Thesis Title Ethanol Sensing Properties of Sensors Based on Zinc Oxide Nanostructures with Metal Adding

Author Mr. Ekasiddh Wongrat

Degree Doctor of Philosophy (Physics)

Thesis Advisory Committee

Asst. Prof. Dr. Supab Choopun	Advisor
Asst. Prof. Dr. Duangmanee Wongratanaphisan	Co-advisor
Dr. Atchrawon Gardchareon	Co-advisor

ABSTRACT

In this work, ZnO nanostructures were synthesized by thermal oxidation technique. In synthesis process, Zn powder (purity 99.9%) was screened and evaporated on the alumina substrates. For screening method, Zn powder was crushed, and then polyvinyl alcohol (PVA) was added into the Zn powder to form the paste. The paste was screened as a thick film onto the alumina substrate, then it was sintered at the temperature of 500-900°C for 24 h under normal atmosphere. From FE-SEM images it was found that ZnO nanostructures synthesized at the heating temperature of

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

500-800°C exhibited the belt-like or wire-like structure with sharp tip for all samples. However, at heating temperature of 900°C, the nanostructure could not be observed. For evaporation method, Zn powder was evaporated on an alumina substrate under pressure of 4×10^{-5} Torr. Then, the film was thermal oxidized at the temperature of 500 and 600°C for 24 h under normal atmosphere. From FE-SEM images, ZnO nanostructures can be observed on alumina substrates at the heating temperature of 500°C only. It was found that the nanostructures exhibited the wire-like structure with diameter of 11-104 nm with average size of 38.8 nm and length of several microns. The thickness of ZnO nanostructure on alumina substrates was about 3 μm.

For ethanol sensor application, The synthesized ZnO nanostructures at heating temperature of 700°C were fabricated as ethanol sensors. It was found that the sensitivity of ZnO nanostructure sensors screened on alumina substrate exposed to the ethanol concentration was in range of 50-1000 ppm with the optimum temperature of 300°C for all sensors The maximum sensitivity of ZnO nanostructure sensors at 1000 ppm is about 8.7. While the sensitivity of ZnO nanostructure sensors evaporated on alumina substrate is about 9.7 at the optimum temperature of 300°C.

For sensitivity improvement by metal adding, there are three techniques to improve the sensitivity: impregnation, Al doping, and sputtering. Impregnation technique with gold nanoparticles can improve the sensitivity from 8.7 to 32 and from 9.7 to 27 for ZnO nanostructure screened on alumina substrate and ZnO nanostructure evaporated on alumina substrate, respectively. Next, Al doping method, the highest sensitivity of 32 was obtained in ZnO:Al nanostructure sensors with 1% Al by mol compared to 14 of pure ZnO nanostructure sensor at optimum temperature of 300°C.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Finally the sputtering technique, the sensitivity of ZnO nanostructure sensor can be improved to ultrahigh. The highest value of sensitivity was obtained at 478 from sensor called S60. In addition, a new and general equation to describe ethanol adsorption mechanism underlying the sensitivity enhancement of ZnO nanostructure sensors has been proposed. The equation can be used to explain sensitivity enhancement due to effect of metal doping and surface-to-volume ratio. Also, the slope value of the plot between log (S_g-1) and log C_g suggested that adsorbed oxygen ion species at the surface of the ZnO sensors were O^{2-}. Thus, it can be regarded as a general equation to describe the sensitivity characteristics of ZnO sensors.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ สมบัติการตรวจจับเอทานอลของเซนเซอร์ที่มีฐานเป็นโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีการเติมโลหะ

ผู้เขียน นายเอกสิทธิ์ วงศ์ราษฎร์

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุภาพ ชูพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงมณี ว่องรัตนะไพศาล	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ดร. อัจฉราวรรณ กาศเจริญ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ โครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยความร้อน ในกระบวนการสังเคราะห์นั้นเริ่มต้นด้วย ผงสังกะสี (ความบริสุทธิ์ 99.9%) ถูกสกรีนและระเหยด้วยความร้อนลงบนแผ่นรองรับอะลูมินา สำหรับกระบวนการสกรีน ผงสังกะสีถูกบดอย่างละเอียดและเติมสารโพลิไวนิลแอลกอฮอร์ลงไปบนผงสังกะสีเพื่อให้เกิดความเหนียว จากนั้นทาลงบนแผ่นรองรับอะลูมินาในลักษณะของฟิล์มหนา และนำไปเผาที่อุณหภูมิในช่วง 500-900°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ ภาพจากกล้องถ่ายโทรทัศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า สารนาโนซิงก์ออกไซด์ถูกสังเคราะห์ที่อุณหภูมิในช่วง 500-800°C พบว่าทุกสารตัวอย่างมีลักษณะคล้ายเข็มขัดหรือลวดที่มีปลายแหลม อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิ 900°C พบว่าไม่ปรากฏโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ สำหรับกระบวนการระเหยด้วยความร้อน ผงสังกะสีถูกระเหยด้วยความร้อนลงบนแผ่นรองรับอะลูมินาภายใต้ความดัน 4×10^{-5} ทอร์ จากนั้นนำฟิล์มที่ได้ไปเผาเพื่อให้เกิดการออกซิไดซ์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศปกติ ภาพจากกล้องถ่ายโทรทัศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า สารนาโนซิงก์ออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้ที่

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

อุณหภูมิ 500°C เพียงเท่านั้น โครงสร้างที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะคล้ายเส้นลวดนาโนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 11-104 นาโนเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 38.8 นาโนเมตร และมีความยาวหลายไมครอน ความหนาของสารนาโนซิงก์ออกไซด์บนแผ่นรองรับอะลูมินานั้นมีความหนาประมาณ 3 ไมครอน

สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้เป็นหัววัดเอทานอลเซนเซอร์นั้นพบว่า เซ็นเซอร์ของสารนาโนซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการสกรีนลงบนแผ่นรองรับอะลูมินาและเผาที่อุณภูมิ 700°C นั้นสามารถตอบสนองต่อไอเอทานอลได้ในช่วงความเข้มข้น 50-1000 ppm และมีอุณหภูมิที่ทำให้หัววัดมีความไวที่สุดคือ 300°C โดยมีค่าสภาพไว 8.7 ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ขณะที่เซ็นเซอร์นาโนซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการระเหยด้วยความร้อนบนแผ่นรองรับอะลูมินามีสภาพไว 9.7 ที่อุณหภูมิ 300°C

สำหรับการปรับปรุงค่าสภาพไวนั้นสามารถทำได้โดยการเพิ่มโลหะลงไปซึ่งได้นำเสนอไว้สามเทคนิคคือ การหยดสารละลายของโลหะ การสปัตเตอริงและการเติมสารเจืออะลูมิเนียม ผลการปรับปรุงค่าสภาพไวด้วยการหยดสารละลายอนุภาคนาโนทองคำพบว่า ค่าสภาพไวของเซ็นเซอร์นาโนซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการสกรีนลงบนแผ่นรองรับอะลูมินานั้น มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 8.7 เป็น 32 ส่วนเซ็นเซอร์นาโนซิงก์ออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยการระเหยด้วยความร้อนบนแผ่นรองรับอะลูมินามีสภาพไวเพิ่มขึ้นจาก 9.7 เป็น 27 ตามลำดับ ขณะที่การเติมสารเจืออะลูมิเนียมพบว่า ค่าสภาพความไวมีค่าดีที่สุดด้วยเงื่อนไขที่เจือด้วยอะลูมิเนียม 1% โดยโมล สามารถปรับปรุงค่าสภาพไวให้เพิ่มขึ้นจาก 14 เป็น 32 ที่อุณหภูมิ 300°C สุดท้ายด้วยเทคนิคการสปัตเตอริงนี้สามารถปรับปรุงค่าสภาพความไวให้เพิ่มสูงขึ้นมาก โดยมีค่าสูงที่สุดอยู่ที่เซ็นเซอร์ที่เรียกว่า S60 มีค่าสภาพไวอยู่ที่ 478 การเพิ่มขึ้นของค่าสภาพไว ได้นำเสนอในรูปสมการใหม่ โดยที่สมการนี้สามารถใช้อธิบายการเพิ่มขึ้นของสภาพไวเนื่องจากการเจือโลหะ และอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร โดยสมการนี้ยังสามารถระบุชนิดของออกซิเจนไอออนว่าเป็น O^{2-} จากการหาค่าความชันของกราฟระหว่าง log (S_g-1) และ log C_g ได้อีกด้วย ดังนั้นสมการนี้ ถือได้ว่าเป็นสมการทั่วไป ที่ใช้อธิบายค่าสภาพไวของหัวตรวจจับก๊าซที่ทำมาจากสารซิงก์ออกไซด์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved