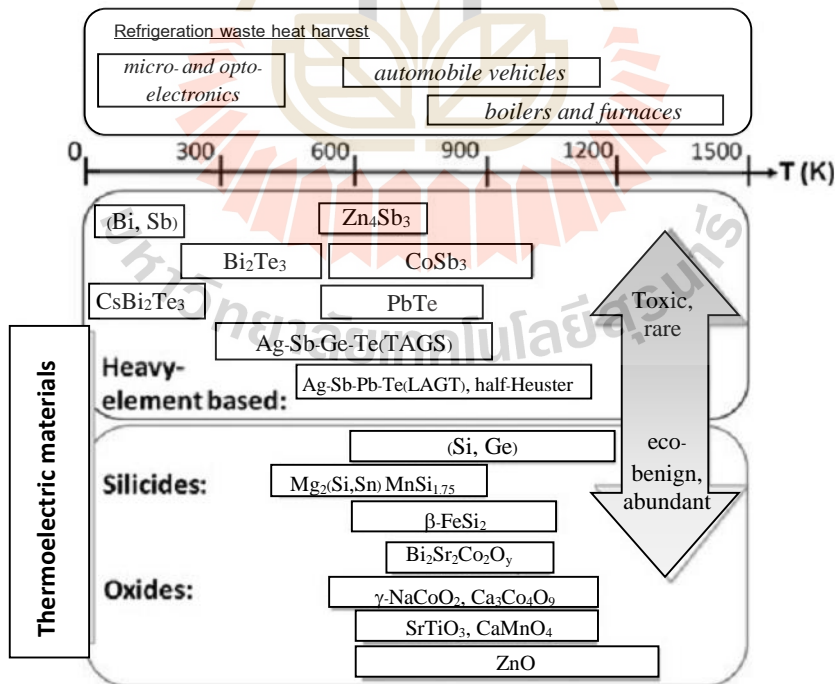
รูป 1 การทำงานของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่เปลี่ยนความต่างของอุณหภูมิระหว่างปลายทั้งสองข้างเป็นพลังงานไฟฟ้า (Tritt และ Subramanian, 2006)

อย่างไรก็ตามค่าทั้งสามนี้มีความสัมพันธ์กับความหนาแน่นของตัวนำ (carrier concentration, n) ของระบบแบบตรงข้ามกัน กล่าวคือเมื่อ n มีค่าสูงขึ้น σ และ K จะมีค่าสูงขึ้นแต่ S (ในที่นี้หมายถึงค่าสัมบูรณ์ของค่า S) จะมีค่าต่ำลง รูป 2 แสดงการเปลี่ยนแปลงตัวแปรทั้งสามเมื่อ n เปลี่ยน ทั้งนี้โดยส่วนมากจะพบว่าค่า ZT ที่สูงที่สุดมักจะมี n ไม่มากและไม่น้อยเกินไปซึ่งมักได้แก่กลุ่มสารกึ่งตัวนำ (semiconductor)



รูป 2 การเปลี่ยนแปลงของความนำไฟฟ้า ความนำความร้อนและค่าคงที่ของซีเบคเมื่อเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของตัวนำ (Ohtaki และคณะ, 2011)

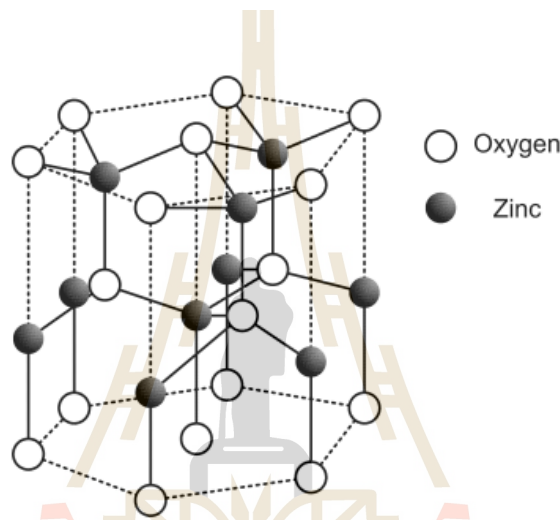
นอกจากค่า ZT แล้ว ยังมีปัจจัยอื่นที่ส่งผลต่อการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ไปใช้ในเชิงพาณิชย์ เช่น ราคา ความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อุณหภูมิที่ใช้งานได้ เป็นต้น รูป 3 แสดงตัวอย่างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์กลุ่มต่างๆ



รูป 3 ตัวอย่างของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและอุณหภูมิที่ใช้งานได้แตกต่างกัน (He และคณะ, 2011)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่ม ZnO

ZnO มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนัลและมีรูปร่างปริภูมิเป็น $P6_3mc$ (รูป 4) โดยทั่วไป ZnO มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) มีช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 3.37 eV โดย ZnO ได้รับความสนใจในการศึกษาทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เนื่องจากมีค่าคงที่ของซีเบคสูงที่อุณหภูมิสูง (Kim และคณะ, 2005) แต่มีข้อจำกัดที่สำคัญอยู่ที่ความนำไฟฟ้าที่ต่ำ และความนำความร้อนที่สูง ซึ่งจะทำให้ได้ค่า ZT ที่ต่ำลง ดังนั้นจึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่ศึกษาการเพิ่มความนำไฟฟ้าและลดความนำความร้อนของ ZnO ด้วยวิธีต่างๆ อาทิ การเจือด้วยไอออนอื่น การเตรียมในรูปแบบพอลิธ เป็นต้น



รูป 4 โครงสร้างของ ZnO

การพัฒนาความนำไฟฟ้าของ ZnO

ความนำไฟฟ้าของสารขึ้นกับตัวแปรต่างๆดังสมการ

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu$$

เมื่อ ρ คือความต้านทานไฟฟ้า e คือประจุของอิเล็กตรอน และ μ คือความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวนำ ดังนั้นวิธีหนึ่งที่สามารถเพิ่มความนำไฟฟ้าของวัสดุได้อย่างมีประสิทธิภาพคือการเพิ่มตัวนำไฟฟ้า (อิเล็กตรอนหรือโฮล) ด้วยการเจือด้วยไอออนที่มีสถานะออกซิเดชันต่างออกไป ซึ่งทำให้เกิดเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น และประเภทพีได้นั่นเอง ในที่นี้งานวิจัยสนใจศึกษาสารเทอร์โมอิเล็กทริกส์ประเภทเอ็น ซึ่งในกรณีของ ZnO สามารถเตรียมได้โดยการเจือด้วยไอออนที่มีเลขออกซิเดชันสูงกว่า Zn^{2+} ในโครงสร้าง เช่น Al (Ohtaki และคณะ, 1996; Tsubota และคณะ, 1997; Cai

และคณะ, 2003; Qu และคณะ, 2011; Jood และคณะ, 2011; Yamakuchi และคณะ, 2011; Schäuble และคณะ, 2012) Ga -(Ohtaki และคณะ, 2009) และ Sb (Park และคณะ, 2008) เป็นต้น

Al เป็นไอออนที่ถูกเจือใน ZnO เพื่อให้สารกึ่งตัวนำประเภทเอ็นมากที่สุด โดยการเจือด้วย Al^{3+} เพียง 2% ทำให้ความหนาแน่นของตัวนำในระบบเพิ่มขึ้นจาก $5.2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ใน ZnO เป็น $7.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ดังนั้นจึงทำให้ความนำไฟฟ้ามากขึ้นและถึงแม้ว่าจะมีความนำความร้อนค่อนข้างสูง วัสดุดังกล่าวก็มีค่า ZT สูงถึง 0.3 ที่ 1273 K (Tsubota และคณะ, 1997)

การพัฒนาค่าคงที่ของซีเบคของ ZnO

ค่าคงที่ของซีเบคของ ZnO ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นสามารถอธิบายได้ด้วยสมการ

$$S = -\frac{k_B}{q} \left(\ln\left(\frac{N_c}{n}\right) + A \right)$$

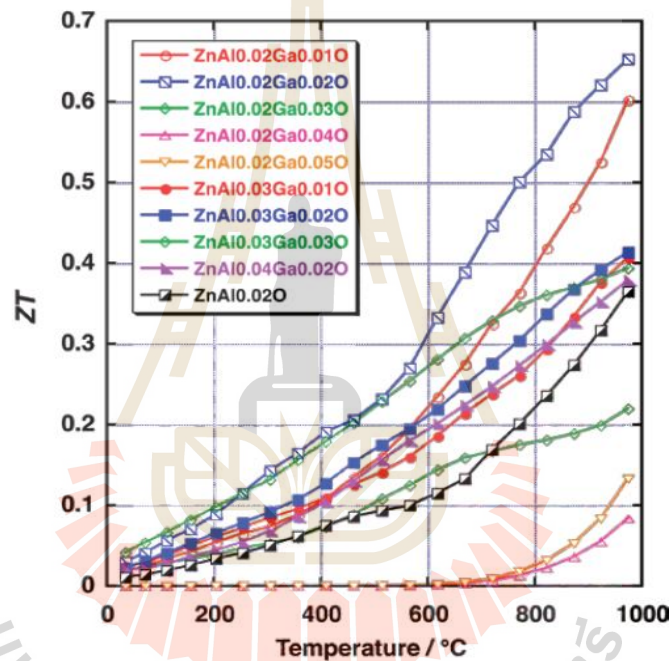
เมื่อ k_B คือค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์, q คือประจุไฟฟ้าของอิเล็กตรอน, N_c คือความหนาแน่นของระดับพลังงาน (density of states) และ A คือค่าคงที่ (Jantrasee และคณะ, 2014) ดังนั้นจะเห็นว่าค่าสัมบูรณ์ของค่าคงที่ของซีเบค ($|S|$) จะสูงขึ้นเมื่อความหนาแน่นของตัวนำต่ำลง การแทนที่ด้วยไอออนที่มีประจุมากกว่า 2+ ใน ZnO ซึ่งมักส่งผลให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มมากขึ้น จึงมักส่งผลให้ $|S|$ มีค่าลดลงด้วย ทั้งนี้เครื่องหมายของค่าคงที่ของซีเบคขึ้นอยู่กับประเภทของสารกึ่งตัวนำโดยจะเป็นลบสำหรับสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็นและเป็นบวกสำหรับสารกึ่งตัวนำประเภทพี ในขณะที่ค่า ZT กำหนดจาก $\frac{S^2 \sigma T}{K}$ ดังนั้นเครื่องหมายของค่าคงที่ของซีเบคจะไม่มีผลต่อค่า ZT

ในขณะที่มีรายงานเกี่ยวกับการเพิ่มความนำไฟฟ้าของ ZnO หลายชิ้น รายงานเกี่ยวกับการพัฒนาค่าคงที่ของซีเบคของ ZnO ด้วยการเจือมีจำนวนน้อยกว่ามาก ไอออนหนึ่งที่น่าสนใจคือ Mn^{2+} เนื่องจากมีรายงานว่า การเจือ Mn^{2+} ใน ZnO ทำให้ $|S|$ ของวัสดุเพิ่มขึ้นได้อย่างมีนัยสำคัญ โดย Ghosh และคณะ (2007) พบว่า $|S|$ ของฟิล์มบาง ZnO เมื่อถูกเจือด้วย Mn มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเป็นเส้นตรงเมื่อเพิ่มปริมาณ Mn (รูป 5) เนื่องจากความไม่สมดุลของอิเล็กตรอนที่มีสปินตรงข้ามกันในแถบตัวนำของสาร อย่างไรก็ตามยังไม่มีรายงานเกี่ยวกับผลของ Mn^{2+} ต่อค่าคงที่ของซีเบคในตัวอย่าง ZnO ที่อยู่ในรูปผงหรือเม็ดสาร

การพัฒนาประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ ZnO

งานวิจัยส่วนมากที่เกี่ยวกับการพัฒนาประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ ZnO รายงานการเจือด้วยไอออนชนิดใดชนิดหนึ่งเพียงชนิดเดียวใน ZnO ซึ่งมักทำให้สามารถปรับปรุงความนำไฟฟ้าหรือค่าคงที่ของซีเบคได้เพียงอย่างใดอย่างหนึ่งในขณะที่ให้ผลที่แย่งสำหรับอีกค่าหนึ่ง แต่เมื่อนานนี้ มีรายงานการเจือด้วยไอออนมากกว่าหนึ่งชนิดใน ZnO กล่าวคือการเจือทั้ง Al และ Ga ซึ่งให้ค่า ZT ที่สูงกว่าการเจือด้วย Ga หรือ Al เพียงอย่างเดียว (รูป 5) (Ohtaki และคณะ, 2009) จึงเป็นข้อพิสูจน์ในเบื้องต้นว่ากลยุทธ์การแทนที่ด้วยไอออนพร้อมกันมากกว่าหนึ่งชนิดอาจใช้พัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุได้

นอกจากการแทนที่ด้วยไอออนแล้ว วิธีการเตรียมสารก็เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร เนื่องจากวิธีการเตรียมสารมักเป็นตัวกำหนดลักษณะของอนุภาคสาร ขนาดอนุภาคสาร ความหนาแน่น และความเป็นเนื้อเดียวกันของสาร ซึ่งสมบัติเหล่านี้ส่งผลต่อความนำไฟฟ้าและความนำความร้อนของวัสดุอย่างมีนัยสำคัญ การเตรียมด้วยเทคนิคที่ใช้อุณหภูมิต่ำเช่น เทคนิคโซล-เจล มักทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็กและลดความนำความร้อนของสารได้ นอกจากนี้การเตรียมสารให้เป็นนาโนคอมโพสิตก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่จะช่วยลดความนำความร้อนของวัสดุได้ (Jood และคณะ 2011)



รูป 5 ZT ของ of $Zn_{1-x-y}Al_xGa_yO$ ($0.02 \leq x \leq 0.04$, $0 \leq y \leq 0.05$) เปรียบเทียบกับ $(Zn_{0.98}Al_{0.02})O$ (Ohtaki และคณะ, 2009)

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียม

งานวิจัยนี้เตรียมสารตัวอย่างทั้งหมดสามกลุ่มคือ

1. กลุ่มที่แทนที่ด้วย Al ได้แก่ $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)
2. กลุ่มที่แทนที่ด้วย Mn ได้แก่ $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)
3. กลุ่มที่แทนที่ด้วย Al และ Mn ได้แก่ $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)

โดยสารทั้งสามกลุ่มถูกเตรียมด้วยวิธีเดียวกันคือวิธีการสลายตัวทางความร้อน ในวิธีการนี้จะเตรียมสารละลายของ $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99.5%, Carlo Erba) $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99+%, Acros Organic) และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98-102%, Panreac) ที่ประกอบด้วยอัตราส่วนโดยโมลของ Zn:Al:Mn ตามที่ต้องการใน dimethylformamide (DMF) จากนั้นจึงให้ความร้อนแก่สารละลายดังกล่าวที่อุณหภูมิ 343 K เป็นเวลา 4 ชั่วโมงจนกระทั่งของเหลวระเหยจนแห้ง จึงให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 373 K เป็นเวลาหนึ่งคืน แล้วบดของแข็งที่ได้ด้วยโกร่งบดสารและให้ความร้อนในเตาเผาที่อุณหภูมิ 623K เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จึงได้สารตัวอย่างในรูปผง

ผงของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ถูกอัดเป็นเม็ดที่ความดัน 10 MPa และเผาอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 1673 K เป็นเวลา 5 ชั่วโมงในอากาศ และนำไปวิเคราะห์ต่อไป

2. การวิเคราะห์ลักษณะ

2.1 การวิเคราะห์ลักษณะการสลายตัวด้วยความร้อน

เพื่อติดตามการสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลายที่เตรียมได้ จึงวิเคราะห์การสลายตัวของสารละลายด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) ที่อุณหภูมิ 298 ถึง 1273 K ในอากาศด้วยความเร็วในการให้ความร้อนเท่ากับ 10 K ต่อนาที โดยสารละลายที่เตรียมถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C ก่อนการวิเคราะห์ เพื่อระเหยน้ำบางส่วนออกก่อน ในที่นี้สารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Model TGA/DSC1, Mettler Toledo

2.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้าง

เพื่อติดตามการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบทางอินทรีย์ของสารตัวอย่างในกระบวนการสังเคราะห์สาร จึงใช้เทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโคปีในการวิเคราะห์สารตัวอย่างในแต่ละขั้นตอนการให้ความร้อน โดยจะผสมสารตัวอย่างกับ KBr และอัดเป็นแผ่นสำหรับการวิเคราะห์ในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ด้วยเครื่อง infrared spectrometer model Tensor 27 Hyperion, Bruker.

ความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD) ด้วยเครื่อง Bruker D2 Phaser ซึ่งใช้ $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ \AA}$) และวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ที่ได้ด้วยโปรแกรม EVA นอกจากนี้ในการวิเคราะห์โครงสร้างของสารจะวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อย่างละเอียดและวิเคราะห์ข้อมูลด้วยเทคนิค Le Bail refinement ในโปรแกรม TOPAS

นอกจากนี้เพื่อวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของ Mn ในโครงสร้างของสารตัวอย่าง จึงวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนพลังงานรังสีเอ็กซ์ใกล้ขอบพลังงานการดูดกลืน (X-ray absorption near edge structure: XANES) ของ Mn-K โดยทำการทดลองที่ระบบลำแสงซินโครตรอน-นาโนเทคโนโลยีซินโครตรอน (ระบบลำแสงซินโครตรอน สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน จังหวัดนครราชสีมา) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ที่บรรยากาศปกติของอากาศ และใช้ MnO , Mn_2O_3 และ MnO_2 เป็นสารมาตรฐานสำหรับไอออน Mn^{2+} , Mn^{3+} และ Mn^{4+} ตามลำดับ

2.3 การวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคและความเป็นผลึกของสารถูกวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron microscope: SEM, FE) ด้วยเครื่อง HITACHI SU5000 ที่ความต่างศักย์ 10 kV และศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Energy dispersive spectroscopy (EDS) (HORIBA 50 mm²)

4) การวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคของสารตัวอย่างถูกวัดพร้อมกันด้วยเครื่อง ULVAC-RIKO ZEM-3 thermoanalyzer ภายใต้บรรยากาศ He ที่อุณหภูมิ 373 – 773 K โดยสารตัวอย่างที่ถูกเผาอัดเม็ดแล้วจะถูกตัดเป็นแท่งที่มีขนาดประมาณ $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ เพื่อทำการวิเคราะห์ ทั้งนี้เครื่องจะวัดค่าทั้งสองที่ทุกๆ 50K

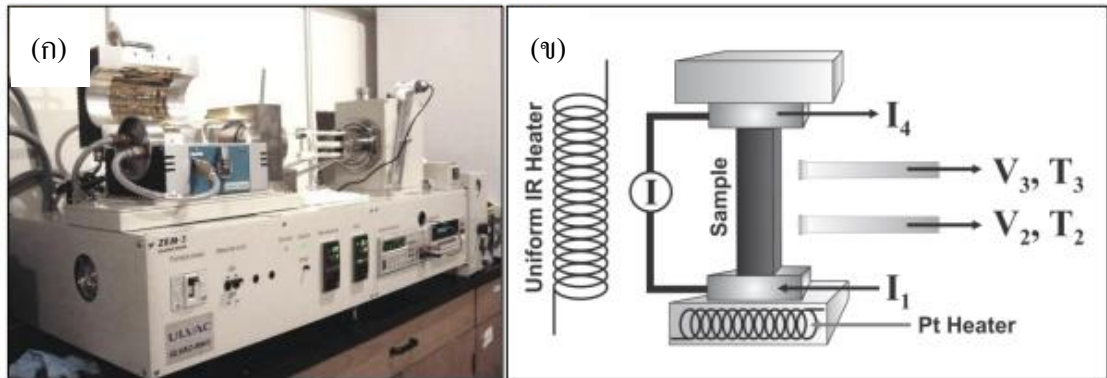
รูป 6 แสดงการทำงานของเครื่อง thermoanalyzer ซึ่งให้กระแสไฟฟ้า (I) ไปที่ขั้วด้านบนของสารตัวอย่างทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างด้านบนและด้านล่างของสาร จากนั้นจึงวัดความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นและวัดอุณหภูมิของสารด้วยอิเล็กโทรดด้านข้างทั้งสอง แล้วคำนวณค่าคงที่ของซีเบคจากสมการ

$$S = -(\Delta V / \Delta T)$$

เมื่อ ΔV และ ΔT คือความต่างศักย์และความต่างอุณหภูมิที่อิเล็กโทรดทั้งสองวัดได้ ในขณะเดียวกันก็คำนวณความต้านทานไฟฟ้า (R) ของสาร โดยอาศัยความสัมพันธ์

$$V = IR$$

ความต้านทานที่ได้จะถูกคำนวณเป็นความสามารถในการนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างต่อไป



รูป 6 เครื่อง ULVAC-RIKO ZEM-3 (ก) และการทำงานของเครื่อง (ข)



บทที่ 4

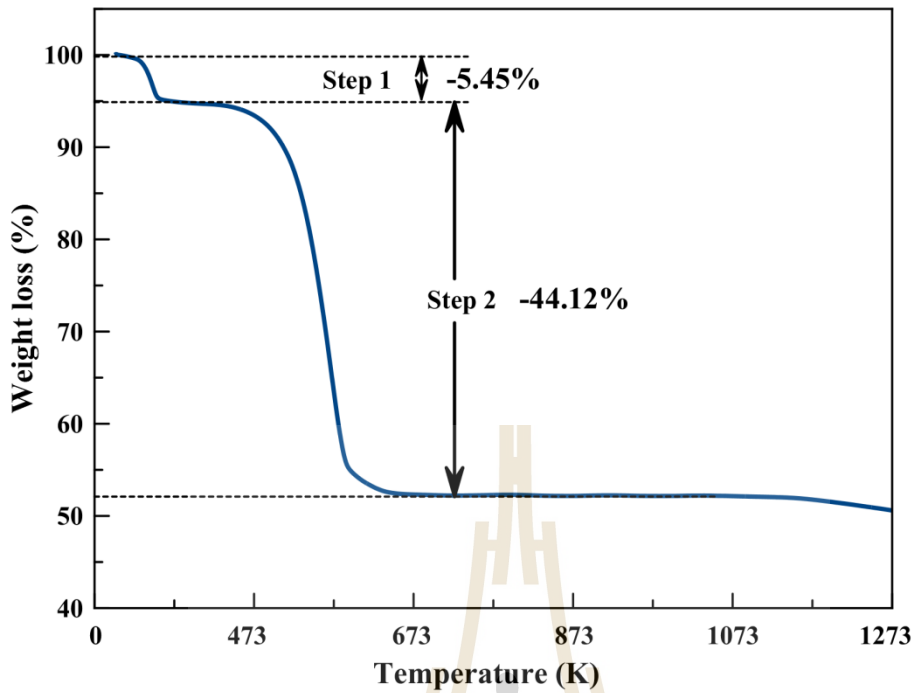
ผลการวิจัย

1. การสลายตัวด้วยความร้อนของสารละลาย

ในที่นี้ศึกษาการสลายตัวของสารตัวอย่างหลังจากสารละลายถูกระเหยแห้ง และเนื่องจากสารตัวอย่างแต่ละตัวมีองค์ประกอบคล้ายคลึงกันมากและเตรียมโดยวิธีการเดียวกันจึงควรมีลักษณะการสลายตัวคล้ายคลึงกัน ดังนั้นในที่นี้จึงศึกษาสาร $Zn_{0.98}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ เพียงตัวเดียวโดยเป็นตัวแทนของสารตัวอย่างทั้งหมด จากผลการทดลองดังแสดงในรูป 7 จะเห็นว่าสารตัวอย่างมีการสลายตัวเป็น 2 ชั้นในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง ชั้นที่หนึ่งเกิดที่อุณหภูมิ 343-353 K ซึ่งมีการสลายตัวไป 5.45% โดยน้ำหนัก และชั้นที่สองเกิดที่อุณหภูมิ 543-553 K มีการสูญเสียน้ำหนัก 44.12 % การสลายตัวทั้งสองชั้นนี้คล้ายคลึงกับการสลายตัวของ $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ซึ่งเป็นสารตั้งต้นหลักในการเตรียมสารมาก โดย $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ มีการสลายตัวทางความร้อนสองชั้น ชั้นที่หนึ่งเป็นการสลายตัวของน้ำทั้งสองโมเลกุลในโครงสร้างให้เป็น $Zn(CH_3COOH)_2$ ซึ่งควรมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักตามทฤษฎีเท่ากับ 16.4% และชั้นที่สองเป็นการสลายตัวของอะซีเตตซึ่งเกิดที่ 543 K และสูญเสียมวลตามทฤษฎีเท่ากับ 46.5 % (Ghule และคณะ, 2003) แต่จะเห็นว่าสารตัวอย่างเกิดการสลายตัวชั้นที่หนึ่งโดยมีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเพียง 5.45% เท่านั้น ทั้งนี้เนื่องจากก่อนการวิเคราะห์สารตัวอย่างถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 373K เป็นเวลา 5 ชั่วโมงแล้วซึ่งอาจทำให้น้ำหรือสารอินทรีย์บางส่วนถูกระเหยไปก่อนแล้วจึงหลื่อน้ำในโครงสร้างที่สลายตัวในระหว่างการวิเคราะห์ในปริมาณน้อย การสลายตัวในชั้นที่สองนั้นมีการเปลี่ยนแปลงมวลใกล้เคียงกับทฤษฎี

2. การวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี

สารตัวอย่าง $Zn_{0.98}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ ที่ผ่านการระเหยแห้ง (dried sample) การเผา (calcined sample) และการเผาอัดเม็ด (sintered sample) ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรด สเปกโตรสโกปีเพื่อตรวจสอบองค์ประกอบทางอินทรีย์ ผลการทดลองดังแสดงในรูป 8 จะเห็นว่าสเปกตรัมของสารตัวอย่างที่ผ่านการระเหยแห้งตรงกับสเปกตรัมของ $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ซึ่งแสดงว่าสารที่ผ่านการระเหยแห้งมีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็น $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ตรงกับที่ได้ข้อสรุปจากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนดังอภิปรายข้างต้น

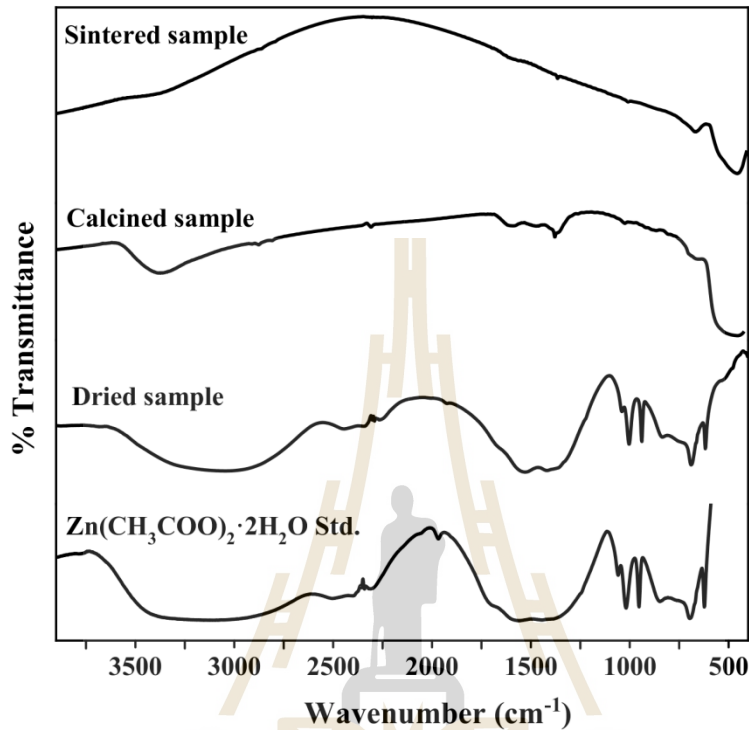


รูป 7 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของ $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$

วิธีการเตรียมสารที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนซึ่งมีความแตกต่างจากวิธีโซลเจลที่ใช้กันอย่างกว้างขวาง ในวิธีโซลเจลนั้นสารอินทรีย์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงในขณะที่เกิดเป็นโซล และเป็นเจล ซึ่งทำให้องค์ประกอบทางอินทรีย์มีอินฟราเรดสเปกตราที่เปลี่ยนไป (Tokumoto และคณะ, 2003) แต่ในวิธีการสลายตัวด้วยความร้อนนี้อาศัยตัวทำละลายในการช่วยให้องค์ประกอบทั้งหมดผสมกันอย่างเป็นเนื้อเดียวในระดับอะตอม แต่ไม่มีขั้นตอนการเกิดโซลหรือเจลขึ้น จึงไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีขององค์ประกอบอินทรีย์ วิธีการนี้มีข้อดีที่ทำให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันได้ง่ายขึ้น และเป็นวิธีการเตรียมสารที่ง่าย ต้นทุนต่ำ และให้ผลดีในการเตรียมสารประกอบออกไซด์หลายชนิด (Daengsakul และคณะ, 2009; Labuayai และคณะ, 2009; Nohman และคณะ, 1995; Arof และคณะ, 2008)

เมื่อให้ความร้อนมากขึ้นในการเผาและการเผาอัดเม็ดพบว่าเกิดฟิสิกของสารประกอบอินทรีย์ลดลง แต่ยังปรากฏฟิสิกที่ $1300-1450\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะในหมู่อะซิเตต (COO) อยู่และมีแถบการดูดกลืนที่ 3500 cm^{-1} จากพันธะ O-H ในน้ำที่สารตัวอย่างอาจดูดซับจากอากาศ อย่างไรก็ตามเมื่อสารถูกเผาอัดเม็ดที่อุณหภูมิสูงขึ้นฟิสิกทั้งสองก็มีความเข้มลดลงจนหายไป ในขณะที่ฟิสิกที่

400-600 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นของพันธะ M-O เมื่อ M คือโลหะ (ในที่นี้คือ Zn Mn และ Al) กลับมีความเข้มเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงว่าสารประกอบอินทรีย์สลายตัวไปหมดและเกิดสารประกอบออกไซด์ขึ้นเมื่อสารตัวอย่างถูกเผาอัดเม็ด

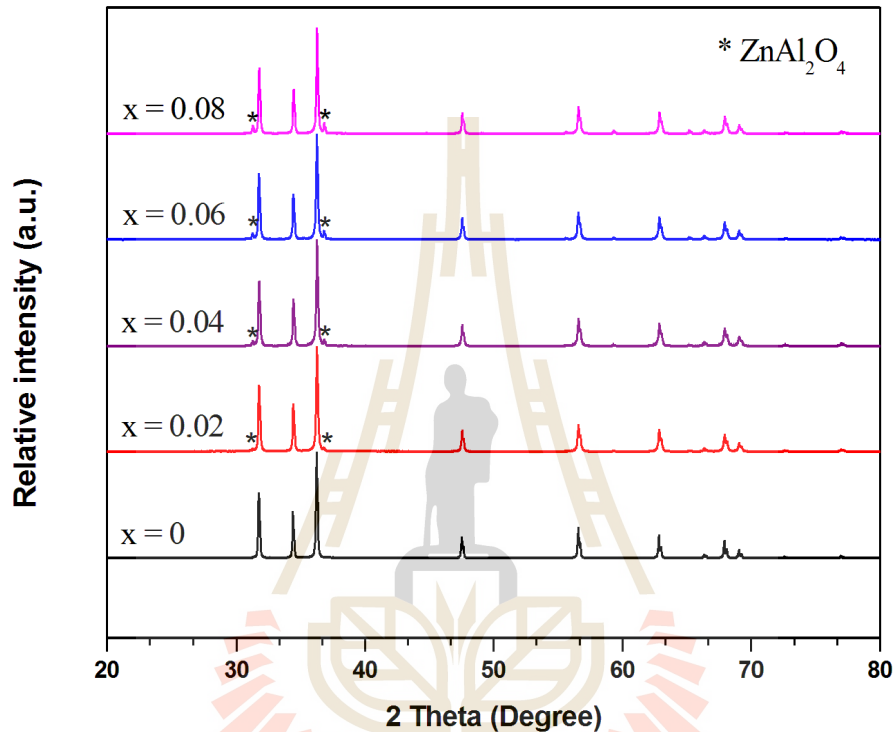


รูป 8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีของ $\text{Zn}_{0.92}\text{Al}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}$ ที่ถูกระเหยแห้งเผา และเผาอัดเม็ด เทียบกับ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction: XRD)

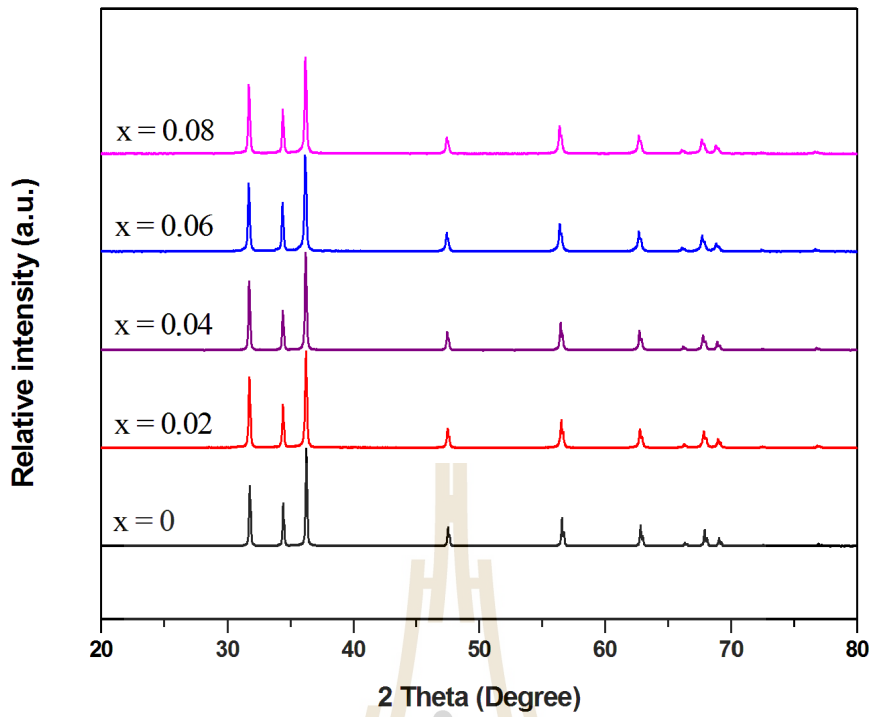
รูป 9-11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD pattern) ของ $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) และ $\text{Zn}_{1-2x}\text{Al}_x\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) ที่ถูกเผาอัดเม็ดที่อุณหภูมิ 1673 K จากผลการทดลองจะเห็นว่าสารตัวอย่างประกอบด้วย ZnO ซึ่งมีโครงสร้างแบบ wurtzite เป็นหลัก (JCPDS No. 36-1451) อย่างไรก็ตามเมื่อแทนที่ Zn ด้วย Al สารตัวอย่างมีสารเจือปนปริมาณเล็กน้อยเป็น ZnAl_2O_4 (JCPDS No. 5-0669) และปริมาณของสารเจือปนนี้เพิ่มมากขึ้นตามปริมาณของ Al ก่อนหน้านี้มีรายงานเกี่ยวกับความสามารถในการแทนที่ Zn ด้วย Al ใน ZnO หลายรายงานซึ่งระบุความสามารถในการแทนที่ Zn ไปได้แตกต่างกันและมีค่าอยู่ระหว่าง 0.3% ถึง 4% (Shirouzu และคณะ,

2007; Lim และคณะ, 2013; Ma และคณะ, 2010) ความแตกต่างนี้อาจมีสาเหตุมาจากความแตกต่างของวิธีและสภาวะที่ใช้ในการเตรียมสารตัวอย่าง อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้พบว่า Al สามารถแทนที่ Zn ได้ไม่เกิน 1% เนื่องจากเกิดสารเจือปน $ZnAl_2O_4$ ในสารตัวอย่าง $Zn_{0.98}Al_{0.01}Mn_{0.01}O$ แสดงว่า Al เข้าไปในโครงสร้าง ZnO ได้น้อยกว่า 1% และส่วนที่เกินเกิดเป็น $ZnAl_2O_4$ ขึ้น

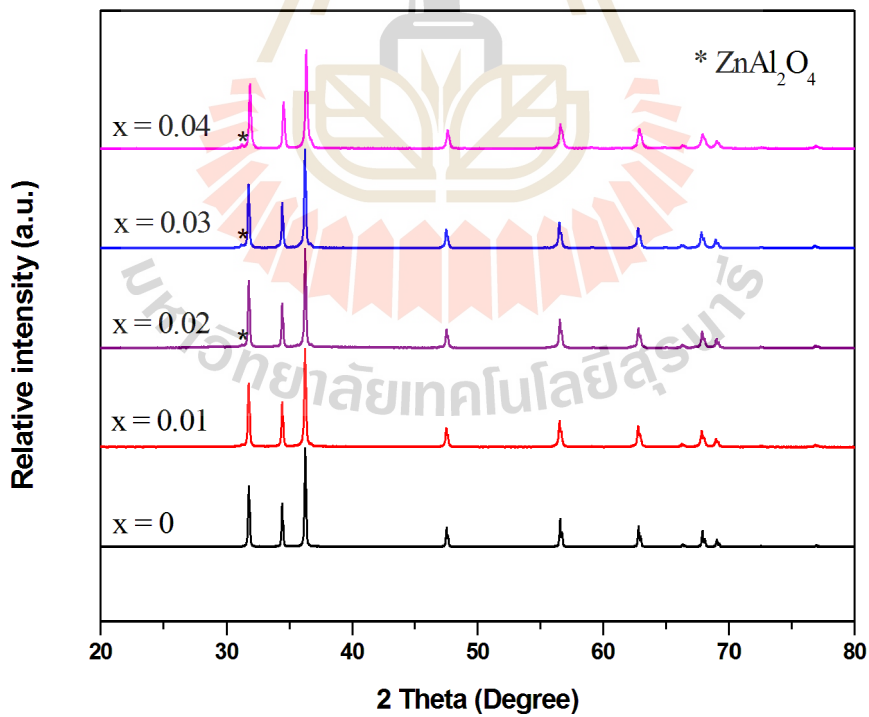


รูป 9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)

อย่างไรก็ตามเป็นที่ชัดเจนว่า Mn สามารถแทนที่ Zn ได้ในปริมาณที่มากกว่าเนื่องจากสารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Mn ไม่มีสารเจือปนที่เป็น Mn ในรูปอื่นเลย ทั้งนี้ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับในรายงานอื่นๆซึ่งระบุว่าความสามารถในการแทนที่ Zn ด้วย Mn นั้นมีค่ามากถึง 6% ถึง 20% (Riyadi และคณะ, 2007; Deka และคณะ, 2007)

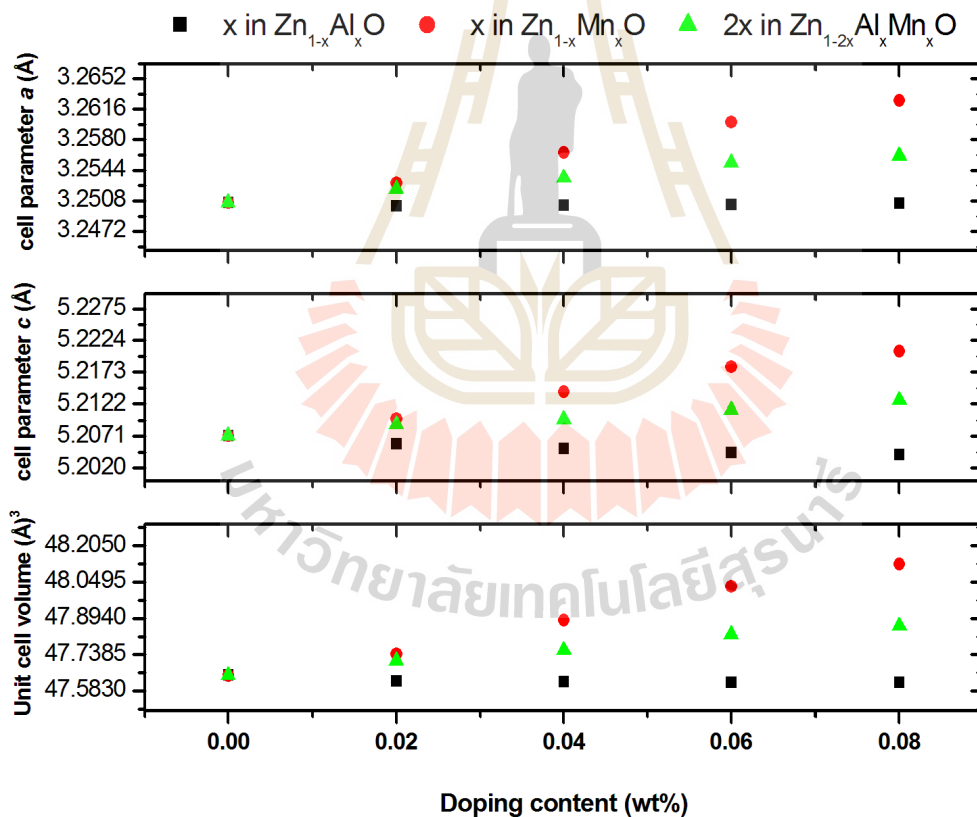


รูป 10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)



รูป 11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$)

การแทนที่ด้วยทั้ง Al และ Mn ไม่ส่งผลให้โครงสร้างของ ZnO มีการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือ ยังคงมีสมมาตรและกฎปริภูมิตามเดิม แต่ส่งผลให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงดังแสดงในรูป 12 ในกลุ่มที่ถูกแทนที่ด้วย Al พบว่ามีขนาดของหน่วยเซลล์เล็กลง เพราะ Al^{3+} ซึ่งมีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.39 Å มีขนาดเล็กกว่า Zn^{2+} ซึ่งมีรัศมีเท่ากับ 0.60 Å ในทางตรงกันข้าม การแทนที่ด้วย Mn ทำให้ขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ขึ้น ถึงแม้ว่า Mn จะมีสถานะออกซิเดชันได้หลายค่าในสารประกอบออกไซด์คือ Mn^{2+} (รัศมีไอออนเท่ากับ 0.0.66 Å ในสิ่งแวดล้อมแบบ tetrahedral), Mn^{3+} (ไม่มีรายงานรัศมีไอออนใน tetrahedral แต่มีรัศมีไอออนเท่ากับ 0.58 เมื่อมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 5) และ Mn^{4+} (รัศมีไอออนเท่ากับ 0.39 Å ใน tetrahedral) (Shannon และคณะ, 1976) แต่เนื่องจากหน่วยเซลล์มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังนั้น Mn ในสารตัวอย่างน่าจะมีสถานะออกซิเดชันเป็น +2 มากที่สุด



รูป 12 การเปลี่ยนแปลงขนาดหน่วยเซลล์เมื่อ Zn ถูกแทนที่ด้วย Mn และ Al

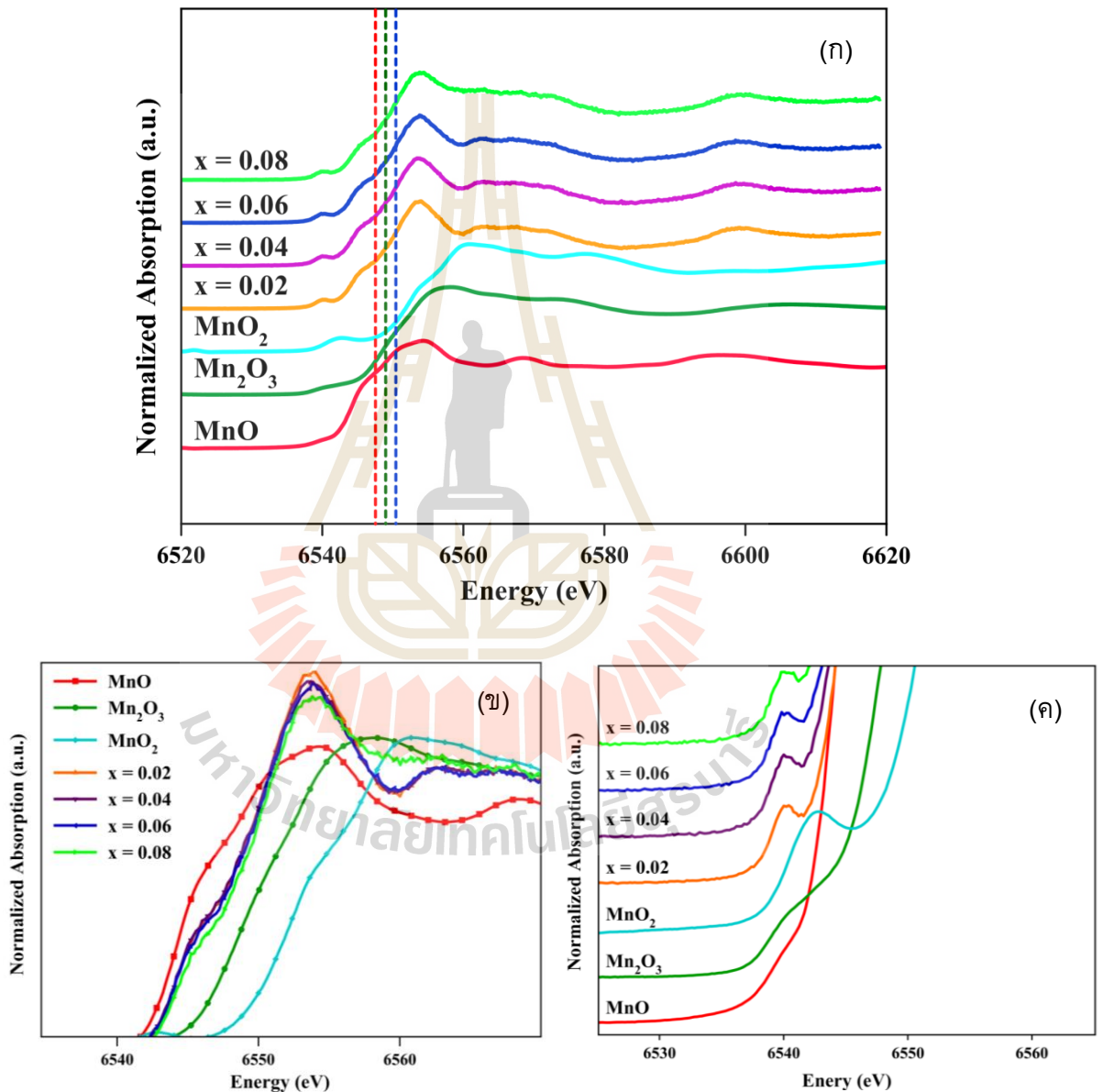
4. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์เพื่อวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของ Mn ในสารตัวอย่าง โดยวิเคราะห์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ Mn ดังสรุปในตาราง 1 รูป 13 แสดงผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของสารตัวอย่างที่เจือด้วย Mn เพียงอย่างเดียว เปรียบเทียบกับสารมาตรฐานคือ MnO Mn₂O₃ และ MnO₂ ซึ่งมี Mn²⁺ Mn³⁺ และ Mn⁴⁺ เป็นองค์ประกอบ ในที่นี้ลักษณะของสเปกตรัมและขอบการดูดกลืนพลังงานของสารมาตรฐานทั้งหมดสอดคล้องกับรายงานอื่นๆ (Zhang และคณะ, 2013; Yadav และคณะ, 2015) ขอบการดูดกลืนของสารตัวอย่าง (เส้นประสีเขียว) ใกล้เคียงกับของสารมาตรฐาน MnO (เส้นประสีแดง) โดยมีการเลื่อนไปทางด้านพลังงานสูงเล็กน้อย แต่การเลื่อนของขอบการดูดกลืนอาจมีสาเหตุมาจากโครงสร้างที่แตกต่างกันระหว่างสารตัวอย่างและสารมาตรฐานได้ ((Zhang และคณะ, 2013; Fages และคณะ, 2005; Mini และคณะ, 1997) ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าสารตัวอย่างประกอบด้วย Mn ในสถานะ 2+ เป็นหลัก อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาขอบการดูดกลืนของสารตัวอย่างที่มีปริมาณ Mn แตกต่างกันพบว่า มีการเลื่อนไปทางพลังงานสูงเมื่อมีปริมาณ Mn ในสารตัวอย่างเพิ่มขึ้น ดังนั้นสถานะออกซิเดชันของ Mn อาจมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อปริมาณ Mn เพิ่มขึ้น

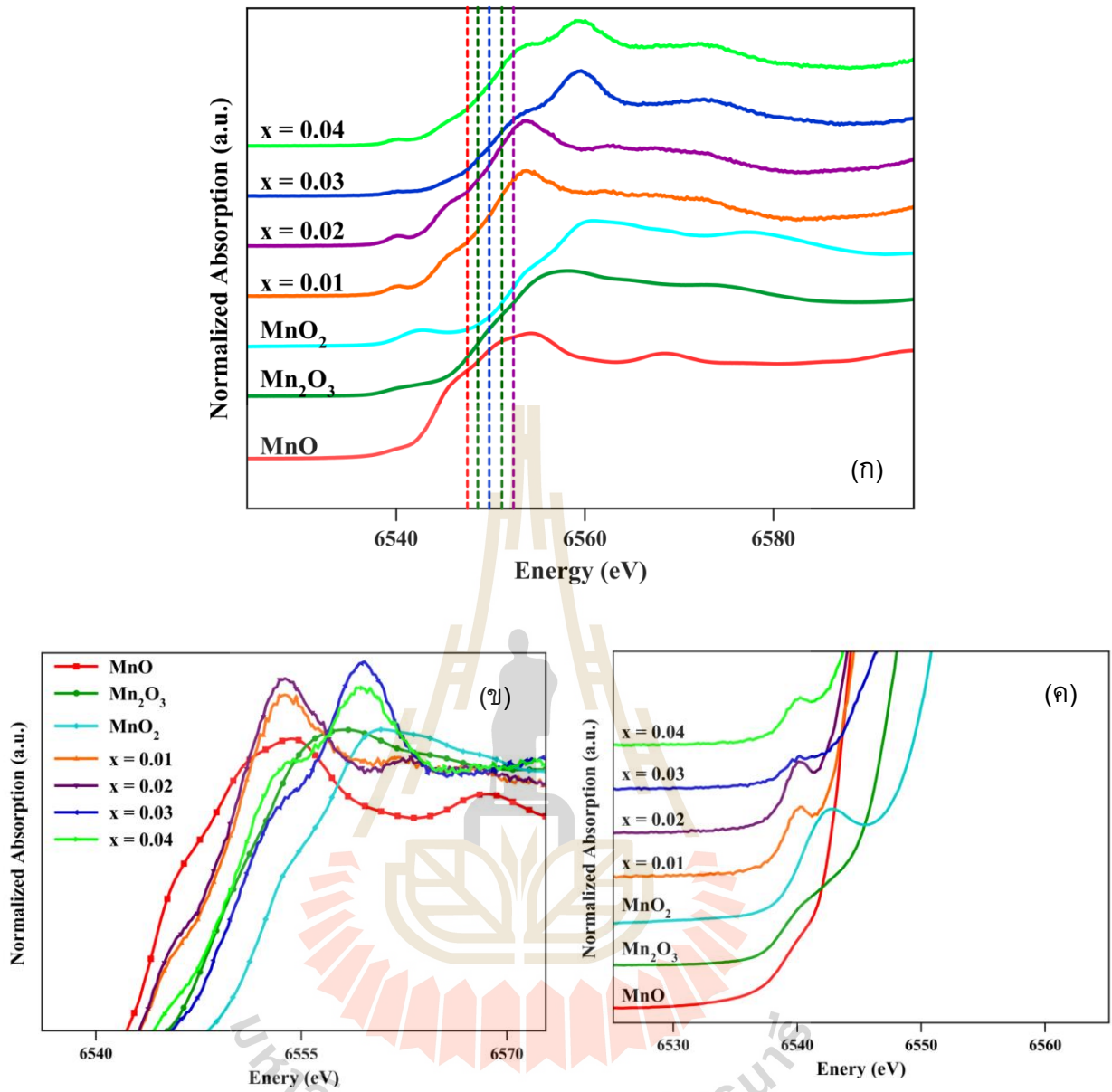
บริเวณ pre-edge ของพีค (รูป 13 ก.) ซึ่งเกี่ยวกับการเปลี่ยนระดับพลังงาน ของออร์บิทัลในออร์บิทัล 1s ของ Mn ไประดับพลังงานที่ว่างเหนือ Fermi level มีความเข้มของพีคสูงกว่าปกติ แสดงว่าสิ่งแวดล้อมรอบ Mn เป็นแบบ tetrahedral มากกว่า octahedral (Mini และคณะ, 1997) เป็นการยืนยันว่า Mn เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Zn ในโครงสร้าง ZnO เนื่องจาก Zn ในโครงสร้างสร้าง ZnO มีสิ่งแวดล้อมแบบ tetrahedral ในขณะที่ Mn ในสารประกอบแมงกานีสออกไซด์ส่วนใหญ่จะมีสิ่งแวดล้อมแบบ octahedral นอกจากนี้สำหรับสิ่งแวดล้อมแบบ tetrahedral แล้วพีคที่ตำแหน่ง pre-edge ยังอาจใช้บอกสถานะออกซิเดชันของสารได้ด้วยเนื่องจาก Mn ในสถานะ 2+ จะมี pre-edge พีคเดียว ในขณะที่ Mn³⁺ จะมี pre-edge สองพีค (Titov และคณะ, 2005)

สำหรับสารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วยทั้ง Al และ Mn นั้นประกอบด้วย Mn ที่มีสถานะออกซิเดชันแตกต่างกันอย่างชัดเจนเมื่อปริมาณ Mn ต่างกัน ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (รูป 14) ซึ่งให้เห็นว่าสารตัวอย่าง Zn_{1-2x}Al_xMn_xO ที่มีค่า x เท่ากับ 0.01 และ 0.02 ประกอบด้วย Mn²⁺ เป็นหลัก แต่สารตัวอย่างที่มี x=0.03 และ 0.04 ประกอบด้วย Mn³⁺ และ Mn⁴⁺ อย่างไรก็ตามลักษณะของสเปกตรัมของสารตัวอย่างแตกต่างจากลักษณะสเปกตรัมของสารมาตรฐาน Mn₂O₃ และ MnO₂ ซึ่งแสดงว่า Mn ในสารตัวอย่างมีสิ่งแวดล้อมที่ต่างไปจาก Mn ในสารมาตรฐานทั้งสอง จึงอาจสรุปได้ว่าสาร

ตัวอย่างไม่ได้มีสารเจือปนเป็น Mn_2O_3 และ MnO_2 แต่อย่างใด นอกจากนี้ผลการทดลองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ไม่พบสารเจือปนอื่นๆ ดังนั้น Mn^{3+} และ Mn^{4+} ที่เกิดขึ้นอาจอยู่ในโครงสร้าง Wurtzite ของ ZnO หรืออาจมีความเป็นไปได้ว่า Mn^{3+} และ Mn^{4+} จะอยู่ในสารประกอบเจือปนโครงสร้างอื่นๆ ที่มีปริมาณน้อยมากหรือมีความเป็นผลึกต่ำมากจนไม่อาจตรวจพบได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ทั้งนี้ต้องทำการวิเคราะห์ห้อย่างละเอียดเพิ่มเติมเพื่อหาข้อสรุปต่อไป



รูป 13 ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) (ก,ข) และภาพขยายที่บริเวณ pre-edge (ค)



รูป 14 ผลการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) (ก,ข) และภาพขยายที่บริเวณ pre-edge (ค)

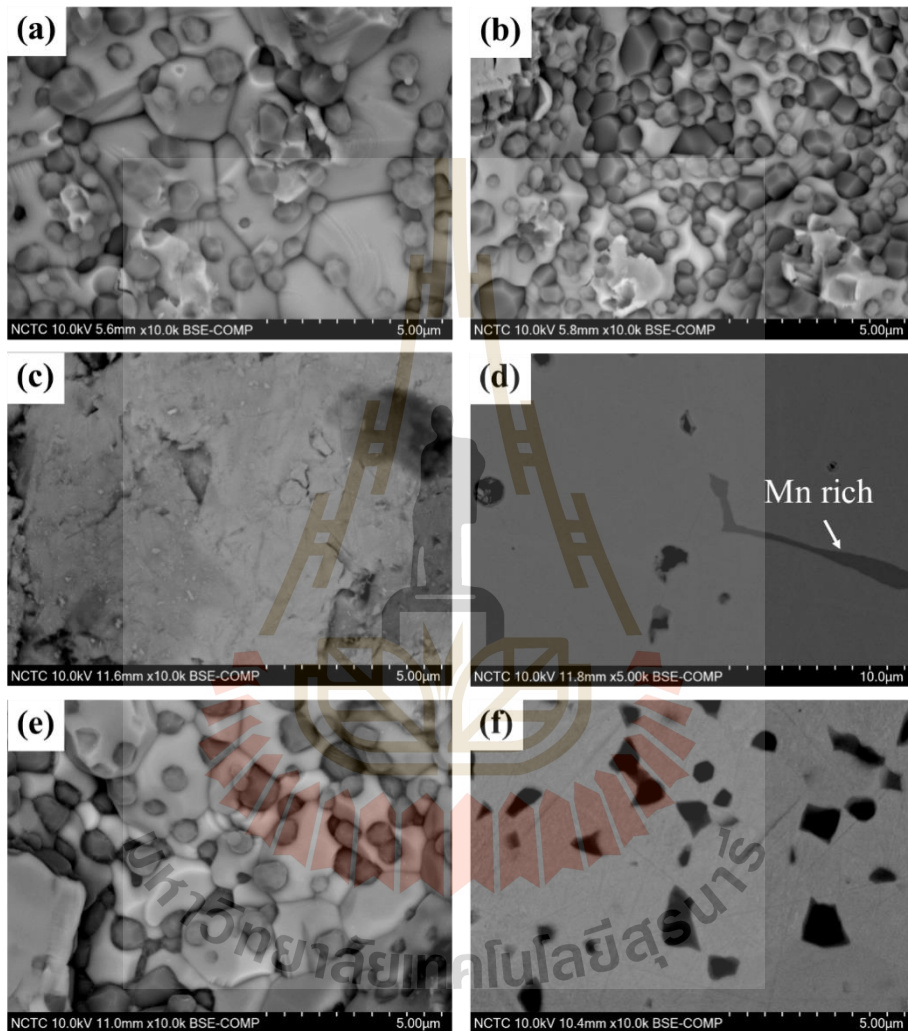
ตาราง 1 ตำแหน่งของขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ที่ขอบการดูดกลืน K (K-edge) ของ Mn ของสารตัวอย่างและสารมาตรฐาน

สารตัวอย่าง	ขอบการดูดกลืน (eV)
MnO	6544
Mn ₂ O ₃	6549
MnO ₂	6552
Zn _{0.98} Mn _{0.02} O	6544
Zn _{0.96} Mn _{0.04} O	6544
Zn _{0.94} Mn _{0.06} O	6544
Zn _{0.92} Mn _{0.08} O	6544
Zn _{0.98} Al _{0.01} Mn _{0.01} O	6544
Zn _{0.96} Al _{0.02} Mn _{0.02} O	6544
Zn _{0.94} Al _{0.03} Mn _{0.03} O	6550
Zn _{0.92} Al _{0.04} Mn _{0.04} O	6548

5. การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ Energy dispersive spectroscopy (EDS)

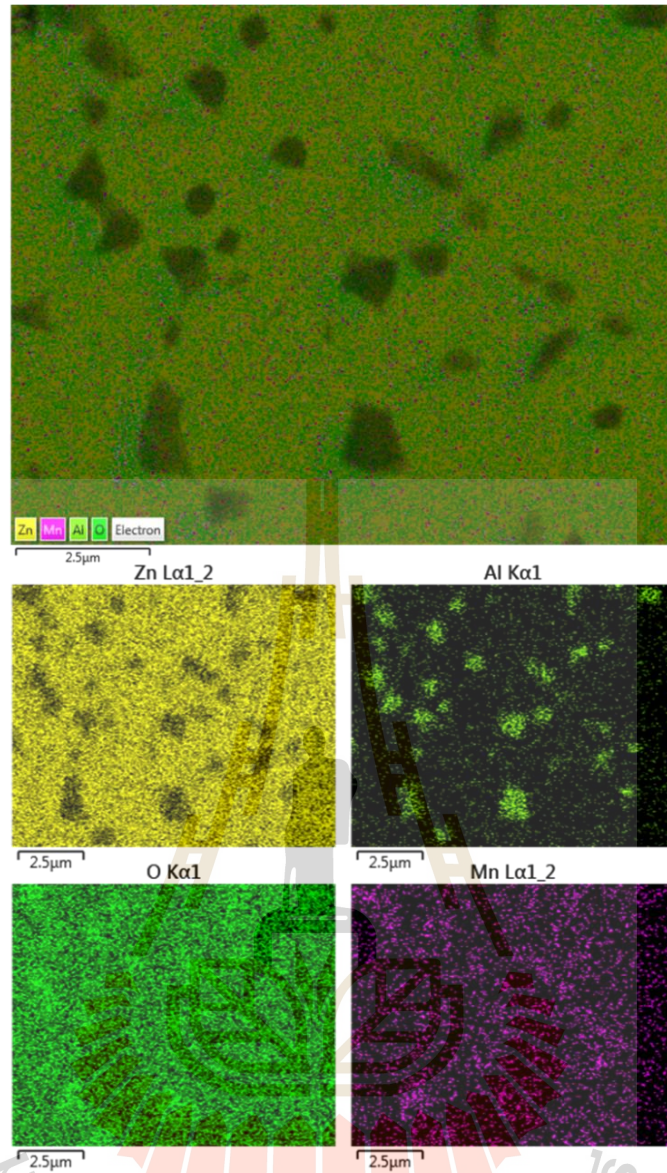
โครงสร้างจุลภาค (microstructure) ของสารตัวอย่างที่ถูกเผาอัดเม็ดแล้วถูกศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูป 15 โดยทั่วไปจะเห็นว่าการแทนที่ Zn ด้วย Al และ Mn ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคและขนาดเกรน (grain size) ของสาร สารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Al มีขนาดเกรนอยู่ในระดับไมโครเมตรและขนาดของเกรนเล็กลงเมื่อมีปริมาณ Al มากขึ้นซึ่งเป็นผลมาจาก pinning effect (Berardan และคณะ, 2010) นอกจากนี้เห็นได้ชัดว่าสารตัวอย่างเหล่านี้มีสารเจือปนในรูปของเกรนขนาดเล็กที่ฝังอยู่ในสารตัวอย่าง เมื่อวิเคราะห์ห้องค้ำประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS (รูป

16) แล้วพบว่าสารตัวอย่างส่วนใหญ่ประกอบด้วย ZnO และ Al ปริมาณเล็กน้อยซึ่งก็คือ ZnO ที่ถูกเจือด้วย Al นั่นเอง แต่สารเจือปนในรูปของเกรนขนาดเล็กนั้นประกอบด้วย Al เป็นปริมาณมาก เมื่อพิจารณาผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ประกอบด้วยจะพบว่า เกรนขนาดเล็กเหล่านี้คือ $ZnAl_2O_4$ ซึ่งเป็นสารเจือปนที่ตรวจพบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์นั่นเอง



รูป 15 รูปจากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง

$Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ (a), $Zn_{0.92}Al_{0.08}O$ (b), $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ (c), $Zn_{0.92}Mn_{0.08}O$ (d), $Zn_{0.98}Al_{0.01}Mn_{0.01}O$ (e), and $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ (f).



รูป 16 การวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิค EDS ของสารตัวอย่าง $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$

การเจือด้วย Mn ส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของสารแตกต่างจากการเจือด้วย Al จากรูป 15 จะเห็นว่า การเจือด้วย Mn ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น Han และคณะ (2001) ระบุว่า Mn บางส่วนอยู่ที่บริเวณขอบของเกรนและช่วยให้เกรนโตได้ดีขึ้นโดยการสร้างเฟสที่ขอบเกรนที่ช่วยเพิ่มการแพร่ของมวล (mass transfer) ในระหว่างที่เกรนโต นอกจากนี้ Mn กระจายตัวในสารตัวอย่างได้ดีกว่า Al มาก เนื่องจากถึงแม้ว่าจะพบบางบริเวณที่มี Mn มากกว่าปกติแต่ไม่พบสารเจือปนจำนวนมากเหมือนในกรณีของ $ZnAl_2O_4$ แต่อย่างไรก็ตาม ผลการทดลองในส่วนการกระจายตัวของ Mn นี้ขัดกับผลการทดลองของ (Hoemke และคณะ, 2016) ซึ่งสังเคราะห์สารตัวอย่าง $Zn_{0.9-x}Mn_xAl_{0.01}O$ ($x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1$)

และรายงานว่าพบสารเจือปนที่มี Mn มากกว่าปกติทั้งในรูปของเกรนที่เจือปนอยู่และที่ขอบของเกรน ทั้งนี้ถึงแม้ว่าสารตัวอย่างจะคล้ายคลึงกันแต่วิธีการที่ใช้ในการเตรียมสารของงานวิจัยนี้แตกต่างกันออกไป ทำให้สามารถสรุปได้ว่าการเตรียมสารด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนนี้ให้สารตัวอย่างที่มีความเป็นเนื้อเดียวสูง

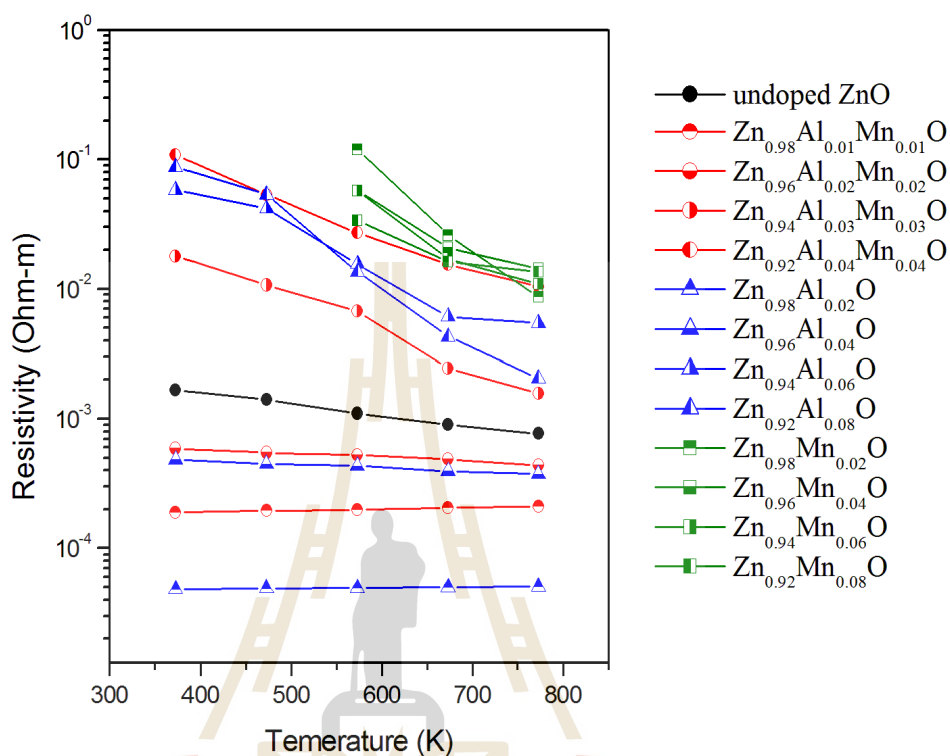
6. สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์

6.1 ความนำไฟฟ้า

การเจือด้วย Al และ Mn ส่งผลต่อความนำไฟฟ้าของสารตัวอย่างอย่างมีนัยสำคัญ จากผลการวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าที่อุณหภูมิต่างๆ (รูป 17) จะเห็นว่าการแทนที่ Zn ด้วย Al เพียงเล็กน้อยคือ 2% และ 4% ทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่างลดลงมาก ทั้งนี้เนื่องจากการแทนที่ Zn^{2+} ด้วย Al^{3+} ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นและเพิ่มความหนาแน่นของตัวนำในระบบทำให้ความนำไฟฟ้าของสารสูงขึ้นหรือความต้านทานต่ำลง อย่างไรก็ตามเมื่อปริมาณ Al เพิ่มขึ้น สารตัวอย่างกลับมีความต้านทานสูงขึ้นเนื่องจากปริมาณ Al ที่เข้าไปแทนที่ Zn ในโครงสร้างได้นั้นมีจำกัด ส่วนที่เพิ่มขึ้นเกินขีดจำกัดดังกล่าวและเกิดเป็นสารเจือปน $ZnAl_2O_4$ ซึ่งไม่นำไฟฟ้าแทน ทำให้สารตัวอย่างมีความต้านทานเพิ่มขึ้นอีก ในที่นี้สารตัวอย่าง $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ มีความต้านทานต่ำมากหรือนำไฟฟ้าได้สูงมาก จนมีการนำไฟฟ้าเหมือนโลหะ คือความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นตามอุณหภูมิ ในขณะที่สารตัวอย่างที่มี Al เพิ่มมากขึ้นมีการนำไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำเท่านั้น ผลของ Al ต่อการนำไฟฟ้าของ ZnO ที่ได้นี้สอดคล้องกับรายงานอื่นๆเป็นอย่างดี (Jantrasee และคณะ, 2014; Qu และคณะ, 2011)

ในขณะที่สมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO เจือ Al ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางและรายงานผลการศึกษาไปในทิศทางเดียวกัน สมบัติทางไฟฟ้าของ Mn ในรายงานต่างๆกลับมีความขัดแย้งกันค่อนข้างสูง ในงานวิจัยนี้พบว่าการแทนที่ ZnO ด้วย Mn ทำให้ความต้านทานของสารสูงขึ้น Mn มีผลเปลี่ยนความต้านทานของสารค่อนข้างมากจนกระทั่งสารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Mn เพียงอย่างเดียวมีความต้านทานสูงจนไม่สามารถวัดค่าได้ที่อุณหภูมิต่ำ จากผลการวัด Hall effect (Hall effect measurement) ที่อุณหภูมิห้องพบว่า Mn ทำให้ความหนาแน่นของตัวนำลดลง โดยความหนาแน่นของตัวนำใน $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ มีค่าเท่ากับ $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ แต่กลับมีค่าเพียง $9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ใน $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ เท่านั้น ทั้งนี้การแทนที่ Zn^{2+} ด้วย Mn^{2+} ซึ่งมีสถานะออกซิเดชันเท่ากันไม่มีผลเพิ่มความหนาแน่นของตัวนำเหมือนในกรณีของ Al^{3+} แต่กลับไปมีผลลดตัวนำที่ปกติจะมีอยู่ใน ZnO แทน (Motevalizadeh และ

คณะ, 2016; Shinde และคณะ, 2006; Han และคณะ, 2002; Tuomisto และคณะ, 2006; Plugaru และคณะ, 2012)



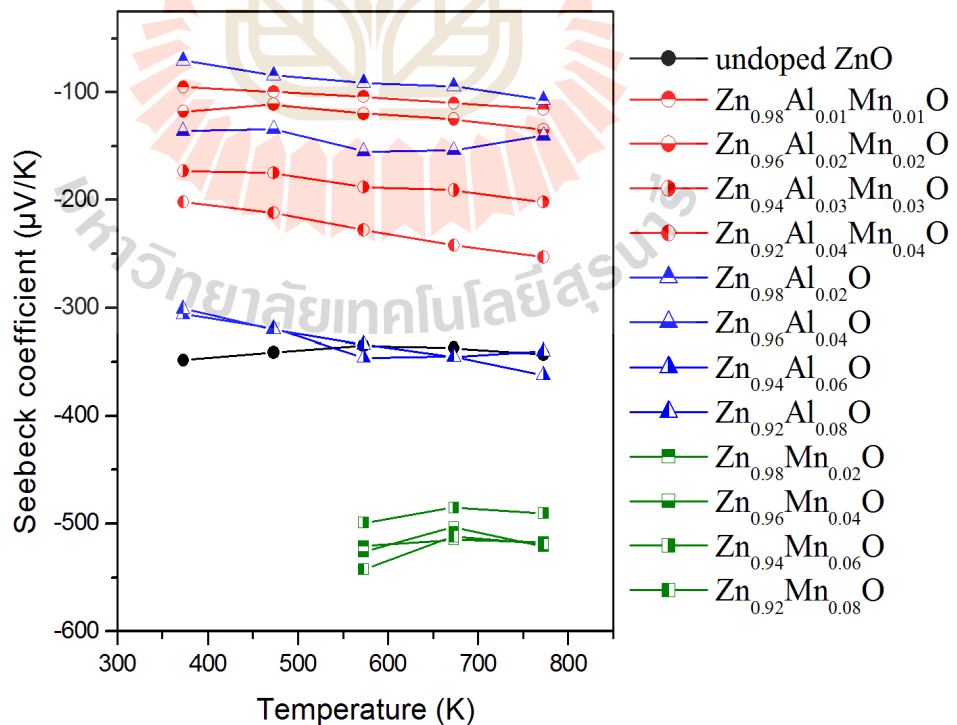
รูป 17 ความต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

อย่างไรก็ตามยังมีบางรายงานที่ระบุว่า การเจือ Mn ทำให้ความต้านทานของ ZnO ลดลง (Chvostova และคณะ, 2011; Wu และคณะ, 2010) ในขณะที่ Hoemke และคณะ (2013) ระบุว่า Mn ไม่มีผลต่อความหนาแน่นของตัวนำในระบบแต่อย่างใด อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีว่า สมบัติไฟฟ้าของสารกลุ่ม ZnO ขึ้นกับเทคนิคและสภาวะที่ใช้ในการเตรียมรวมถึงสภาวะในการวัดสมบัติ (Cao และคณะ, 2004; Abrishami และคณะ, 2012) และอาจเป็นสาเหตุหลักของความไม่สอดคล้องกันในแต่ละรายงานดังอภิปราย ในที่นี้สารตัวอย่างที่มีปริมาณ Mn ต่างกันมีความต้านทานไฟฟ้าใกล้เคียงกัน ความแตกต่างเพียงเล็กน้อยที่เกิดขึ้นอาจเกิดขึ้นจากการมี Mn^{3+} ผสมอยู่ในสารตัวอย่างตามที่ตรวจพบในเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ หรืออาจเป็นผลจากความแตกต่างของโครงสร้างจุลภาคของสาร

สารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Al และ Mn พร้อมกันให้ผลความต้านทานไฟฟ้าที่เป็นผลรวมจากทั้งสองไอออนทำให้มีความต้านทานไฟฟ้าอยู่ระหว่างสารตัวอย่างทั้งสองกลุ่มและมีความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ

6.2 ค่าคงที่ของซีเบค

โดยทั่วไปค่าคงที่ของซีเบคสามารถใช้ระบุชนิดของตัวนำหลักในระบบได้ ค่าที่เป็นลบแสดงว่าตัวนำหลักในระบบเป็นอิเล็กตรอนในขณะที่ค่าที่เป็นบวกแสดงว่าตัวนำส่วนใหญ่เป็น holes ในที่นี้ค่าคงที่ของซีเบคของสารตัวอย่างทั้งหมดมีค่าเป็นลบตลอดช่วงอุณหภูมิที่ทำการวัด (รูป 18) ซึ่งแสดงว่าสารตัวอย่างมีตัวนำหลักเป็นอิเล็กตรอน หรืออาจกล่าวได้ว่าสารส่วนใหญ่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นนั่นเอง (ยกเว้น $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ ซึ่งมีสมบัติการนำไฟฟ้าเป็นโลหะไม่ใช่สารกึ่งตัวนำ) ค่าสัมบูรณ์ของค่าคงที่ของซีเบค ($\square S \square$) มักแปรผันตามความต้านทานไฟฟ้า ดังนั้นสารที่มีความต้านทานไฟฟ้าสูงมักมี $\square S \square$ สูงด้วย อย่างไรก็ตามยังมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ ZnO หลายงานวิจัยรายงานว่าพบการเบี่ยงเบนจากแนวโน้มนี้ (Yanagiya และคณะ, 2010; Park และคณะ, 2008; Colder และคณะ, 2011) แต่ยังไม่มียานงานการศึกษาอย่างละเอียดว่าเกิดจากสาเหตุใด

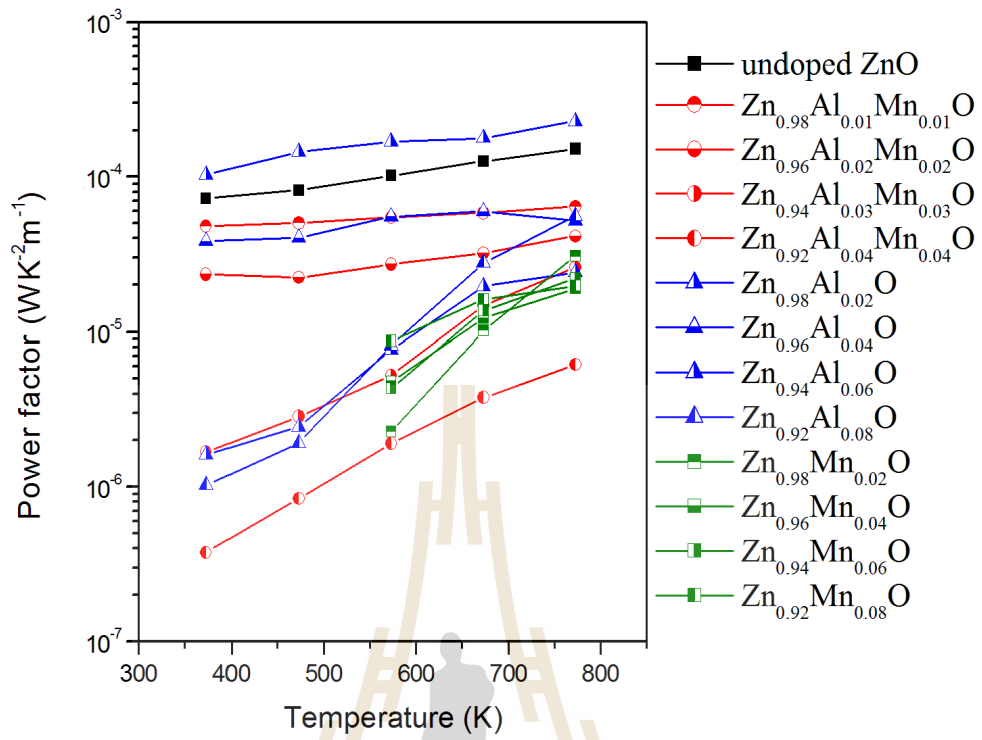


รูป 18 ค่าคงที่ของซีเบคของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

ในที่นี้สารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Al มีค่า σ_s เพิ่มขึ้นตามปริมาณ Al เนื่องจากสารตัวอย่างมีความต้านทานมากขึ้นด้วย แต่ σ_s ที่เพิ่มขึ้นยังคงมีค่าค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับสารในกลุ่มที่ถูกเจือด้วย Mn ค่าคงที่ของซีเบคใน ZnO ที่เจือด้วย Mn ถูกศึกษาอย่างละเอียดโดย Ghosh และคณะ (2007) ซึ่งระบุว่าออร์บิทัล d ของ Mn ซึ่งมีอิเล็กตรอนอยู่ไม่เต็มแน่นทำให้แถบตัวนำมีจำนวนอิเล็กตรอนที่สปีนขึ้นและลงไม่เท่ากันเป็นเหตุให้ค่า σ_s สูงขึ้น โดยค่า σ_s ที่สูงขึ้นนั้นมีความสัมพันธ์กับปริมาณ Mn ด้วยกล่าวคือยิ่งปริมาณ Mn ในสารตัวอย่างเพิ่มขึ้นค่า σ_s ยิ่งสูงขึ้นด้วย ในงานวิจัยนี้สารตัวอย่างกลุ่มที่ถูกเจือด้วย Mn เพียงอย่างเดียวมีค่า σ_s สูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ แต่ความสัมพันธ์ระหว่างค่า σ_s กับปริมาณ Mn นั้นไม่ชัดเจน นอกจากนี้จะเห็นว่า $Zn_{0.94}Al_{0.03}Mn_{0.03}O$ และ $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ มีค่า σ_s ต่ำกว่าที่ควร ทั้งนี้ผลการวิเคราะห์การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์แสดงว่าสารตัวอย่างทั้งสองมี Mn^{3+} และ Mn^{4+} เป็นองค์ประกอบด้วย จึงอาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ σ_s มีค่าต่างจากสารตัวอย่างที่มีเพียง Mn^{2+} เป็นองค์ประกอบหลัก และทำให้แนวโน้มของ σ_s ไม่เป็นไปตามที่คาด

6.3 Power factor

ค่า Power factor คำนวณได้จาก $(1/\rho)S^2$ ซึ่งเป็น factor ส่วนหนึ่งในค่า ZT ที่ใช้บอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสาร วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีควรต้องมีค่า power factor สูงด้วย รูป 19 แสดงค่า power factor ของสารตัวอย่างในงานวิจัยนี้ จะเห็นว่าความนำไฟฟ้า(ความต้านทานไฟฟ้า) มีผลต่อค่า power factor มากกว่าค่าคงที่ของซีเบค และสารตัวอย่างที่มีความต้านทานต่ำมักให้ค่า power factor ที่สูงถึงแม้ว่าจะมีค่า σ_s ต่ำก็ตาม ในงานวิจัยนี้สารตัวอย่างที่มีค่า power factor สูงที่สุดคือ $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ ซึ่งมีค่า $1.03 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 773 K สำหรับกลุ่มสารที่ถูกเจือด้วย Mn และ Al พร้อมกันจะได้ว่า $Zn_{0.98}Mn_{0.01}Al_{0.01}O$ มี power factor สูงสุดเท่ากับ $4.79 \times 10^{-5} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$ ที่อุณหภูมิเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าถึงแม้ Mn จะช่วยเพิ่ม σ_s แต่มีผลเพิ่มความต้านทานไฟฟ้าด้วย ดังนั้นสารที่ถูกเจือด้วย Mn และ Al จึงยังมีค่า power factor ต่ำกว่าสารที่ถูกเจือด้วย Al อย่างเดียว



รูป 19 ค่า power factor ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

1. สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการเตรียมและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ ZnO ที่ถูกเจือด้วย Mn และ Al โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์สารดังกล่าวได้ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนซึ่งเป็นวิธีที่ง่าย ใช้อุณหภูมิต่ำและให้สารตัวอย่างที่มีความเป็นเนื้อเดียวสูง ทั้งนี้การศึกษาทางโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD ชี้ให้เห็นว่าโครงสร้างโดยรวมของสารตัวอย่างไม่เปลี่ยนแปลงแต่เมื่อปริมาณตัวเจือที่ใช้มีค่ามากกว่าขีดจำกัด (solubility limit) จะเกิดสารเจือปนขึ้น ในที่นี้สารตัวอย่างที่ถูกเจือด้วย Al ทุกตัวเกิดสารเจือปนขึ้นด้วยเหตุผลดังกล่าว อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์ด้วย SEM/EDS ยืนยันว่าเกิดสารประกอบ $Zn_{1-x}Al_xO$ จริงและเกิดสารเจือปนในลักษณะของเกรนกระจายตัวอยู่บนสารตัวอย่างสถานะออกซิเดชันของ Mn ในสารตัวอย่างถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ว่าเป็น Mn^{2+} เป็นส่วนใหญ่ แต่เมื่อมีปริมาณ Mn มากขึ้นจะเกิด Mn^{3+} หรือ Mn^{4+} เจือปนอยู่ในโครงสร้างบ้าง การเจือ Al และ Mn ใน ZnO ส่งผลกระทบต่อสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกส์คือความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคอย่างมีนัยสำคัญ โดยการเจือ Al ปริมาณที่เหมาะสมทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารลดลงแต่เมื่อเพิ่มปริมาณ Al ในสารตัวอย่างจะทำให้เฟสเจือปนมีปริมาณสูงขึ้นและทำให้ความต้านทานไฟฟ้ากลับสูงขึ้นอีก ในทางกลับกัน Mn ส่งผลให้ความต้านทานไฟฟ้าของสารสูงขึ้นมาก ทั้งนี้เพราะ Mn มีสถานะออกซิเดชันเหมือน Zn จึงไม่ส่งผลเพิ่มตัวนำอิสระในระบบแต่ประพุดิตัวเป็น deep donor และไปลดปริมาณตัวนำที่มีอยู่เดิมใน ZnO ลง เมื่อพิจารณาผลของทั้งสองไอออนต่อค่าคงที่ของซีเบคพบว่าโดยทั่วไปค่าสัมบูรณ์ของค่าคงที่ของซีเบคมีค่าลดลงตามความต้านทานไฟฟ้า ดังนั้นจึงมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Al เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม Mn มีผลเพิ่มค่านี้อย่างมีนัยสำคัญแต่ไม่มีแนวโน้มที่ชัดเจนซึ่งส่วนหนึ่งอาจเป็นผลมาจากการมี Mn^{3+} และ Mn^{4+} ปนอยู่ในโครงสร้าง เมื่อคำนวณค่า power factor ซึ่งเป็นค่าหนึ่งที่ใช้บอกประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้ พบว่าสารที่มีความต้านทานต่ำจะมีค่า power factor สูงโดยค่าคงที่ของซีเบคมีผลน้อยมากต่อค่า power factor ดังนั้นสารตัวอย่างที่นำไฟฟ้าได้ดีที่สุดคือ $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ จึงมีค่า power factor สูงที่สุดด้วย

2. ข้อเสนอแนะ

1. สมบัติทางไฟฟ้าของ ZnO ก่อนข้างไว้ต่อสภาวะที่ใช้ในการเตรียมและการวัด ดังนั้นหากเปลี่ยนสภาวะในการเตรียมหรือการวัด สมบัติของสารอาจเปลี่ยนแปลง การศึกษาการเตรียมที่สภาวะอื่นๆอาจทำให้สามารถพัฒนาประสิทธิภาพของสารต่อไปได้

2. เพื่อให้คำนวณค่า ZT ได้ควรวัดความนำความร้อนของสารตัวอย่างเพิ่มเติม

บรรณานุกรม

- Abrishami, M. E., Kompany, A., Hosseini, S. M., and Bardar, N. G. (2012). Preparing undoped and Mn-doped ZnO nanoparticles: a comparison between sol-gel and gel-combustion methods. **J. Sol-Gel Sci. Techn.** 62: 153-159.
- Arof, A. K. (2008). Characteristics of LiMO_2 (M= Co, Ni, $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$) powders prepared from solution of their acetates. **J. Alloy. Compd.** 449: 288-291.
- Berardan, D., Byl, C., Dragoe, N. (2010). Influence of the preparation conditions on the thermoelectric properties of Al-Doped ZnO, **J. Am. Ceram. Soc.** 93 : 2352–2358.
- Cai, F. K., Müller, E., Drašar, C., and Mrotzek, A. (2003). Preparation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramics. **Mater. Sci. Eng.** 45-48.
- Cheng, J., Sui, Y., Fu, H., Lu, Z., Wei, B., Qian, Z., Miao, J., Liu, Z., Huang, X., Zhu, R., Wang, X., and Su, W. (2006). Fabrication and thermoelectric properties of highly texture NaCo_2O_4 ceramic. **J. Alloy. Compd.** 407: 299-303.
- Chvostova, D., Dejneka, A., Hubicka, Z., Churpita, A., Bykov, P., Jastrabik, L., and Trepakov, V. A. (2011). Synthesis and optical properties of Mn doped ZnO thin films. **Phys. Stat. Sol. A.** 208: 2140-2143.
- Colder, H., Guilmeau, E., Harnois, C., Marinel, S., Retoux, R., and Savary, E. (2011). Preparation of Ni-doped ZnO ceramic for thermoelectric applications. **J. Eur. Ceram. Soc.** 31: 2957-2963.
- Daengsakul, S., Mongkolkachit, C., Thomas, C., Siri, S., Thomas, I., Amornkitbamrung, V., and Maensiri, S. (2009). A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles. **Appl. Phys. A.** 96: 691-699.
- Deka, S., and Joy, P. A. (2007). Synthesis and magnetic properties of Mn doped ZnO nanowire. **Solid State Commun.** 142: 190-194.
- Farges, F. (2005). Ab initio and experiment pre-edge investigations of the Mn K-edge XANES in oxide-type materials. **Phys. Rev. B.** 71: 155109.
- Funahashi, R. (2011). Waste heat recovery using thermoelectric oxide materials. **Sci. Adv. Mater.** 3: 682-686.
- Ghosh, C. K., Das, S., and Chattopadhyay, K.K. (2007). Enhancement of thermopower of Mn doped ZnO thin film. **Physica. B.** 399: 38-46.
- Han, J., Mantas, P. Q., and Senos, A. M. R. (2001). Effect of Al and Mn doping on the electrical conductivity of ZnO. **J. Eur. Ceram. Soc.** 21: 1883-1886.

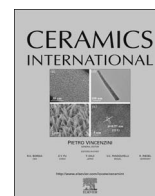
- Han, J., Mantas, P. Q., and Senos, A. M. R. (2002). Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO. **J. Eur. Ceram. Soc.** 22: 49-59.
- He, J., Liu, Y., and Funahashi, R. (2011). Oxide thermoelectrics: the challenges, progress, and outlook. **J. Mater. Res.** 26: 1762-1772.
- Hoemke, J., Khan, A. U., Ypshida, H., Mori, T., Tochigi, E., Shibata, N., Ikuhara, Y., and Sakka, Y. (2016). Sintering characteristics and thermoelectric properties of Mn-Al co-doped ZnO ceramics. **J. Ceram. Soc. Jpn.** 124: 515-522.
- Ghule, A. V., Lo, B., Tzing, S-H., Ghule, K., Chang, H., and Ling, Y. C. (2003). Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dehydrate forming zinc oxide nanoparticles. **Chem. Phys. Lett.** 381: 262-270.
- Jantrasee, S., Pinitsoontorn, S., Moontragoon, P. (2014). First-principles study of the electric structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO. **J. Electron. Mater.** 43: 1689-1695.
- Jood, P., Metha, J. R., Zhang, Y., Peleckis, G., Wang, X., Siegel, X.R., Tascius, B. T., Dou, X. S., and Rammanath, G. (2011). Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties. **Nano Lett.** 11: 4337-4342.
- Kim, H. K., Shim, H. S., and Shim, B. K. (2005) Microstructural and thermoelectric characteristics of zinc oxide-based thermoelectric material fabricated using a spark plasma sintering process. **J. Am. Ceram. Soc.** 88: 628-632.
- Labuayai, S., Promarak, V., and Meansiri, S. (2009). Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route. **Appl. Phys. A.** 94: 755-761.
- Lim, L. H., Yeoh, C. K., The, P. L., Chik, A., and Arif, W. M. (2013). Effect of Al doping concentration to the physical and thermoelectric properties of zinc oxide. **Aust. J. Basic. Appl. Sci.** 5: 21-23.
- Ma, N., Li, J-F., Zhang, B. P., Lin, Y. H., Ren, L. R., and Chen, G. F. (2010). Microstructure and thermoelectric properties of $Zn_{1-x}Al_xO$ ceramic fabricated by spark plasma sintering. **J. Phys. Chem.** 71: 1344-1349.
- Mahan, G. D. (1998). Good thermoelectrics. **Solid State Phys.** 51: 81-157.
- Mini, M. S., Mitchell, F. J., Hinks, D. G., Rosenmann, S., Kimball, C. W., and Montano, P. A. (1007). Mn K-edge x-ray absorption spectroscopy (XAS) studies of $La_{1-x}Sr_xMnO$. **MAS Proc.** 494: 59.
- Motevalizadeh, L., Shohany, B. G., and Abrishami, M. E. Effects on Mn doping on electrical properties of ZnO thin films. **Phys. Lett. B.** 30: 1650024.

- Nohman, A. K. H., Ismail, H. M., and Hussein, G. A. M. (1995). Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compounds. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 34: 265-278.
- Ohtaki, M. (1997). Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. **J. Ceram. Soc. Jpn.** 119: 770-775.
- Ohtaki, M. (2011). Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. **J. Ceram. Soc. Jpn.** 119: 770-775.
- Ohtaki, M., Arai, K., and Yamamoto, K. (2009). High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics. **J. Electron. Mater.** 38:1234-1238.
- Ohtaki, M., Thubota, T., Eguchi, K., and Arai, H. (1996). High temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$. **J. Appl. Phys.** 79: 1816.
- Park, K., Seong, J. K., and Nahm, S. (2008). Improvement of thermoelectric properties with the addition of Sb to ZnO. **J. Alloy. Compd.** 455: 331-335.
- Plugaru, R., Sandu, T., Plugaru, N., Churpita, A., Bykov, P., Jastrabik, L., and Trepakov, V. A. Synthesis and optical properties of Mn doped ZnO thin films. **Results in Physics**. 2: 190-197.
- Qu, X., Wang, W., Lv, S., and Jia, D. (2011). Thermoelectric properties and electric structure of Al-doped ZnO. **Solid. State. Com.** 151: 332-336.
- Riyadi, S., Muafif, A. A., Nugroho, A., Rusydi, A., and Tjia, M. O. (2007). Mn-dopant-induced effects in $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ compounds. **J. Phys. Condens. Matter**. 19: 476214 (8pp).
- Sales, B. C., Mandrus, D., and Williams, R. K. (1996). Filled skutteruditeantimonides: a new class of thermoelectric materials. **Science**. 272: 1325-1328.
- Schäuble, V. N., Dujardin, R., Weidenkaff, A., and Agurre, H. M. (2012). Influence of thermal aging phenomena on the thermoelectric properties of Al-substituted ZnO. **J. Electron. Mater.** 41: 1607-1614.
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallogr. Sect. A**. 32: 751-767.
- Shinde, V. R., Gujar, T. P., Lokhande, C. D., Mane, R. S., and Han, S.-H. (2006). Mn doped and undoped ZnO films: A comparative structure optical and electrical properties study. **Mater. Chem. Phys.** 96: 326-330.
- Shirouzu, K., Ohkusa, T., Hotta, M., Enomoto, N., and Hojo, J. (2007). Distribution and solubility limit of Al in Al_2O_3 -doped ZnO sintered body. **J. Ceram. Soc. Jpn.** 115: 254-258.

- Titov, A., Biquard, X., Halley, D., Kuroda, S., Bellet-amalric, E., Mariette, H., Cibert, J., and Merad, A. E. (2005). X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga, Mn) N. **Phy. Rev. B.** 72: 115209.
- Tokumoto, M. S. (2003). Preparation of ZnO nanoparticules: Structure study of the molecular precursor. **J. Sol-Gel Sci. Technol.** 26: 547-551.
- Tritt, T. M. and Subramanian, M. A. (2006). Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. **Mater. Res. Bull.** 31: 188-198.
- Tsubota, T., Ohtaki, M., Eguchi, K., and Arai, H. (1997). Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high-temperature thermoelectric conversion. **J. Mater. Chem.** 7: 85-90.
- Tuomisto, F., Saarinen, K., and Grasza, K. (2006). Observation of ZnO by chemical vapor transport. **Phys. Stat. Sol. (b).** 243: 794-798.
- Yadav, A. K., Haque, S. M., Shukla, D., Choudhary, R. J., Jha, S. N., and Bhattacharyya, D. (2015). X-ray absorption spectroscopy of Mn doped ZnO thin films prepared by rf sputtering technique. **AIP Adv.** 5: 117138-17.
- Yamaguchi, H., Chohan, Y., Oda, M., Komiyama, T., Aoyama, T., and Sugiyama, S. (2011). Thermoelectric properties of ZnO ceramics co-doped with Al and transition metals. **J. Electron. Mater.** 40: 723-727.
- Yamashita, O., Tomiyoshi, S., and Makita, K. (2003). Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit. **J. Appl. Phys.** 93: 368-374.
- Yanagiya, S.-I., Nong, N. V., Xu, J., and Pryds, N. (2010). The effect of (Ag, Ni, Zn) addition on the thermoelectric properties of copper aluminate. **Materials.** 3: 318-328.
- Zhang, B., Li, M., Wang, J. Z., Shi, L. Q., and Cheng, H. S. (2013). XANES and XPS study on microstructure of Mn-doped ZnO films. **Mater. Sci. Appl.** 4: 307-311.

ภาคผนวก





Thermoelectric properties of Al and Mn double substituted ZnO



Nararat Yong^a, Daengdesh Naenkieng^b, Pinit Kidkhunthod^c, Narong Chanlek^c,
Nirawat Thammajak^c, Theeranun Siritanon^{a,*}

^a School of Chemistry, Institute of Science, Suranaree University of Technology, 30000, Thailand

^b Thermoelectric and Nanotechnology Research Center, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi, Asian Highway, Huntra Phranakhon Si Ayutthaya 13000, Thailand

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

ARTICLE INFO

Keywords:

C. Electrical Property
Thermoelectric
Oxides
Thermal decomposition method

ABSTRACT

The effects of Al and Mn single and double substitution on structure, composition, and thermoelectric properties of ZnO have been investigated in three series of compounds; $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0,0.02,0.04,0.06,0.08$) and $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x=0,0.01,0.02,0.03,0.04$) prepared by thermal decomposition method. While the lattice structure is not affected by the substitutions, properties of the material are. Al and Mn have opposite effects on electrical conductivity and Seebeck coefficient of ZnO. Al substitution leads to an increase in electrical conductivity while Mn substitution increases absolute value of Seebeck coefficient. Double substituted samples seem to exhibit the effects from both ions though the increase in absolute value of Seebeck coefficient is less significant comparing to that observed in Mn single substituted samples. Nevertheless, the change in electrical conductivity is more pronounced and dominant in the power factor calculation. Thus the most conductive sample in this work, $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$, shows the highest power factor of $1.03 \times 10^{-4} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$ at 800 K. The best double substituted sample is $Zn_{0.98}Mn_{0.01}Al_{0.01}O$ which gives a power factor of $4.79 \times 10^{-5} \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$ at the same temperature.

1. Introduction

The ability to directly convert heat to electricity, and vice versa, has made thermoelectric technology very interesting. Many researchers have tried to improve the efficiency of thermoelectrics through improving the materials, the fabrications, and the devices [1]. Material is one of the very important components in this technology and its efficiency is governed by the figure of merit, ZT, which is calculated from $\frac{S^2\sigma T}{\rho\kappa}$ or $\frac{S^2T}{\rho\kappa}$ where S is the Seebeck coefficient, σ is the electrical conductivity, ρ is the electrical resistivity, κ is the thermal conductivity and T is the absolute temperature. Several groups of materials show promising thermoelectric properties including alloys [2], chalcogenides [3], and oxides [4,5]. Among all, oxides have advantages on the toxicity and the stability especially at high temperature [6,7]. ZnO is a promising thermoelectric material because it has high Seebeck coefficient [8]. However, electrical conductivity and thermal conductivity of ZnO are not suitable for thermoelectric applications and still need improvements. Several studies reported the attempts to enhance thermoelectric efficiency of ZnO by substituting other elements such as Al [4,9–11], Ga [12–15], Bi [16], In [17], Fe [18,19], Ni [20,21], Sb [22] and Sn [23].

As different substituting elements could have different effects on each thermoelectric parameter, an interesting strategy is to simultaneously substituting more than one element in the system in hope that their positive effects would increase the ZT. Few studies on double-substituted ZnO have been reported. While the best ZT obtained from doping ZnO with one element is 0.44 at 1000 K in Al-substituted ZnO [9]. Ohtaki et al. [24] showed that $Zn_{0.96}Al_{0.02}Ga_{0.02}O$ gave a ZT value of 0.65 at 1247 K. Kim et al. [25] also reported that Al and Ni double-substituted ZnO gave a ZT value of 0.60 at 1000 K.

While several substituting elements have been reported to increase electrical conductivity of ZnO, studies on those that increase absolute value of Seebeck coefficient are very scarce. Among the few, Ghosh et al. [26] reported the experimental and theoretical studies on Seebeck coefficient of Mn-doped ZnO thin film where it was found that the unbalancing of up spin and down spin electrons in the conduction band and the hopping contribution caused by partially filled Mn d orbital result in the increase of absolute value of Seebeck coefficient almost linearly. It is the focus of this current research to simultaneously substitute Al and Mn in ZnO in hope that their combined positive effects would increase the overall efficiency.

* Corresponding author.

E-mail address: theeranun@sut.ac.th (T. Siritanon).

2. Experimental

2.1. Sample preparation

Thermal decomposition method was used to prepare $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) and $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x=0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$). In a typical synthesis, a stoichiometric mixture of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Carlo Erba, 99.5%), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (Acros Organic, 99+%) and $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Panreac, 98–102%) was dissolved in dimethylformamide (Carlo Erba, 99.9%) to form a clear solution. After the solutions were dried at 70–100 °C, the obtained products were calcined at 350 °C for 4 h, reground, pressed into pellets, and subsequently sintered at 1400 °C for 5 h in air.

2.2. Characterizations

Simultaneous thermal analyzer (TGA-DSC), Model TGA/DSC1, Mettler Toledo was used to investigate thermal decomposition of the dried samples. The sample was put in an Al_2O_3 crucible and heated from 25 °C to 1000 °C with a heating rate of 10 °C/min in air.

FT-IR spectra of the samples were obtained using Fourier transform infrared spectrometer model Tensor 27 Hyperion, Bruker. The samples were mixed with dry KBr and pressed to form pellets for the measurements. Spectra were collected in the range 4000–400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . Powder X-ray diffraction of the samples were studied using Bruker D2 Phaser X-ray diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda=0.15406 \text{ \AA}$) with 30 mV and 10 mA. Unit cell parameters were calculated by the Le Bail structure refinement method performed with TOPAS software. Scanning electron microscopy (SEM: Hitachi model: SU5000) equipped with energy dispersive spectroscopy (EDS: Horiba 50 mm²) was used to study sample morphology and elemental compositions.

X-ray absorption near edge structure (XANES) is analyzed in the range of manganese absorption edge. Mn-K edge XANES were measured on polycrystalline samples using MnO , Mn_2O_3 , and MnO_2 as the standard. All measurements were conducted at the SUT-NANOTEC-SLRI XAS Beamline (BL5.2) at Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand. Seebeck coefficient and electrical conductivity of the sintered samples were simultaneously measured on ULVAC-RIKO ZEM-3 under He atmosphere. Charge carrier concentration was obtained by Hall measurement at room temperature using four-point probes in the van der Pauw configuration. The measurement system consists of Keithley 237 source measure unit, Keithley 196 digital multimeter, Agilent 34970 data acquisition, 34903A switching unit and 0.9 T electromagnet. All units and data acquisition are controlled by a personal computer.

3. Results and discussion

The thermal decomposition of the $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ dried solution was studied by thermogravimetric analysis (TGA) as a representative of all samples as shown in Fig. 1. The obtained TGA thermogram is very similar to that of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ which was used as a starting reagent. Thermal decomposition of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ usually consists of two steps corresponding to the loss of two water molecules at about 80 °C and the loss of acetate groups at 270 °C [27,28]. Theoretically, the two weight losses should be 16.4% and 46.5%, respectively. The first weight loss observed here is only 5.45% which is much smaller than that of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. The difference was, however, expected as the sample was dried at 100 °C for 5 h prior to TGA analysis. The second step corresponding to the loss of acetate group occurs at about 300 °C with the weight change close to the theoretical value. No weight change is observed at temperature higher than 350 °C suggesting that the decomposition has been completed. This temperature was therefore chosen in the calcination process.

Chemical composition of the samples and $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

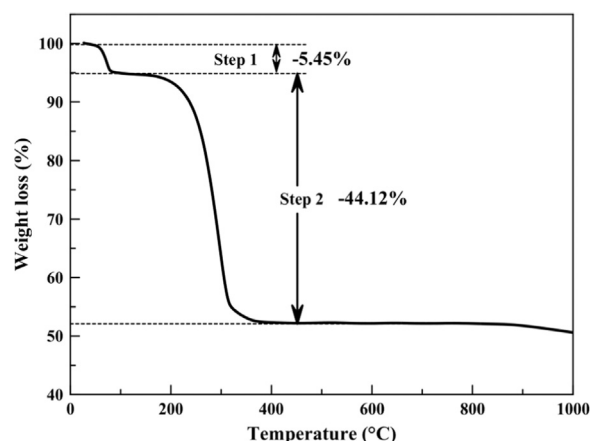


Fig. 1. Thermogravimetric analysis of the $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ dried solution.

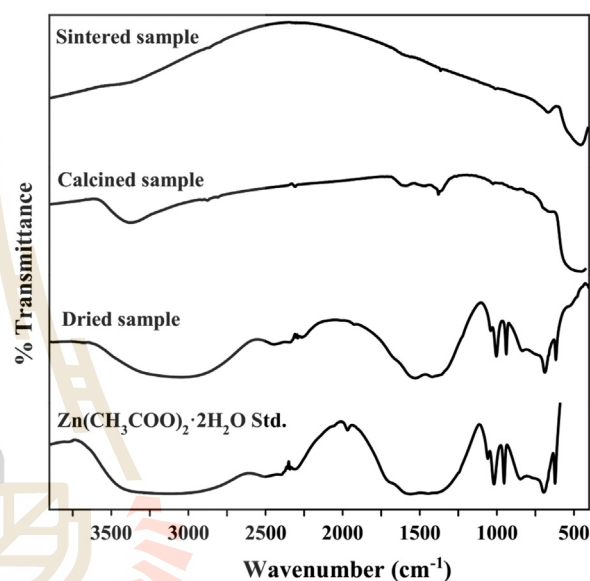


Fig. 2. FT-IR spectra of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, dried solution, calcined, and sintered sample of $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$.

starting reagent was studied by FT-IR (Fig. 2). The similarity between the spectrum of the dried sample and that of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ is obvious which suggests that the dried sample contains mostly $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. The thermal decomposition route is different from the sol-gel method. In a typical sol-gel method, reactions between organic components occur in order to form a loose network with metal cations homogeneously distributed in it. In that case, the FT-IR spectra of the gel and the starting materials usually differ [29]. In this thermal decomposition method, neither the chemical reaction nor the gel formation occurred. However, dissolving starting materials in DMF homogeneously mixed each cation in the atomic level which helped them react easier to form the product. Nevertheless, the thermal decomposition route has been proven successful in preparing many complex oxides at relatively low temperatures [30–33]. The calcined sample shows much fewer absorption bands in the measured range indicating a much smaller amount of organic components. While the absorption bands corresponding to O-H stretching in water from air (around 3500 cm^{-1}) and absorptions corresponding to stretching vibration of an acetate group (around 1300–1450 cm^{-1}) are still present in the calcined sample, the bands at 400–600 cm^{-1} become significantly more intense. These absorption bands at low wave number are characteristics of metal-oxygen bonds. The absence of absorption related to organic species and the intensified M–O related bands in the sintered sample indicate that all organic species have been decomposed

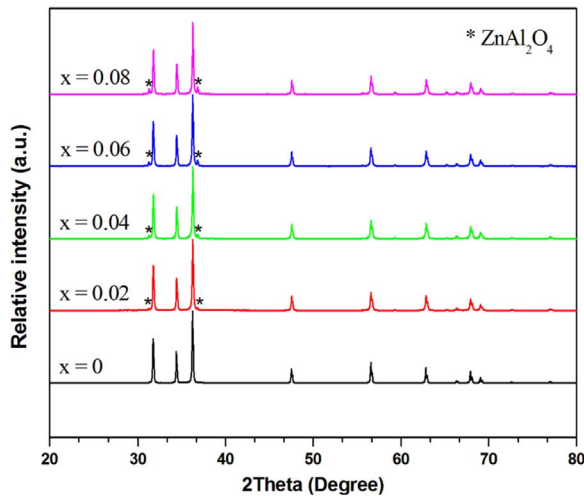


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Zn_{1-x}Al_xO$ samples.

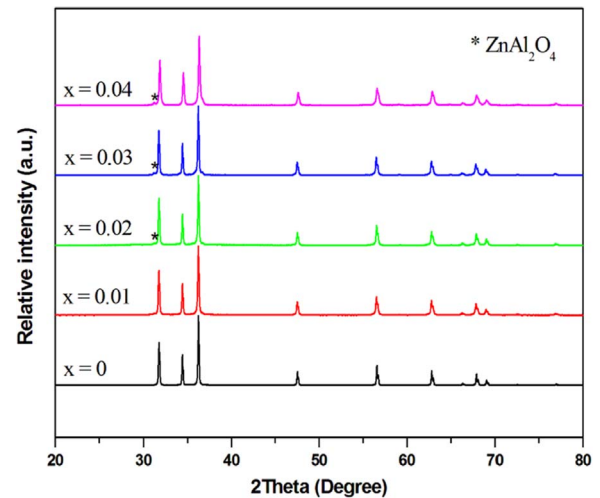


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ samples.

and the oxide product has been formed.

X-ray diffraction patterns of sintered $Zn_{1-x}Al_xO$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$), $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) and $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) are shown in Figs. 3–5, respectively. Diffraction patterns of the major phase in all samples can be indexed as the wurtzite structure with P63mc space group (JCPDS data file No. 36-1451) suggesting that substituting Al and Mn do not change the structure of ZnO. For Al-substituted samples, the secondary phase is observed and indexed as $ZnAl_2O_4$ whose intensity also increases with Al content. The presence of $ZnAl_2O_4$ secondary phase shows that the solubility limit of Al in ZnO has been reached. The reported value of such limit in literatures is in between 0.3% and 4% ($x=0.003$ to $x=0.04$ in the formula). The discrepancy is possibly a result of different preparation techniques [34–36]. Although it is difficult to conclude the exact value of the limit in this work, the presence of the secondary phase in $Zn_{0.98}Al_{0.01}Mn_{0.01}O$ sample indicates that it is lower than 1%. XRD patterns of all Mn-substituted samples are clear of impurity phases. The results are consistent with the reported solubility limit of Mn in ZnO which is between 6% and 20% ($x=0.06$ to $x=0.2$ in the formula) [37,38]. XRD patterns of Al, Mn double substituted samples show the presence of the main wurtzite phase with small amount of $ZnAl_2O_4$ secondary phase as expected.

Cell parameter a and c were calculated using Le bail refinement method on TOPAS software and plotted against the doping content as shown in Fig. 6. Substituting Al^{3+} for Zn^{2+} in the lattice causes a decrease in unit cell parameters because the ionic radii of Al^{3+} (0.39 Å)

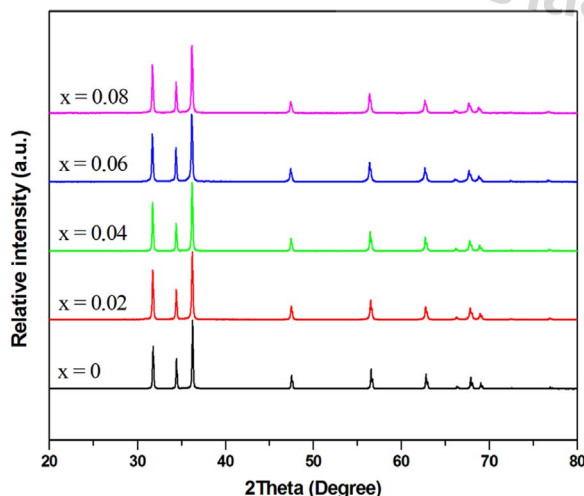


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Zn_{1-x}Mn_xO$ samples.

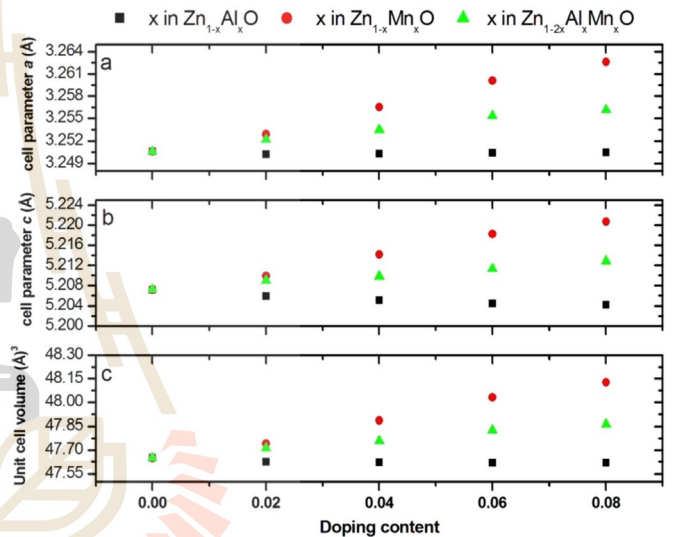


Fig. 6. Cell parameter a (a) and c (b) and unit cell volume (c) of $Zn_{1-x}Al_xO$, $Zn_{1-x}Mn_xO$, $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$.

is smaller than that of Zn^{2+} (0.60 Å) [11,39]. Changes in cell parameters in Al-substituted series are quite small as only small amount of Al is actually replacing Zn. Replacing Mn for Zn, on the other hand, increases cell parameters of the samples. As Mn^{3+} (ionic radii is not reported for tetrahedral coordination but is only 0.58 Å in 5-fold coordination) and Mn^{4+} (ionic radii=0.39 Å in tetrahedral coordination) are both smaller than Zn^{2+} , the substituted Mn in these samples are most likely in 2+ state (ionic radii=0.66 Å in tetrahedral coordination) [40]. The linear relation in Fig. 6 also confirms that Mn solubility limit has not been reached as the increase in cell parameters is continuous.

Substituting Al and Mn in ZnO does have some effects on the sample morphology (Fig. 7). The grain size as observed from SEM images of Al containing sintered samples are in the range of few microns. The sample with higher Al content seems to have slightly smaller grain size (Fig. 7b) which is a result of the pinning effect [41]. The inhomogeneity of these samples are clear as they contain several small precipitates. EDS results indicate that majority of the samples are Al-substituted ZnO while the precipitates are Al rich, most probably $ZnAl_2O_4$ phase, which is also observed in XRD patterns. On the other hand, doping Mn increase grain size of the samples. Han et al. [42] suggested that Mn exists in the grain boundary and promotes the grain growth by forming the continuous grain boundary phases which

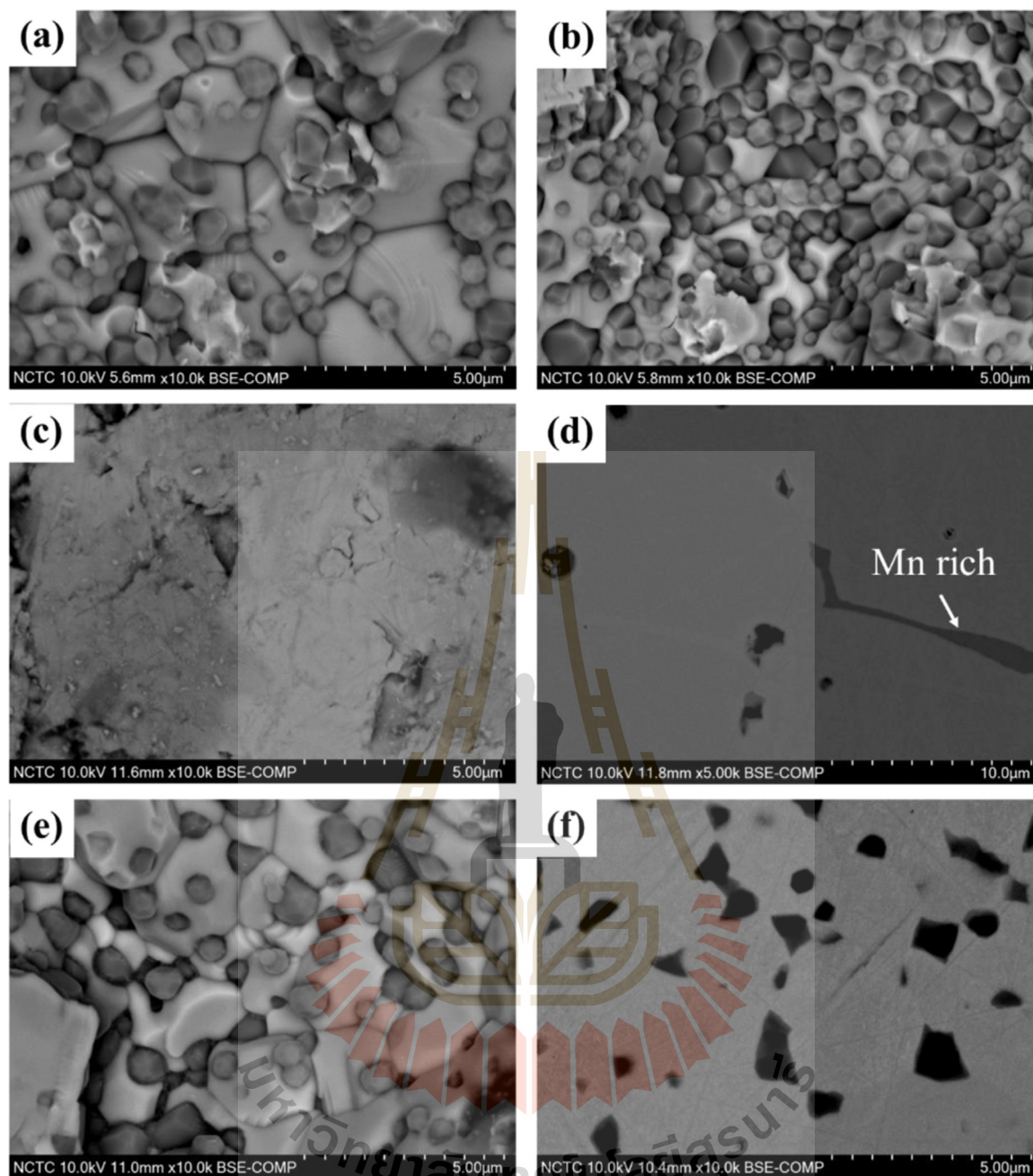


Fig. 7. SEM images of Zn_{0.98}Al_{0.02}O (a), Zn_{0.92}Al_{0.08}O (b), Zn_{0.98}Mn_{0.02}O (c), Zn_{0.92}Mn_{0.08}O (d), Zn_{0.98}Al_{0.01}Mn_{0.01}O (e), and Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O (f).

increase mass diffusion during the growth. Comparing to Al, Mn distributes much better in the sintered pellet although some Mn-rich regions are still present in sample with higher Mn content (Fig. 7d). The contrast between Al and Mn distribution in the samples is clearly observed in Fig. 8 where only Al-rich precipitates are present. Our results are different from those recently reported by Hoemke et al. [43] who prepared similar samples with formula Zn_{0.9-x}Mn_xAl_{0.01}O ($x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1$) and found Mn-rich precipitates in both grains and grain boundary region. The major difference between these two sets of samples are the preparation method. The thermal decomposition route used in this work might play important roles in obtaining more homogeneous samples.

Mn K-edge XANES was used as a tool to study oxidation state of Mn in the samples (Fig. 9). Edge energy and spectra feature of the standards are similar to those reported in literatures [44,45]. Edge energy of the samples (green dash line) are close to that of MnO (red

dash line) which contains Mn²⁺ but slightly shifts toward Mn₂O₃ (blue dash line). As the slight shift might be a result of other factors rather than oxidation state such as structural factors [45–47], it is concluded that Mn in the samples is mainly in 2+ oxidation state. However, although it is difficult to judge oxidation state of the focused elements based solely on the edge position, the continue shift of edge energy from samples with $x=0.02$ to $x=0.08$ leads us to believe that there possibly be a small amount of Mn with oxidation state higher than 2+ in the samples as well. The pre-edge peaks are related to the transition of Mn 1 s electrons to unoccupied states above the Fermi level and their high intensity as observed here suggests that Mn is in tetrahedral environment [47] which confirms the presence of Mn in wurtzite lattice. Additionally, for structure with tetrahedral coordination, the single pre-edge peak is also an indicative of Mn²⁺ specie as Mn³⁺ will give rise to two pre-edge peaks [48]. Mn K-edge XANES spectra of 1% and 2% double substituted samples (green dash line) (Fig. 10) are

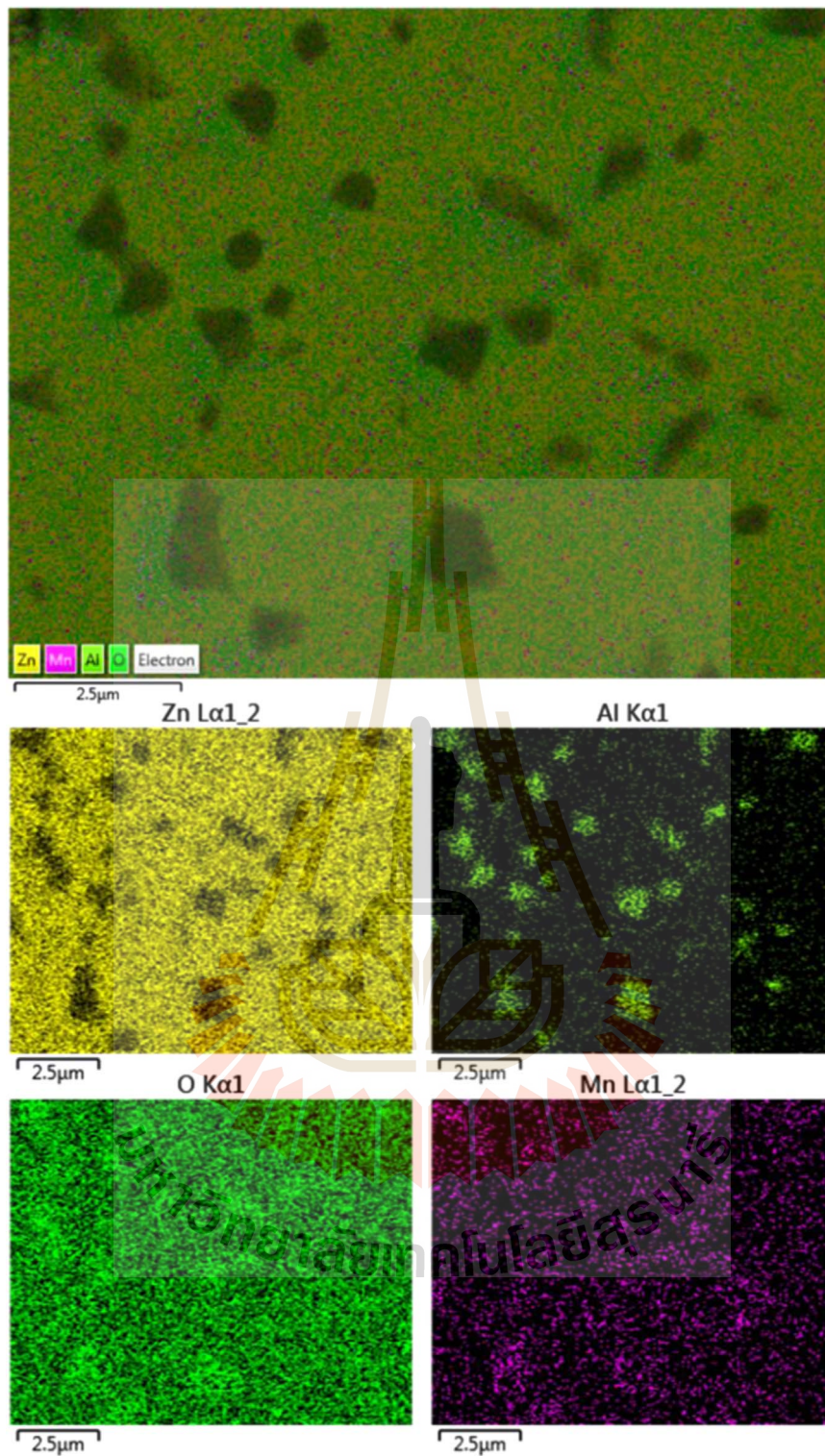


Fig. 8. EDS elemental mapping of $Zn_{0.92}Al_{0.04}Mn_{0.04}O$ sintered sample.

similar to those of Mn-substituted samples. However, edge energy of the 3% and 4% double substituted samples (green dash line) clearly shifts and are closer to that of Mn_2O_3 (blue dash line) and MnO_2 (purple dash line) standard. Thus Mn in these two samples is in 3+ and mixed 3+/4+ states. As the spectral features of these samples are different from that of Mn_2O_3 and MnO_2 standard, the samples should not contain neither oxides as impurity. Lack of other impurity peaks in the XRD patterns also indicates that Mn^{3+} and Mn^{4+} in these samples might also be in the wurtzite lattice. However, other possibility is that

they form impurity phases which are either too small in quantity or are not crystalline enough to be detected by XRD. Further studies are required to clarify this matter.

Resistivity of the samples at various temperatures is shown in Fig. 11. Substituting heterovalent Al^{3+} into ZnO is well known to decrease the sample resistivity [49]. In fact, the sample with 2%Al shows metallic behavior. However, the low solubility limit of Al in ZnO gives rise to the insulating $ZnAl_2O_4$ impurity phase whose presence increases the resistivity. Therefore, increasing Al content results in the

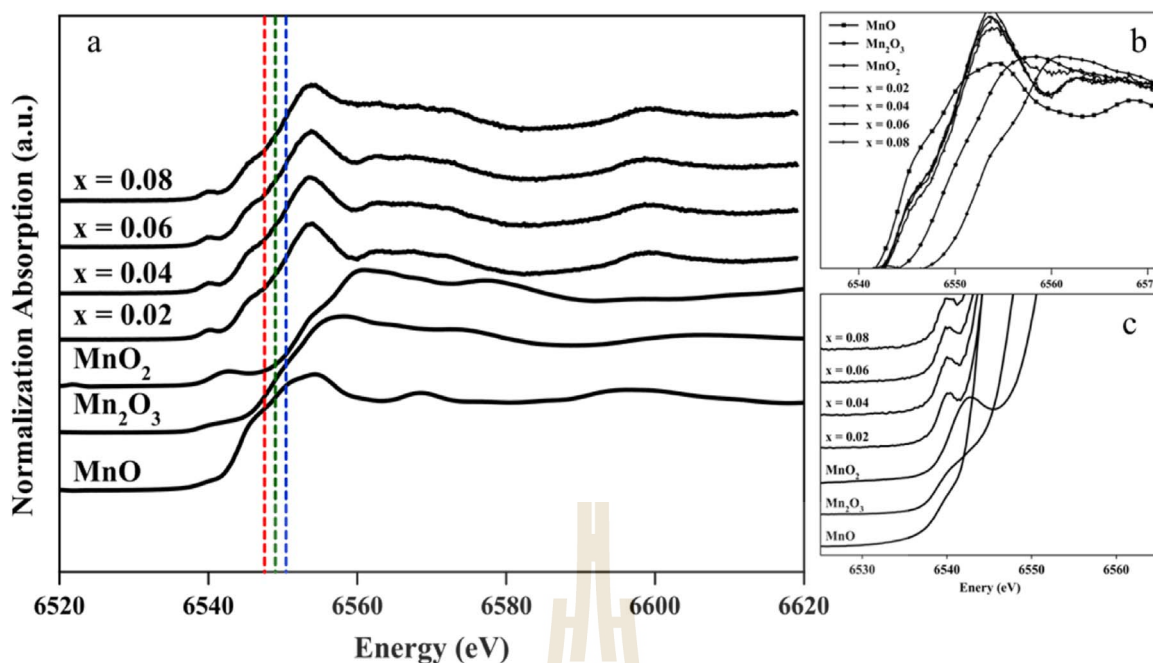


Fig. 9. (a,b) Normalized K-edge XANES spectra of $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) samples and standards, (c) Pre-edge spectra.

increased resistivity and samples with higher Al content only show semiconducting behavior. While electronic property of Al doped ZnO is well established with several reports in literatures [50,51], the reports on Mn-doped ZnO are inconsistent. In this work, the Mn substituted samples have much higher resistivity than ZnO. In fact, the conductivity of the samples at lower temperature was very small and could not be measured with the currently used technique. Hall measurements at room temperature indicate that Mn^{2+} decrease carrier concentration of the samples. While carrier concentration of $Zn_{0.98}Al_{0.02}O$ is as high as $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, that of $Zn_{0.96}Al_{0.02}Mn_{0.02}O$ is only at $9.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Many studies indicated that substituting Mn^{2+} increase resistivity of ZnO because Mn acts as a deep donor and suppress the intrinsic defects which are usually responsible for the conduction in ZnO [52–56]. On the other hands, some works reported the slight decreases in resistivity

in Mn-doped ZnO [57,58]. Cao et al. suggested, based on XPS results, that Mn^{2+} in the structure capture oxygen and create more oxygen vacancies which contribute to the conduction [59]. In addition, Hoemke et al. [43] who prepared the very similar samples have concluded, based on the Seebeck coefficients, that Mn is a neutral impurity and do not affect carrier concentration in ZnO. It should be noted that both the preparation and measurement conditions have effects on the obtained results and might be one reason of the inconsistency [59,60]. The difference of resistivity observed in samples with different Mn content is very small and could be caused by the presence of Mn^{3+}/Mn^{4+} as observed in XAS results or the sample microstructure. Resistivity of the double-substituted samples can be explained based on the coexisting effects from both Al and Mn substitutions which result in the increased resistivity with increasing

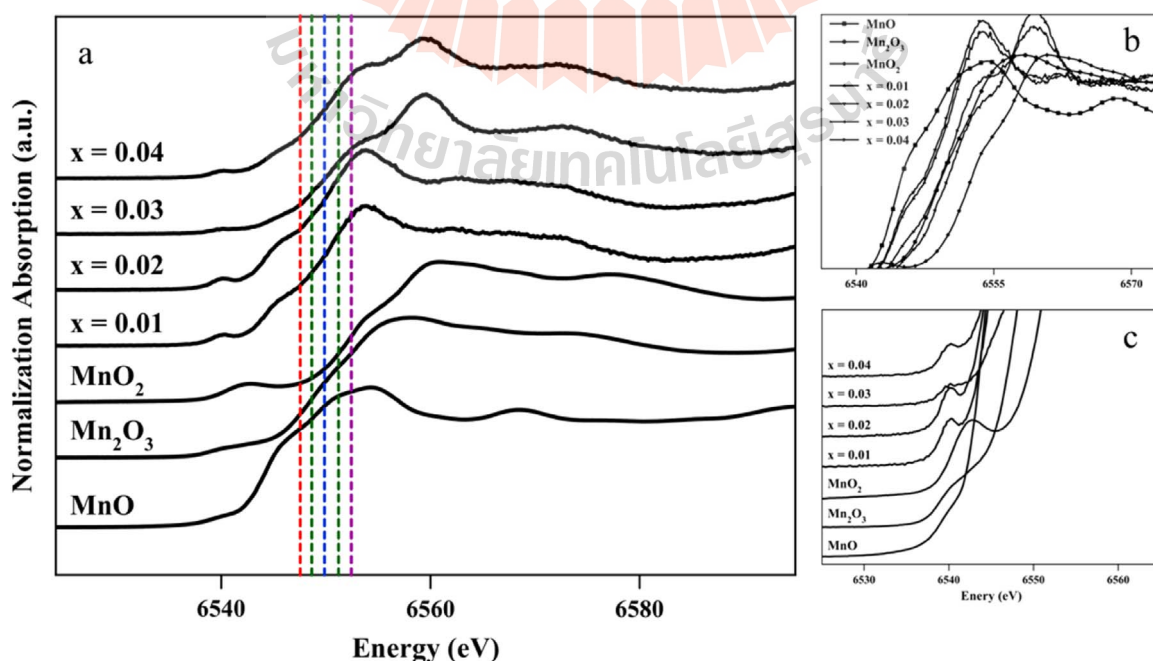


Fig. 10. (a,b) Normalized K-edge XANES spectra of $Zn_{1-2x}Al_xMn_xO$ ($x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) samples and standards, (c) Pre-edge spectra.

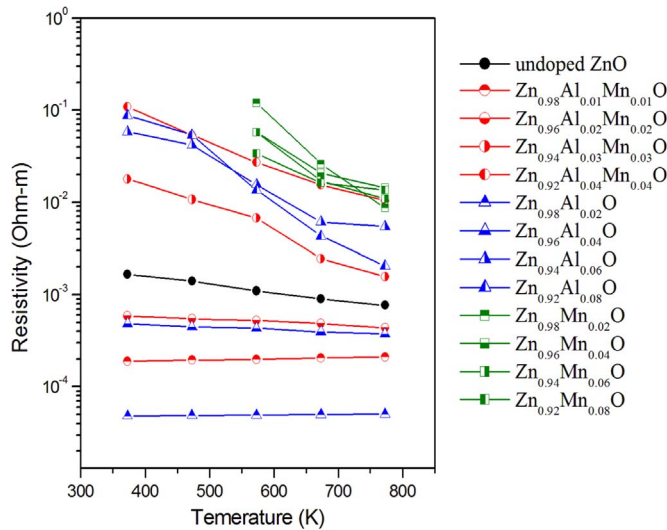


Fig. 11. Electrical resistivity of samples at various temperatures.

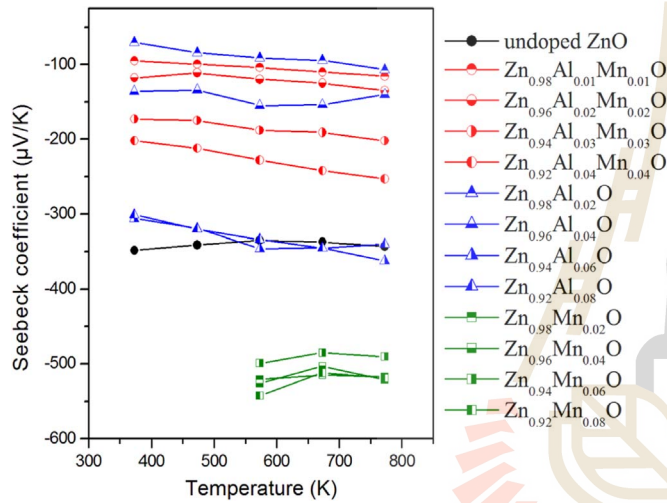


Fig. 12. Seebeck coefficient of the samples at various temperatures.

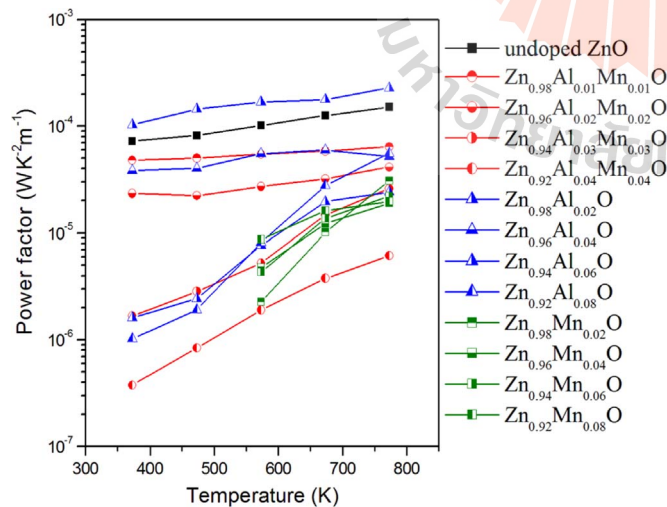


Fig. 13. Power factor of the samples at various temperatures.

doping content.

The negative value of Seebeck coefficients in all samples indicates the n-type behavior (Fig. 12). In general, Seebeck coefficient is strongly correlated to the electrical conductivity of the samples and samples

with low resistivity usually have low absolute value of Seebeck coefficient. However, deviation from this correlation has been reported in doped ZnO and other oxides system though the reasons are still unclear [61–63]. Seebeck coefficient of Mn-doped ZnO thin film has been studied by Ghosh et al. [26] who suggests that the unfilled Mn d orbital causes the unbalance spin up and spin down electrons in the conduction band enhancing the Seebeck coefficient. The Seebeck coefficient enhancement in Mn substituted ZnO is also obvious in this work though the relationship between the value and Mn content is not as clear. Absolute values of Seebeck coefficient of the double substituted samples increase with increasing doping content which is consistent with the observed trend in electronic resistivity. However, double substituted samples show unexpectedly low absolute value of Seebeck coefficient indicating that the same explanation on the effects of Mn²⁺ on Seebeck coefficient of ZnO could be directly applied neither in the samples with Mn³⁺ nor the samples with more than one substituting atoms. Power factor of the obtained samples were calculated from $S^2\sigma$ ($WK^{-2}m^{-1}$) and summarized in Fig. 13. Although both electrical resistivity and Seebeck coefficient affect the power factor, the first has considerably greater effect. The high power factor is obtained mainly from the samples with low resistivity regardless of their low absolute values of Seebeck coefficient. Among all samples prepared in this work, that with 2%Al exhibits the lowest resistivity thus the highest power factor followed by ZnO and 1% double substituted sample, respectively. The results are consistent with those reported in [43].

4. Conclusion

Series of Al-substituted ZnO, Mn-substituted ZnO and Al, Mn double substituted ZnO polycrystalline samples have been prepared by thermal decomposition method. While the low solubility limit of Al in ZnO leads to a presence of impurity in sample with Al content as low as 0.02, all Mn-substituted samples were clear of any second phase. Changes in lattice parameters and Mn K-edge XANES suggest that Mn is mainly 2+ in Mn-substituted ZnO but evidence of Mn³⁺ and Mn⁴⁺ existence was observed in some double substituted samples. Thermoelectric properties of all samples have been investigated. Al and Mn substitution have opposite effects on thermoelectric properties of ZnO. Electrical conductivity of ZnO is improved by Al substitution while the Seebeck coefficient is significantly improved by Mn substitution. Double substituted samples seem to show effects from both Al and Mn. Nevertheless, the effect of electrical conductivity is dominant which results in the highest power factor being observed in the most conductive sample, Zn_{0.98}Al_{0.02}O.

Acknowledgments

This work is financially supported by National Research Council of Thailand and Suranaree University of Technology (Grant: SUT1-102-56–12-43). Authors would like to thanks the SUT-NANOTEC-SLRI Joint Research Facility for XAS beamtime. We also thank Dr. Sojiphong Chatrathorn and Semiconductor Physics Research Laboratory, Department of Physics, Chulalongkorn University for Hall measurements.

References

- [1] T.M. Tritt, M.A. Subramanian, Thermoelectric materials, phenomena, and application: a bird's eye view, *MRS Bull.* 31 (2006) 188–198.
- [2] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites, *Nano Lett.* 12 (2012) 2077–2082.
- [3] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, G.J. Snyder, High thermoelectric figure of merit in heavy hoLe dominated PbTe, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2085–2089.
- [4] M. Ohtaki, T. Tsukuba, K. Eguchi, H. Arai, High-temperature thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O, *J. Appl. Phys.* 79 (1996) 1816–1818.
- [5] H. Muta, K. Kurosaki, S. Yamanaka, Thermoelectric properties of rare earth doped

- SrTiO₃, *J. Alloy. Compd.* 350 (2003) 292–295.
- [6] K. Koumoto, Y. Wang, R. Zhang, A. Kosuga, R. Funahashi, Oxide thermoelectric materials: a nanostructuring approach, *Annu. Rev. Mater. Res.* 40 (2010) 363–394.
- [7] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, Complex oxide materials for potential thermoelectric applications, *MRS Bull.* 31 (2006) 206–210.
- [8] P. Jood, R.J. Mehta, Y. Zang, G. Peleckis, X. Wang, R.W. Sigel, T. Borca-Tasciuc, S.X. Dou, G. Ramanath, Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties, *Nano Lett.* 11 (2011) 4337–4342.
- [9] T. Tsukuba, M. Ohtaki, K. Eguchi, H. Arai, Thermoelectric properties of Al-doped ZnO as a promising oxide material for high temperature thermoelectric conversion, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 85–90.
- [10] W.H. Nam, Y.S. Lim, S.-M. Choi, W.-S. Seo, J.Y. Le, High-temperature charge transport and thermoelectric properties of a degenerate Al-doped ZnO nanocomposite, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 14633–14638.
- [11] L. Han, N.V. Nong, L.T. Hung, T. Holgate, N. Pryds, M. Ohtaki, The influence of α - and γ -Al₂O₃ phases on the thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *J. Alloy. Compd.* 555 (2013) 291–296.
- [12] M.H. Yoon, S.H. Lee, H.L. Park, H.K. Kim, M.S. Jang, Solid solubility limits of Ga and Al in ZnO, *J. Mater. Sci. Lett.* 21 (2002) 1703–1704.
- [13] R. Wang, A.W. Sleight, D. Cleary, High conductivity in gallium-doped zinc oxide powders, *Chem. Mater.* 8 (1996) 433–439.
- [14] V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan, Electrical properties of transparent and conducting Ga doped ZnO, *J. Appl. Phys.* 100 (2004) 033713.
- [15] H. Serier, A. Demourgues, M. Gaudon, Investigation of Ga Substitution in ZnO Powder and Opto-Electronic Properties, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 6853–6858.
- [16] K. Park, J.W. Choi, S.-J. Kim, G.H. Kim, Y.-S. Cho, Zn_{1-x}Bi_xO (0 < x < 0.02) for thermoelectric power generations, *J. Alloy. Compd.* 485 (2009) 532–537.
- [17] E.M. Hopper, Q. Zhu, J.-H. Song, H. Peng, A.J. Freeman, Electronic and thermoelectric analysis of phases in the In₂O₃(ZnO)(k) system, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 013713–013716.
- [18] C. Li, Y. Bando, M. Nakamura, N. Kimizuka, Antiphase modulated structure of Fe₂O₃(ZnO)₁₅ studied by high-resolution electron microscopy, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 174–179.
- [19] O. Köster-Scherger, H. Schmid, N. Vanderscheghe, F. Wolf, W. Mader, ZnO with additions of Fe₂O₃: microstructure, defects, and Fe solubility, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 3984–3991.
- [20] K. Park, J.K. Seong, G.H. Kim, NiO added Zn_{1-x}Ni_xO (0 < x < 0.05) for thermoelectric power generation, *J. Alloy. Compd.* 473 (2009) 423–427.
- [21] H. Colder, E. Guilmeau, C. Harnois, S. Marinel, R. Retoux, E. Savary, Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2957–2963.
- [22] K. Park, J.K. Seong, S. Nahm, Improvement of thermoelectric properties with the addition of Sb to ZnO, *J. Alloy. Compd.* 455 (2008) 331–335.
- [23] K. Park, J.K. Seong, Y. Kwon, S. Nahm, W.-S. Cho, Influence of SnO₂ addition on the thermoelectric properties of Zn_{1-x}Sn_xO (0.01 ≤ x ≤ 0.05), *MRS Bull.* 43 (2008) 54–61.
- [24] M. Ohtaki, K. Arai, K. Yamamoto, High thermoelectric performance of dually doped ZnO ceramics, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 1234–1238.
- [25] K.H. Kim, S.H. Shim, K.B. Shim, Microstructure and thermoelectric characteristics of zinc oxide based thermoelectric materials fabricated using a spark plasma sintering process, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 628–632.
- [26] C.K. Ghosh, S. Das, K.K. Chattopadhyay, Enhancement of thermopower of Mn doped ZnO thin film, *Phys. B: Condens. Matter* 399 (2007) 38–46.
- [27] A.V. Ghule, B. Lo, S.-H. Tzing, K. Ghule, H. Chang, Y.C. Ling, Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate forming zinc oxide nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 262–270.
- [28] A.V. Ghule, K. Ghule, C.-Y. Chen, W.-Y. Chen, S.-H. Tzing, H. Chang, Y.-C. Ling, In situ thermo-TOF-SIMS study of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, *J. Mass Spectrom.* 39 (2004) 1202–1208.
- [29] M.S. Tokumoto, Preparation of ZnO nanoparticles: structure study of the molecular precursor, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 547–551.
- [30] S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas, S. Siri, I. Thomas, V. Amornkitbamrung, S. Maensiri, A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoparticles, *Appl. Phys. A* 96 (2009) 691–699.
- [31] S. Labuayai, V. Promarak, S. Maensiri, Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by a direct thermal decomposition route, *Appl. Phys. A* 94 (2009) 755–761.
- [32] A.K.H. Nohman, H.M. Ismail, G.A.M. Hussein, Thermal and chemical events in the decomposition course of manganese compounds, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 34 (1995) 265–278.
- [33] A.K. Arof, Characteristics of LiMO₂ (M=Co, Ni, Co_{1.2}Co_{0.8}, Ni_{0.8}Co_{0.2}) powders prepared from solution of their acetates, *J. Alloy. Compd.* 449 (2008) 288–291.
- [34] K. Shirouzu, T. Ohkusa, M. Hotta, N. Enomoto, J. Hojo, Distribution and solubility limit of Al in Al₂O₃-doped ZnO sintered body, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 115 (2007) 254–258.
- [35] J.H. Lim, C.K. Yeoh, P.L. Teh, A. Chik, W.M. Arif, Effect of Al doping concentration to the physical and thermoelectric properties of zinc oxide, *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 5 (2013) 21–25.
- [36] N. Ma, J.-F. Li, B.P. Zhang, Y.H. Lin, L.R. Ren, G.F. Chen, Microstructure and thermoelectric properties of Zn_{1-x}Al_xO ceramics fabricated by spark plasma sintering, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (2010) 1344–1349.
- [37] S. Riyadi, Muafif, A.A. Nugroho, A. Rusydi, M.O. Tjia, Mn-dopant-induced effects in Zn_{1-x}Mn_xO compound, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 8–476214.
- [38] S. Deka, P.A. Joy, Synthesis and magnetic properties of Mn doped ZnO nanowire, *Solid State Commun.* 142 (2007) 190–194.
- [39] Y. Zhao, A. Kumar, G.A. Khodaparast, A. Eltahir, H. Wang, S. Priya, Sintering temperature-dependent chemical defects and effect on the electrical resistivity of thermoelectric ZnO, *Energy Harvest. Syst.* 1 (2014) 113–119.
- [40] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of Interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751–767.
- [41] D. Berardan, C. Byl, N. Dragoe, Influence of the preparation conditions on the thermoelectric properties of Al-Doped ZnO, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2352–2358.
- [42] J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, Grain growth in Mn-doped ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2753–2758.
- [43] J. Hoemke, A.U. Khan, H. Ypshida, T. Mori, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara, Y. Sakka, Sintering characteristics and thermoelectric properties of Mn-Al co-doped ZnO ceramics, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 124 (2016) 515–522.
- [44] A.K. Yadav, S.M. Haque, D. Shukla, R.J. Choudhary, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, X-ray absorption spectroscopy of Mn doped ZnO thin films prepared by rf sputtering technique, *AIP Adv.* 5 (2015) 117138–17.
- [45] B. Zhang, M. Li, J.Z. Wang, L.Q. Shi, H.S. Cheng, XANES and XPS study on microstructure of Mn-doped ZnO films, *Mater. Sci. Appl.* 4 (2013) 307–311.
- [46] F. Farges, Ab *initio* and experiment pre-edge investigations of the Mn K-edge XANES in oxide-type materials, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 155109.
- [47] S.M. Mini, J.F. Mitchell, D.G. Hinks, A. Alatas, D. Rosenmann, C.W. Kimball, P.A. Montano, Mn K-edge x-ray absorption spectroscopy (XAS) studies of La_{1-x}Sr_xMnO₃, *MRS Proc.* 494 (1997) 59.
- [48] A. Titov, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-almaric, H. Mariette, J. Cibert, A.E. Merad, X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in (Ga,Mn)N, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 115209.
- [49] J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, Effect of Al and Mn doping on the electrical conductivity of ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1883–1886.
- [50] S. Jantrasee, S. Pinitsoontorn, P. Moontragoon, First-principles study of the electronic structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO, *J. Electron. Mater.* 43 (2014) 1689–1695.
- [51] X. Qu, W. Wang, S. Lv, D. Jia, Thermoelectric properties and electronic structure of Al-doped ZnO, *Solid State Commun.* 151 (2011) 332–336.
- [52] L. Motevalizadeh, B.G. Shohany, M.E. Abrishami, Effects of Mn doping on electrical properties of ZnO thin films, *Mod. Phys. Lett. B* 30 (2016) 1650024.
- [53] V.R. Shinde, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, R.S. Mane, Sung-Hwan Han, Mn doped and undoped ZnO films: a comparative structural optical and electrical properties study, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 326–330.
- [54] J. Han, P.Q. Mantas, A.M.R. Senos, Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 49–59.
- [55] F. Tuomisto, K. Saarinen, K. Graszka, Observation of ZnO grown by chemical vapor transport, *Phys. Stat. Solidi (b)* 243 (2006) 794–798.
- [56] R. Plugaru, T. Sandu, N. Plugaru, First principles and variable range hopping conductivity in disordered Al/Ti/Mn-doped ZnO, *Results Phys.* 2 (2012) 190–197.
- [57] D. Chvostova, A. Dejneka, Z. Hubicka, A. Churpita, P. Bykov, L. Jastrabik, V.A. Trepakov, Synthesis and optical properties of Mn doped ZnO thin films, *Phys. Stat. Solidi (a)* 208 (2011) 2140–2143.
- [58] D. Wu, Z. Huang, G. Yin, Y. Yao, X. Liao, D. Han, X. Huang, J. Gu, Preparation, structure and properties of Mn-doped ZnO rod arrays, *CrystEngComm* 12 (2010) 192–198.
- [59] H.T. Cao, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1480–1487.
- [60] M.E. Abrishami, A. Kompany, S.M. Hosseini, N.G. Bardar, Preparing undoped and Mn-doped ZnO nanoparticles: a comparison between sol-gel and gel-combustion methods, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 62 (2012) 153–159.
- [61] S.-I. Yanagiya, N.V. Nong, J. Xu, N. Pryds, The effect of (Ag,Ni,Zn)-addition on the thermoelectric properties of copper aluminate, *Materials* 3 (2010) 318–328.
- [62] K. Park, J.K. Seong, S. Nahm, Improvement of thermoelectric properties with the addition of Sb to ZnO, *J. Alloy. Compd.* 455 (2008) 331–335.
- [63] H. Colder, E. Guilmeau, C. Harnois, S. Marinel, R. Retoux, E. Savary, Preparation of Ni-doped ZnO ceramics for thermoelectric applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2957–2963.

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชีรนนท์ ศิริदानนท์
ตำแหน่ง ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
สถานที่ทำงาน สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตำบลสุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000
โทร 044-224665 Email Address: theeranun@sut.ac.th
การศึกษา ปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีที่สำเร็จการศึกษา 2551
ปริญญาเอก สาขาวิชา Inorganic Chemistry, Oregon State University, USA ปีที่สำเร็จการศึกษา 2554

ผลงานวิจัยย้อนหลัง 5 ปี

1. Jiamprasertboon, A., Kongnok, T., Jungthawan, S., Kidkhunthod, P., Chanlek, N., **Siritanon, T.** (2017) Investigation on crystal structures, optical properties, and band structure calculations of $\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{TeO}_6$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Bi}, \text{La}$), *Journal of Alloys and compounds*, 702: 601-610.
2. Yong, N., Naenkieng, D., Kidkhunthod, P., Chanlerk, N., Thammajak, N., **Siritanon, T.** (2017) Thermoelectric properties of Al and Mn double substituted ZnO, *Ceramics International*, 43: 1695-1702.
3. Roschat, W., **Siritanon, T.**, Yoosak, B., Promarak, V. (2016) Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 119:453-462.
4. Roschat, W., **Siritanon, T.**, Kaewpuang, T., Yoosak, B., Promarak, V. (2016) Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method, *Bioresource Technology*, 209:343-350.
5. Roschat, W., **Siritanon, T.**, Yoosak, B., Promarak, V. (2016) Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst, *Energy Conversion and Management*, 108:459-467
6. **Siritanon, T.**, Jiamprasertboon, A., Yong, N. (2015) Structure and optical properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ solid solutions, *Materials Letters*, 145:316-320

7. Jiamprasertboon, A., Okamoto, Y., Hiroi, Z., **Siritanon, T.** (2014) Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted LaCoO_3 at roomtemperature, *Ceramics International*, 40: 12729-12735.
8. **Siritanon, T.**, Chathirat, N., Masingboon, C., Yamwong, T., Maensiri, S. (2014) Synthesis, characterization, and dielectric properties of Y_2NiMnO_6 ceramics prepared by a simple thermal decomposition route, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25:1361-1368.
9. Medenbach, O., **Siritanon, T.**, Subramanian, M. A., Shannon, R. D., Fischer, R. X., Rossman, G. R. (2013) Refractive index and optical dispersion of In_2O_3 , InBO_3 and gahnite, *Materials Research Bulletin*, 48:2240-2243

