

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

เทคนิคการเตรียมสารละลายเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ

เนื่องจากการทดลองนี้ใช้ความเข้มข้นของไอเอทานอลในหน่วย ppm ซึ่งหมายถึง ความเข้มข้นของไอเอทานอล 1 หน่วย ต่อ อากาศ 1,000,000 หน่วย โดยที่หน่วยที่ใช้จะเป็นปริมาตร แต่เนื่องจากการเตรียมส่วนผสมของเอทานอลในสถานะก๊าซทำได้ยาก ดังนั้นจึงต้องเตรียมเอทานอลให้อยู่ในสถานะของสารละลายความเข้มข้นค่าหนึ่ง และนิยามความสามารถในการระเหยของเอทานอลจากสารละลายเป็นปริมาณเอทานอลในอากาศ เรียกว่า สัมประสิทธิ์การแปลงค่าปริมาณเอทานอลในน้ำเป็นปริมาณเอทานอลในอากาศ นิยามตามสมการ

$$k_{w/a} = \frac{1000}{0.04145 \exp(0.06583T_s)}$$

โดยที่ $k_{w/a}$ คือ ค่าสัมประสิทธิ์ในการแปลงค่าปริมาณเอทานอลในน้ำเป็นปริมาณเอทานอลในอากาศ (Water-ethanol to air-ethanol partition ratio)

T_s คือ อุณหภูมิของน้ำหรือสารละลาย

ดังนั้นค่าสัมประสิทธิ์ในการแปลงค่าปริมาณเอทานอลในสารละลายเป็นปริมาณเอทานอลในอากาศ, $k_{w/a}$ ที่อุณหภูมิ 34°C ซึ่งเป็น T_s เพราะเป็นค่าอุณหภูมิของสารละลายเอทานอลในเครื่อง Simulator ที่ใช้ในการทดลอง ดังนั้นจะได้

$$k_{w/a} = \frac{1000}{0.04145e^{0.06583(34)}}$$

$$k_{w/a} = 2572.935$$

สมมติว่าสารละลายเอทานอลเข้มข้น $C \text{ mg/m}^3$ จะได้ความเข้มข้นไอเอทานอลในอากาศเป็น $C/2572.935 \text{ mg/m}^3$ เนื่องจากต้องการความเข้มข้นของไอเอทานอลในอากาศให้อยู่ใน

หน่วย ppm ดังนั้นจึงมีความสัมพันธ์ของการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของเอทานอลในอากาศให้อยู่ในหน่วย mg/m^3 ตามสมการ

$$[p] = \frac{[M](273.15 + t)}{(12.187)(MW)}$$

เมื่อ	P	คือ ความเข้มข้นในหน่วย ppm (part per million)
	M	คือปริมาณเอทานอลในอากาศ หน่วยเป็น มิลลิกรัมต่อลูกบาศก์เมตร (mg/m^3)
	t	คือ อุณหภูมิในหน่วย องศาเซลเซียส
	MW	คือ มวลโมเลกุลของเอทานอลมีค่าเท่ากับ 46.07

ดังนั้นเมื่อต้องการไอเอทานอลความเข้มข้น 1000 ppm จะได้ค่า

$$M = \frac{(1000 \text{ ppm})(12.187)(46.07)}{273.15 + 34}$$

$$M = 1827.950806 \text{ mg}/\text{m}^3$$

ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงปริมาณความเข้มข้นของเอทานอลในอากาศให้เป็นปริมาณเอทานอลในสารละลายโดยที่ปริมาณเอทานอลในอากาศ 1 ส่วนแปลงเป็นปริมาณเอทานอลในน้ำ 2572.935 ส่วน (ที่ 34°C) ซึ่งปริมาณเอทานอลในอากาศเป็น 1827.950806 mg/m^3 แปลงเป็นปริมาณเอทานอลในสารละลาย ได้เป็น

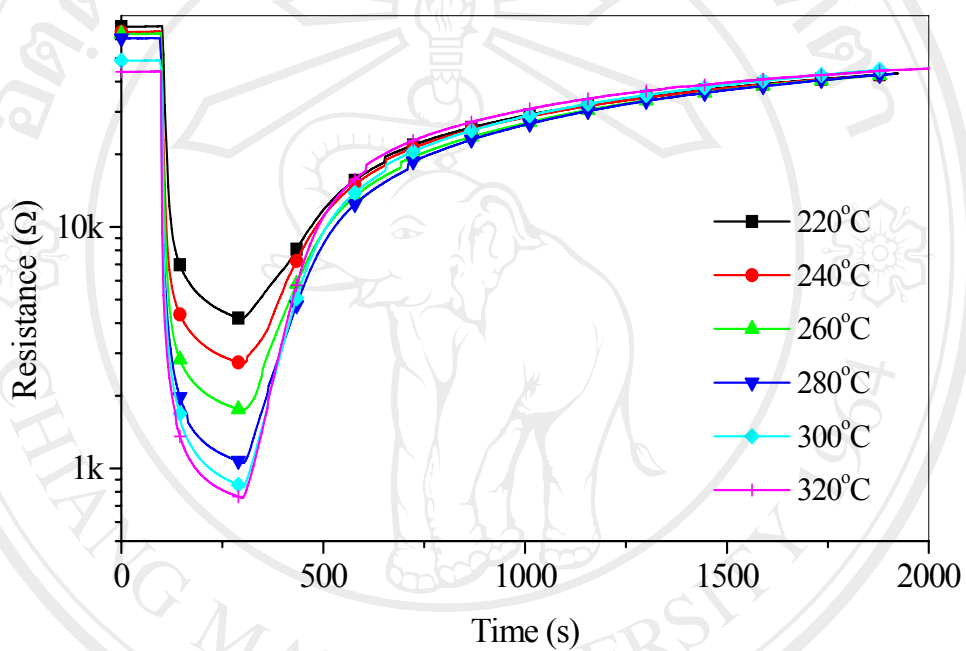
$$\begin{aligned} \text{ปริมาณเอทานอลในสารละลาย} &= 1827.950806 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 2572.935 \\ &= 4.7032 \times 10^6 \text{ mg}/\text{m}^3 \\ &= 4.7032 \text{ mg}/\text{cm}^3 \end{aligned}$$

ต้องการเตรียมสารละลายเอทานอล 500 ml ดังนั้นจะได้ปริมาณเอทานอล = 2.3533 g นั่นคือ จะต้องใช้เอทานอล 2.3533 g ผสมกับน้ำ 500 ml จึงจะได้ไอของเอทานอลความเข้มข้น 1000 Ppm ในทำนองเดียวกันที่ความเข้มข้น 50, 100, 200, 500 และ 2000 ppm จะใช้เอทานอลปริมาณ 0.1177, 0.2353, 0.4707, 1.1766 และ 4.7065 กรัม ตามลำดับ

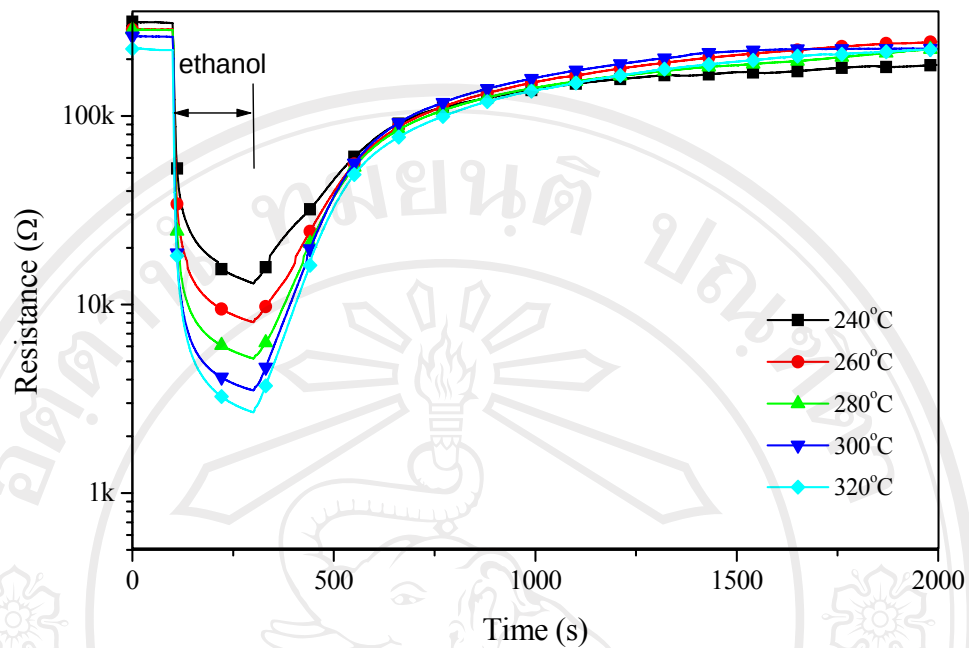
ภาคผนวก ข

ผลการทดสอบสมบัติการตรวจจับไอเอทานอล

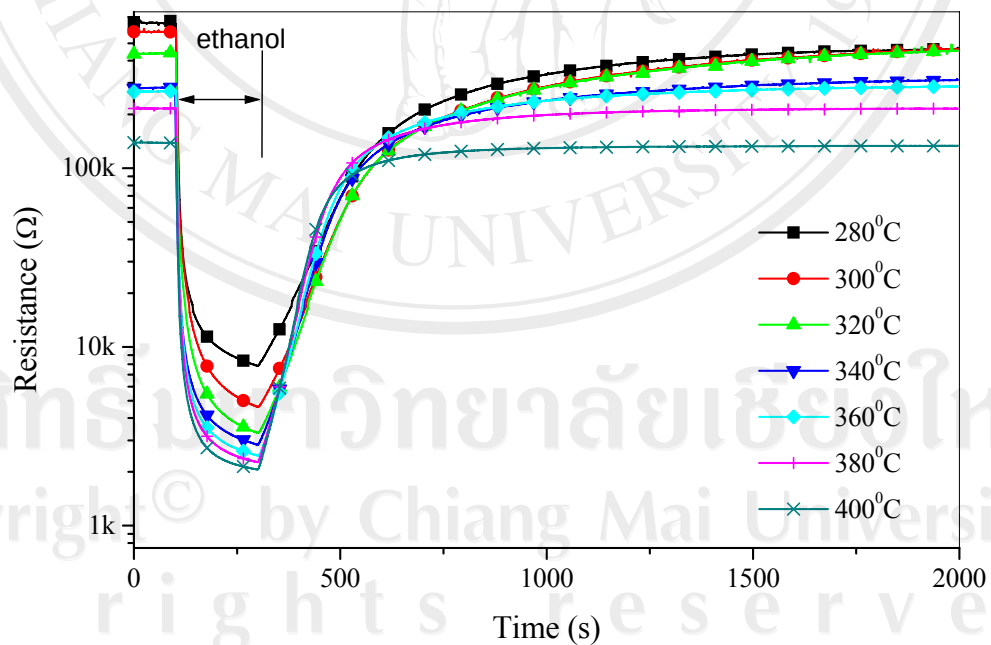
ผลการทดสอบการตรวจจับไอเอทานอลความเข้มข้น 1000 ppm ของเซนเซอร์ก๊าซที่เจือด้วยทองคำ 5% โดยน้ำหนัก เผา 6 ชั่วโมงที่อบในเวลาต่าง ๆ กัน ได้ผลดังรูป



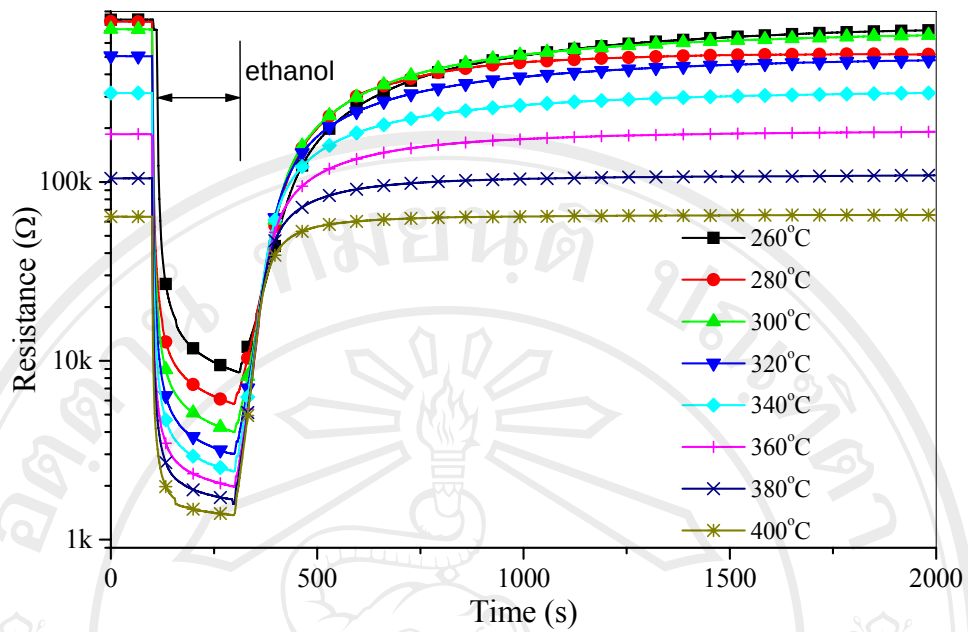
รูปที่ ข 1 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล
หลังการอบเซนเซอร์ก๊าซ 3 ชั่วโมง



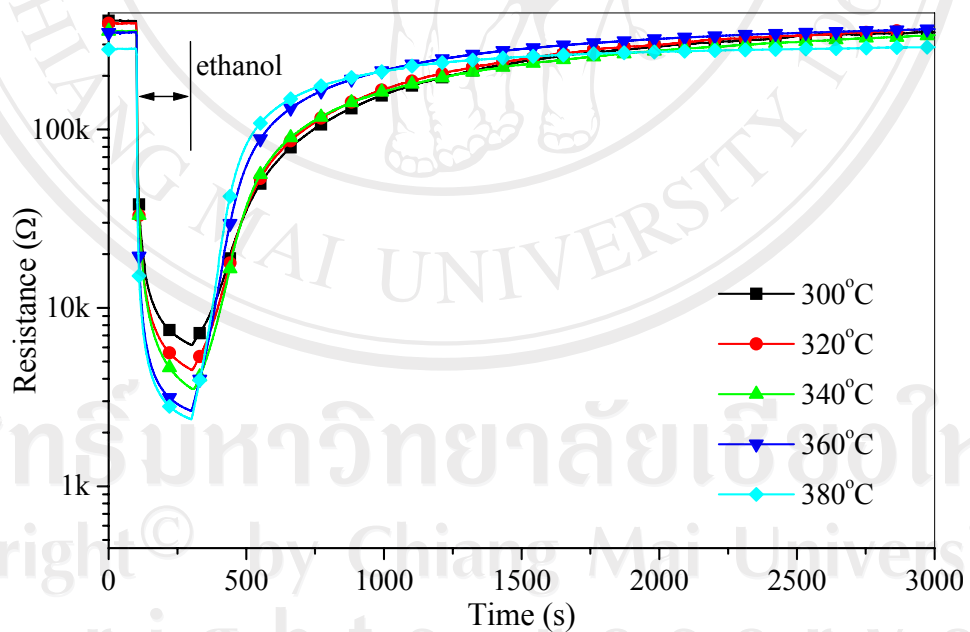
รูปที่ ๒ แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล
หลังการอบเซนเซอร์ก๊าซ 15 วัน



รูปที่ ๓ แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล
หลังการอบเซนเซอร์ก๊าซ 30 วัน

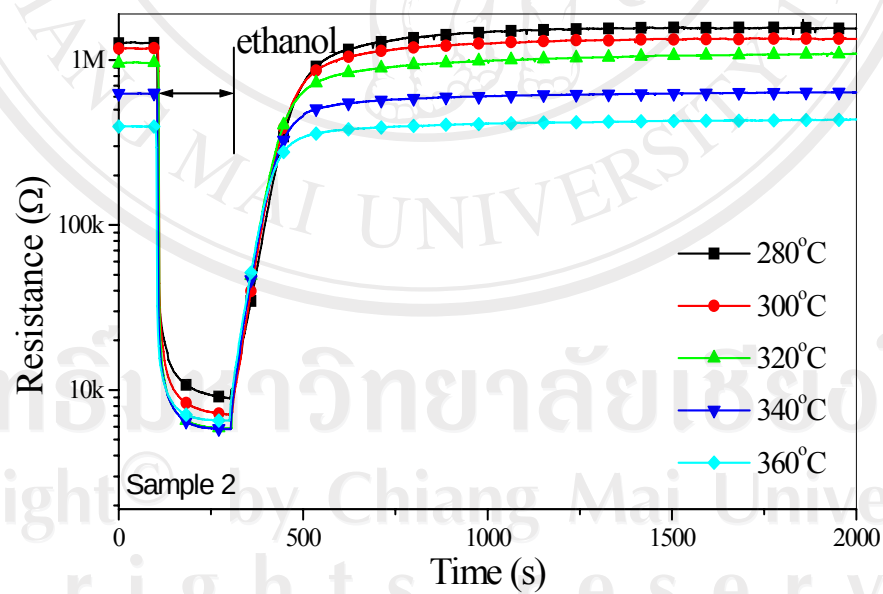
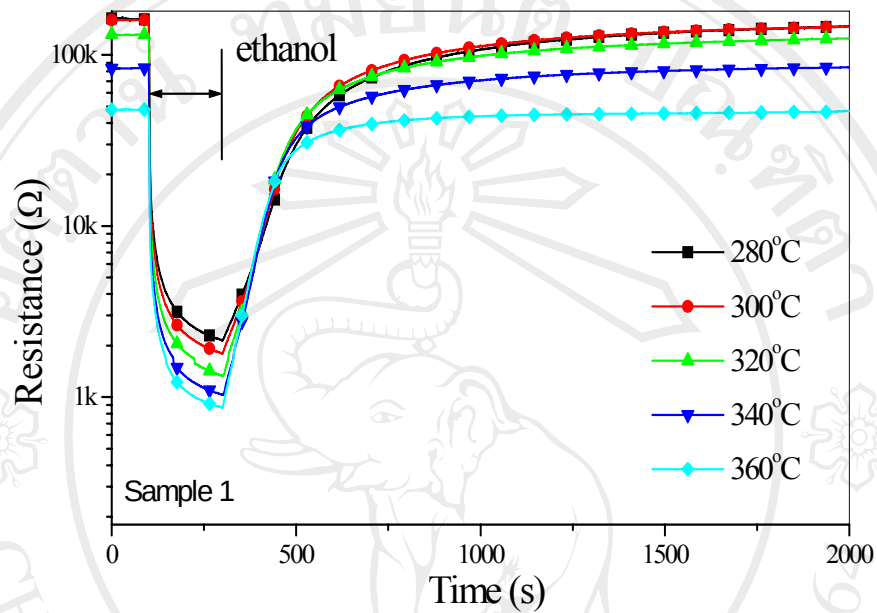


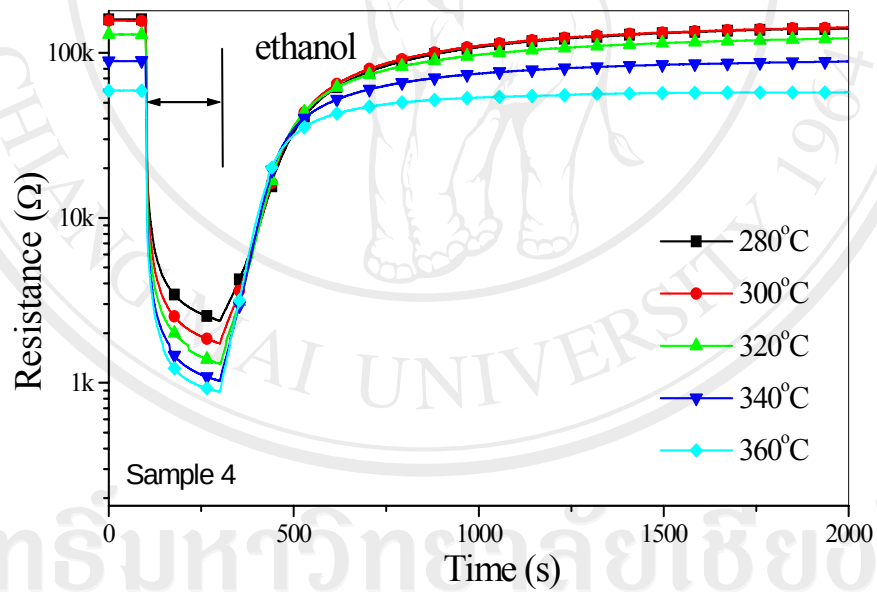
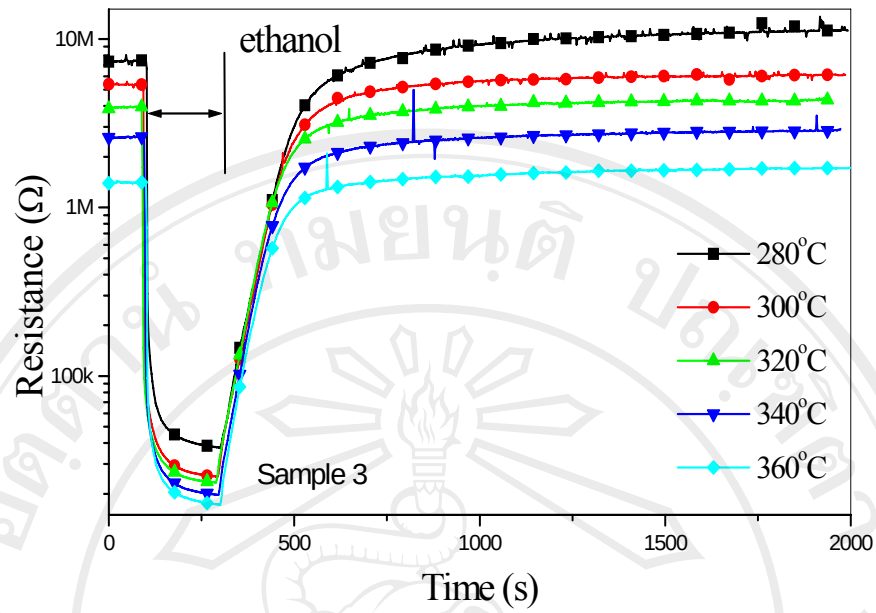
รูปที่ ๔ แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล
หลังการอบเซนเซอร์ก๊าซ 50 วัน

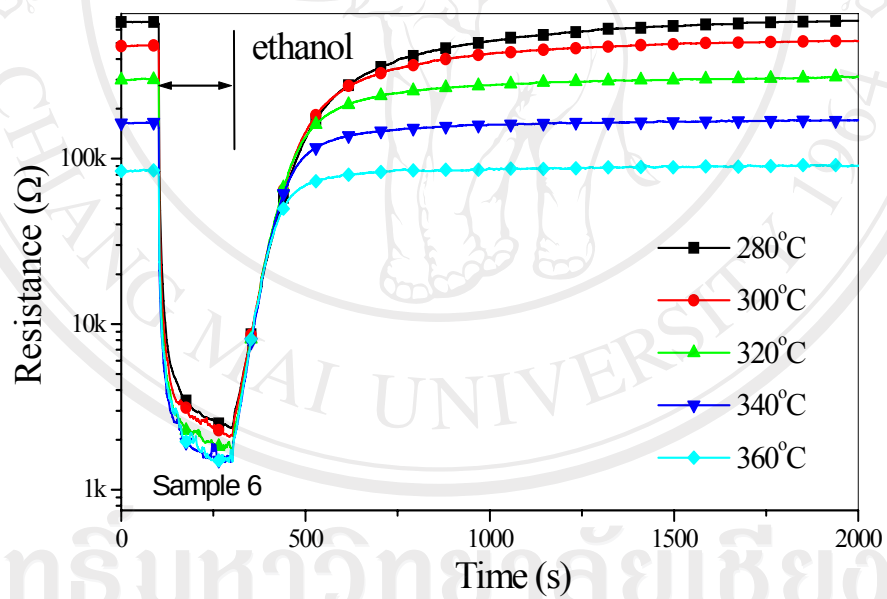
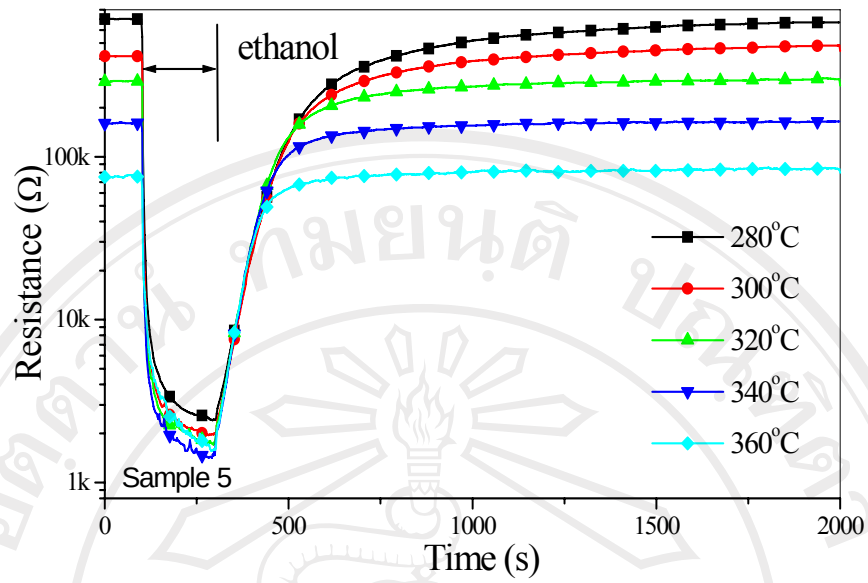


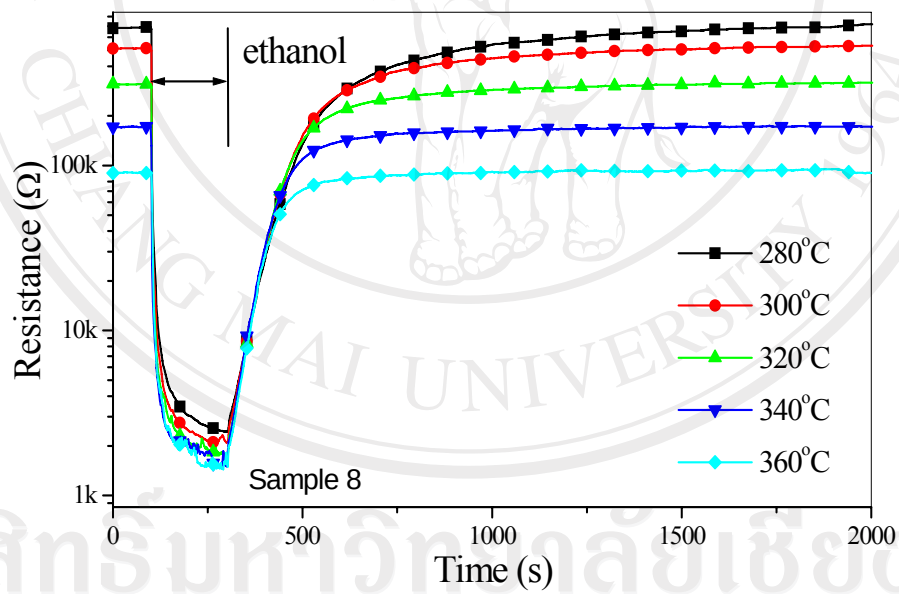
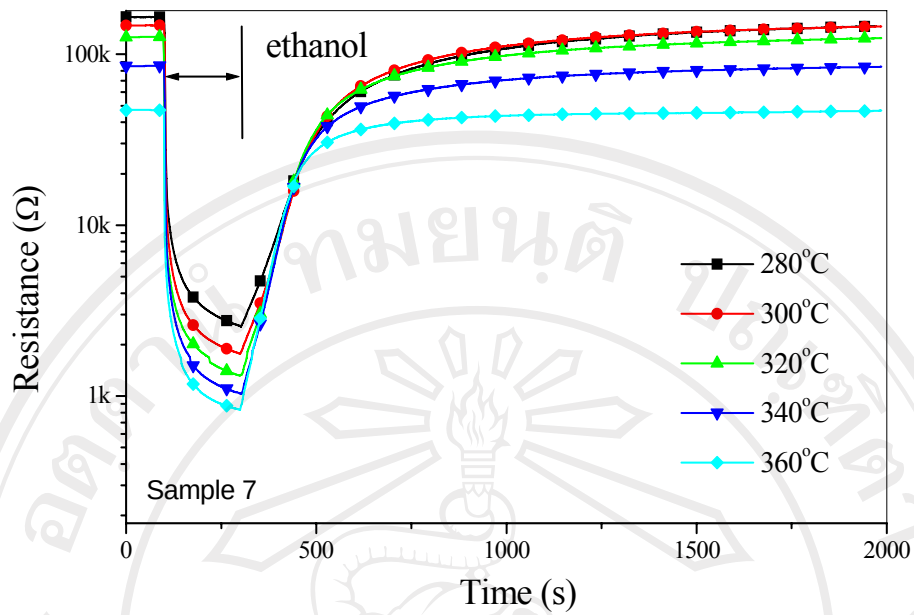
รูปที่ ๕ แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล
หลังการอบเซนเซอร์ก๊าซ 80 วัน

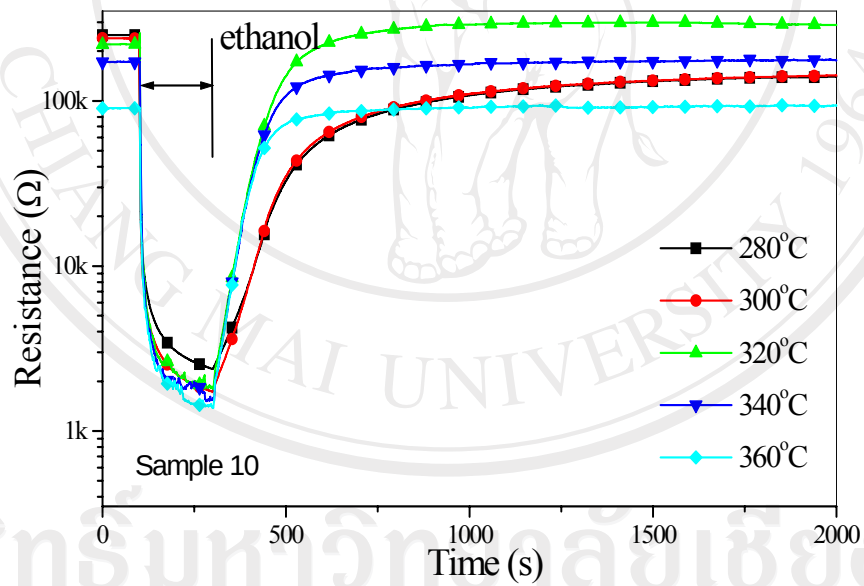
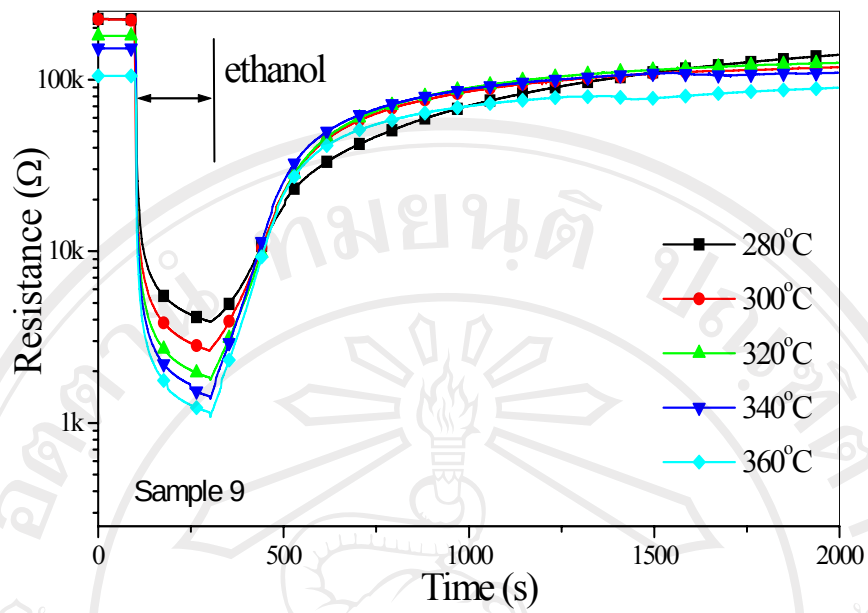
เปรียบเทียบผลการทดสอบการตรวจจับไอเอทานอลความเข้มข้น 1000 ppm ของเซนเซอร์ก๊าซที่เงื่อนไขที่ดีที่สุดคือ เจือด้วยทองคำ 5% โดยน้ำหนัก เผาที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้ผลดังรูป











รูปที่ ข 6 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ก๊าซเมื่อทำปฏิกิริยากับไอเอทานอล
ของเซนเซอร์ก๊าซตัวอย่างจำนวน 10 ตัวอย่าง

ตารางที่ ข 1 เปรียบเทียบค่าสภาพผิวของเซนเซอร์ก๊าซของเงื่อนไขที่ดีที่สุด จำนวน 10 ตัวอย่าง

Sample	Operating temperature(°C)	R _a	R _g	Sensitivity
1	280	162,031.31	2,143.11	76
	300	159,547.95	1,797.95	89
	320	130,749.67	1,331.11	98
	340	83,322.38	1,030.14	81
	360	47,895.66	870.25	55
2	280	1,245,164.57	8,909.21	140
	300	1,176,328.91	7,092.18	166
	320	963,279.41	6,525.71	148
	340	625,953.57	5,800.19	108
	360	395,737.02	6,525.71	61
3	280	7,377,389.57	37,542.49	196
	300	5,360,956.43	31,209.48	172
	320	3,931,028.42	23,332.36	168
	340	2,605,920.73	19,721.02	132
	360	1,407,032.61	17,244.76	82
4	280	159,826.19	2,378.69	67
	300	156,651.18	1,735.98	90
	320	129,121.44	1,304.64	99
	340	8,9232.70	1,027.48	87
	360	59,133.49	882.76	67
5	280	701,660.53	2,419.86	290
	300	414,980.60	1,981.77	209
	320	290,970.78	1,706.78	170
	340	160,871.28	1,455.6	110
	360	75,681.01	1,582.58	48

Sample	Operating temperature(°C)	R _a	R _g	Sensitivity
6	280	667,542.82	2,377.16	281
	300	480,609.78	2,130.8	226
	320	300,348.51	1,755.55	171
	340	164,227.17	1,555.15	106
	360	84,549.47	1,483.08	57
7	280	165,115.22	2,542.99	65
	300	147,446.91	1,769.41	83
	320	125,526.47	1,315.67	95
	340	85,417.19	1,030.14	83
	360	47,107.54	831.75	57
8	280	685,315.04	2,432.7	282
	300	513,740.52	2,094.37	245
	320	310,752.29	1,752.36	177
	340	171,574.45	1,506.96	114
	360	90,456.36	1,497.19	60
9	280	224,620.63	3,886.21	58
	300	223,514.38	2,638.88	85
	320	179,752.29	1,782.2	101
	340	152,200.01	1,385.64	110
	360	105,085.57	1,085.17	97
10	280	250,839.73	2,378.69	105
	300	239,657.78	1,735.98	138
	320	220,173.31	1,805.09	122
	340	172,435.21	1,543.34	112
	360	90,444.33	1,384.11	65

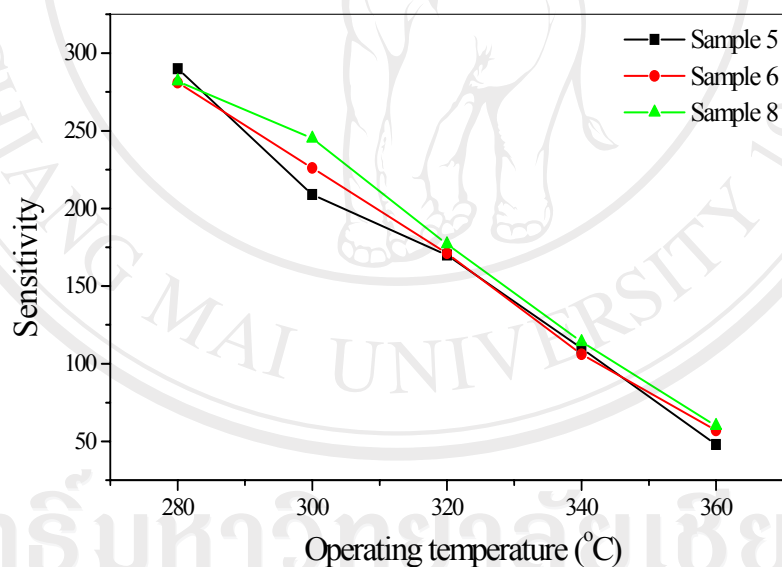
เมื่อพิจารณาจากตารางที่ ข1 ค่าสภาพไวในแต่ละหัววัดที่ทดสอบพบว่ามีความแตกต่างกันซึ่งแบ่งค่าสภาพไวออกได้เป็น 3 กลุ่มคือ

กลุ่มที่ 1 มีค่าสภาพไวอยู่ระหว่าง 50 - 120

กลุ่มที่ 2 มีค่าสภาพไวอยู่ระหว่าง 130 - 200

กลุ่มที่ 3 มีค่าสภาพไวอยู่ระหว่าง 200 ขึ้นไป

การที่ค่าสภาพไวที่ได้มีความแตกต่างกันนั้นขึ้นอยู่กับค่าความต้านทานเริ่มต้นที่ได้ ถ้าความต้านทานเริ่มต้นสูงก็จะมีผลทำให้ค่าสภาพไวสูงตามไปด้วย ดังนั้นค่าความต้านทานเริ่มต้นมีผลอย่างมากต่อค่าสภาพไว และเมื่อพิจารณาในแง่ของอุณหภูมิทดสอบที่มีผลต่อค่าสภาพไว พบว่าหัววัดกลุ่มที่ 3 ได้แก่ หัววัดที่ 5, 6 และ 8 พบว่าได้ค่าสภาพไวที่สูงและมีความใกล้เคียงกัน นอกจากนี้อุณหภูมิทดสอบที่ให้ค่าสภาพไวสูงที่สุดก่อนข้างต่ำคือ 280°C เหมือนกัน เมื่อนำมาเขียนกราฟเปรียบเทียบจะได้ดังรูปที่ ข7



รูปที่ ข7 เปรียบเทียบสภาพไวของหัววัดกลุ่มที่ 3

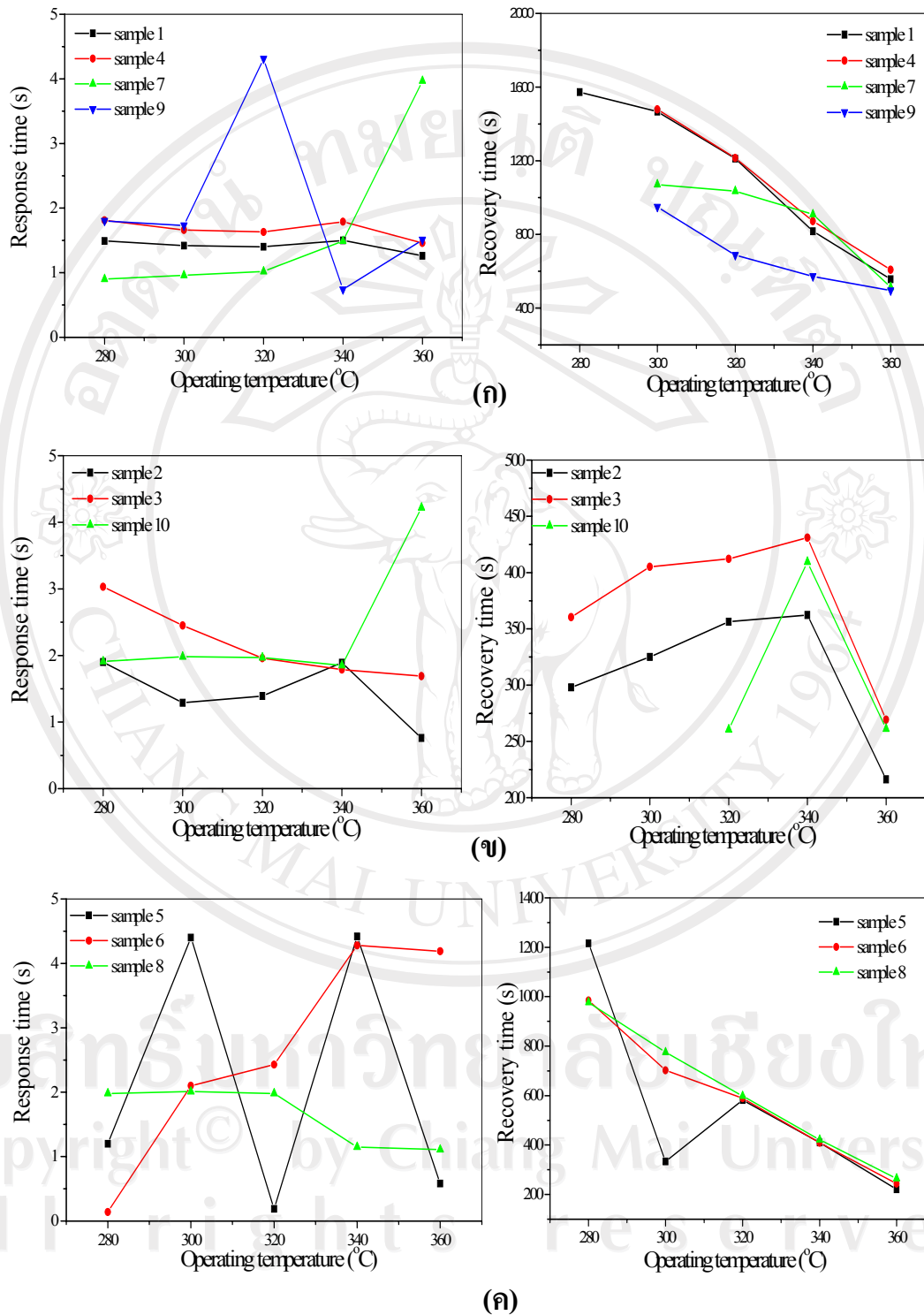
จากนั้นพิจารณาในแง่เวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวของแต่ละหัววัดจะได้ดังตารางที่ ข2

ตารางที่ ข2 เปรียบเทียบเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวของเซนเซอร์ก๊าซของเงื่อนไขที่ดีที่สุด จำนวน 10 ตัวอย่าง

Sample	Operating temperature(°C)	Response time (s)	Recovery time (s)
1(G1)	280	1.49	1,572.98
	300	1.42	1,466.73
	320	1.4	1,211.31
	340	1.5	816.8
	360	1.26	556.49
2 (G2)	280	1.9	297.93
	300	1.29	325.01
	320	1.39	356.28
	340	1.89	362.22
	360	0.76	216.26
3 (G2)	280	3.03	360.4
	300	2.45	405.15
	320	1.96	412.31
	340	1.79	431.13
	360	1.69	269.26
4 (G1)	280	1.81	หาค่าไม่ได้
	300	1.66	1,478.46
	320	1.63	1,215.55
	340	1.79	872.38
	360	1.46	608.06
5 (G3)	280	1.2	1,215.81
	300	4.4	333.69
	320	0.19	582.09
	340	4.42	409.97
	360	0.58	221.35

Sample	Operating temperature(°C)	Response time (s)	Recovery time (s)
6 (G3)	280	0.14	984.98
	300	2.1	702.12
	320	2.43	589.62
	340	4.28	409.16
	360	4.19	243.63
7 (G1)	280	0.9	หาค่าไม่ได้
	300	0.96	1,070.88
	320	1.02	1,035.08
	340	1.49	908.90
	360	3.97	513.14
8 (G3)	280	1.98	977.12
	300	2.01	774.73
	320	1.98	598.23
	340	1.15	421.04
	360	1.11	264.51
9 (G1)	280	1.8	หาค่าไม่ได้
	300	1.73	948.52
	320	4.31	687.26
	340	0.74	572.85
	360	1.51	495.43
10 (G2)	280	1.91	หาค่าไม่ได้
	300	1.98	หาค่าไม่ได้
	320	1.97	260.47
	340	1.85	409.41
	360	4.22	261.05

เมื่อนำค่าเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวมาเขียนกราฟโดยจำแนกตามกลุ่มจะได้ดังรูปที่ ข8



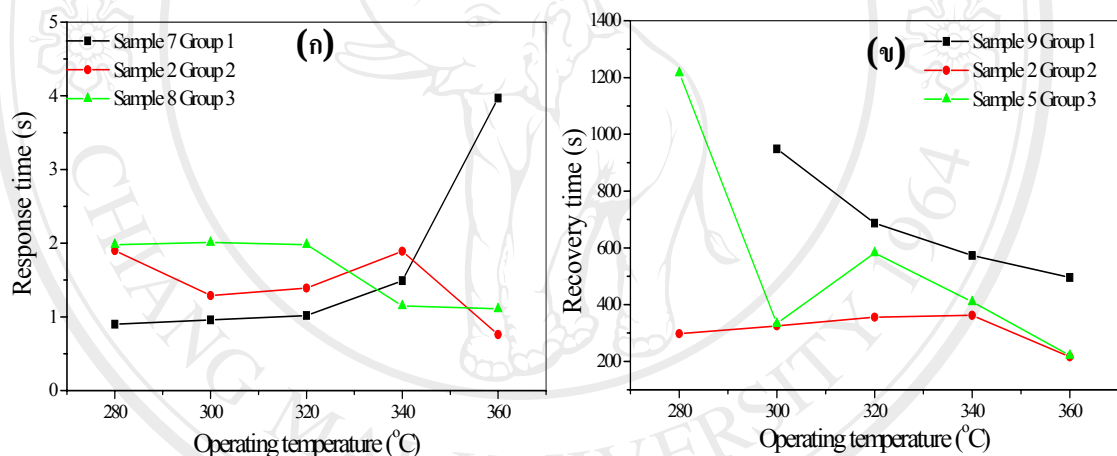
รูปที่ ข8 เปรียบเทียบเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของหัววัดในแต่ละกลุ่ม

(ก) หัววัดกลุ่มที่ 1

(ข) หัววัดกลุ่มที่ 2

(ค) หัววัดกลุ่มที่ 3

จากนั้นนำค่าเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวที่มีแนวโน้มที่น้อยที่สุดของหัววัดในแต่ละกลุ่มมาเขียนกราฟเพื่อเปรียบเทียบว่าหัววัดกลุ่มใดมีเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวน้อยที่สุด เพื่อทำการสรุปค่าสภาพไฟที่เหมาะสมที่สุดของเงื่อนไขการเจือทองคำ 5% โดยนำน้ำหนักเผาที่อุณหภูมิ 700 °C เวลาการเผา 24 ชั่วโมง จะได้ดังกราฟรูปที่ ข9 ซึ่งจะเห็นว่าเวลาการตอบสนองของหัววัดที่ 7 ของกลุ่มที่ 1 มีค่าน้อยที่สุดหรือมีการตอบสนองดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับเวลาตอบสนองของหัววัดกลุ่มอื่นๆ ถือว่ามีความใกล้เคียงกันมาก เนื่องจากเวลาการตอบสนองที่ได้อยู่ในหน่วยวินาที ซึ่งแตกต่างกันเพียง 1 วินาที ถือว่าไม่มีความแตกต่างกันมากนัก ส่วนเวลาการคืนตัวของหัววัดที่ 2 ของกลุ่มที่ 2 มีค่าน้อยที่สุดหรือมีการคืนตัวที่ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับหัววัดกลุ่มอื่นๆ จึงสามารถสรุปได้ว่าแนวโน้มของ เวลาการตอบสนอง และเวลาการคืนตัวของหัววัดที่ 2 กลุ่มที่ 2 น่าจะมีความเหมาะสมที่สุด



รูปที่ ข9 เปรียบเทียบเวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวของหัววัดที่ให้เวลาการตอบสนองและเวลาการคืนตัวน้อยที่สุดในแต่ละกลุ่ม

ภาคผนวก ค

การวิเคราะห์ค่าความไม่แน่นอน

จุดประสงค์ของการวัดไม่ว่าจะเป็นการทดลองทางวิศวกรรมหรือการวัดเพื่อทดสอบ คือ การแสดงคุณลักษณะหรือสมรรถนะเชิงตัวเลขของกระบวนการทางกายภาพ ความเข้าใจในข้อมูลที่ได้มาจากการวัดมีความสำคัญต่อโครงการทั้งหมดเพราะวิศวกรจะนำความเข้าใจนี้ไปประยุกต์ใช้เพื่อให้โครงการประสบความสำเร็จ

เราได้นิยามการวัดว่าเป็นกระบวนการเปรียบเทียบเพื่อกำหนดค่าของตัวแปรทางกายภาพ และความผิดพลาดคือ ผลต่างของค่าแท้จริงกับค่าที่วัดได้ของตัวแปร แต่การวัดค่าตัวแปรในกระบวนการต่าง ๆ นั้นเราไม่มีทางรู้ค่าที่แท้จริงของตัวแปร ดังนั้นเราจะใช้การประมาณความผิดพลาดที่เป็นไปได้ในการวัดเพื่อหาค่าความผิดพลาดที่แท้จริง ค่าประมาณนี้เรียกว่าความไม่แน่นอน (Uncertainty) ของค่าที่วัดได้

สิ่งที่สำคัญที่เราต้องจำไว้คือ ทุก ๆ การวัดไม่ว่าจะวัดโดยวิศวกรหรือนักวิทยาศาสตร์ จะต้องมีความผิดพลาดเกิดขึ้นและความผิดพลาดนี้จะอยู่ตลอดไป ไม่เคยมีและจะไม่มีกรณีที่มีคนวัดตัวแปรและได้รับค่าที่แท้จริงของตัวแปรนั้น

ความไม่แน่นอนนิยามว่าเป็นช่วงที่ใกล้เคียงกับค่าของตัวแปรที่ถูกวัดซึ่งเราคาดว่าค่าที่แท้จริงของตัวแปรนั้นจะอยู่ช่วงนี้

การวิเคราะห์ความไม่แน่นอนเป็นเครื่องมือออกแบบที่มีประสิทธิภาพที่ถูกใช้ในการประเมินวิธีการ และระบบการวัดที่แตกต่างกัน สำหรับการรายงานข้อมูลการวัดการวิเคราะห์ความไม่แน่นอนเป็นเครื่องมือสำคัญที่ใช้ระหว่างการพัฒนาแผนการทดสอบ ในกระบวนการวัดใด ๆ ความไม่แน่นอนของการวัดแบ่งออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกคือความไม่แน่นอนแบบสุ่มและส่วนที่สองคือความไม่แน่นอนระบบ

ความผิดพลาดแบบสุ่มและความไม่แน่นอนแบบสุ่ม

เมื่อใดก็ตามที่ทำการวัด แหล่งกำเนิดของความผิดพลาดจะถูกวมเข้าไปเป็นส่วนประกอบของผลลัพธ์ที่เป็นตัวไม่ทราบค่า ถ้าการวัดทำซ้ำภายใต้เงื่อนไขการทำงานที่คงที่ ผลลัพธ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงหรือการเบี่ยงเบนในรูปแบบที่ไม่แน่นอน นั้นหมายความว่าส่วนประกอบของความผิดพลาดที่ถูกวมเข้าไปในการวัดครั้งที่ 2 จะไม่มีความสัมพันธ์กับ

ส่วนประกอบของความผิดพลาดครั้งแรก ความผิดพลาดที่เกิดขึ้นในลักษณะนี้เรียกว่าความผิดพลาดแบบสุ่ม

สำหรับการวัดที่กระทำต่อเนื่อง ในการวัดแต่ละครั้งมีความผิดพลาดแบบสุ่มเป็นส่วนประกอบที่รวมเข้าไปในผลการวัดแต่ไม่มีส่วนประกอบใดที่มีความสัมพันธ์กันที่สามารถนำไปทำนายผลการวัดครั้งต่อ ๆ ไปได้โดยการใช้ความรู้เกี่ยวกับความผิดพลาดในการวัดครั้งก่อน ๆ

ความผิดพลาดนิยามว่าเป็นความแตกต่างระหว่างค่าที่แท้จริงของพารามิเตอร์ที่ถูกวัดและค่าที่วัดได้ ในเมื่อเราไม่เคยรู้ค่าที่แท้จริง เราจึงไม่เคยรู้ความผิดพลาด ถ้าเรารู้ความผิดพลาดเราจะสามารถแก้ไขข้อผิดพลาดได้ถูกต้องได้ นั่นคือเหตุผลหลักที่ต้องปรับเทียบเครื่องมือวัด การอ่านปริมาณในกระบวนการ ความผิดพลาดเป็นตัวไม่ทราบค่า และไม่สามารถทราบค่าได้

ค่าคงตัวปรับเทียบสามารถแสดงเป็น $+5.6^{\circ}\text{C}$ 2.5Pa 40kg/h หรือค่าอื่น ๆ ในลักษณะนี้ภายหลังการปรับเทียบ สิ่งที่ต้องการต่อไปคือการประมาณความถูกต้องหรือความไม่แน่นอนของการอ้างอิงความผิดพลาด ความผิดพลาดในค่าคงตัวปรับเทียบเป็นตัวไม่ทราบค่า แต่ความไม่แน่นอนเป็นการประมาณขีดจำกัดหรือขอบเขตของความผิดพลาดด้วยระดับความเชื่อมั่นค่าหนึ่ง

ดังนั้นความไม่แน่นอนคือการประมาณขอบเขตของความผิดพลาดซึ่งเราคาดว่าความผิดพลาดจะอยู่ในช่วงนั้น ภายใต้ชุดของเงื่อนไขที่กำหนดให้ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของกระบวนการวัด ความไม่แน่นอนไม่ใช่ความผิดพลาดเท่านั้น ความไม่แน่นอนอาจเขียนเป็น $\pm 2^{\circ}\text{C}$ $\pm 1.5\text{Pa}$ $\pm 2\text{kg/h}$ หรือค่าอื่น ๆ ในลักษณะเดียวกัน การเขียนผลการวัดอุณหภูมิเป็น $T \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ไม่ได้มีการแก้ไขค่าอุณหภูมิ T ให้ถูกต้องเป็นแต่การประมาณขอบเขตของอุณหภูมิรอบ ๆ ค่า T เท่านั้น ซึ่งคาดว่าค่าที่แท้จริงของ T จะอยู่ภายในช่วงนี้ด้วยความเชื่อมั่นระดับหนึ่ง

ความผิดพลาดแบบสุ่มสามารถหาได้จากการแจกแจงของความผิดพลาด ซึ่งมีลักษณะการแจกแจงแบบเกาส์หรือการแจกแจงปกติ นั่นคือส่วนประกอบความผิดพลาดแบบสุ่มมีต้นกำเนิดมาจากการแจกแจงซึ่งอธิบายด้วยสมการ

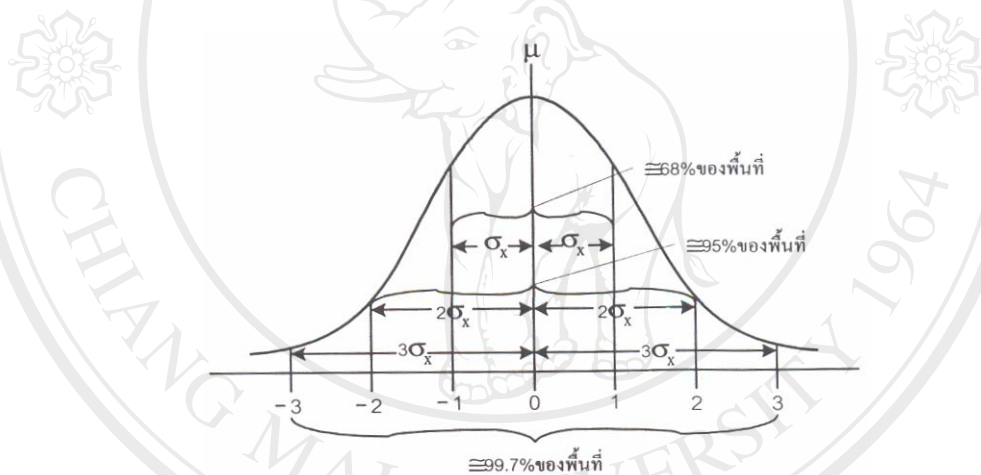
$$F(z) = \frac{1}{\sqrt{20}} e^{-\left(\frac{z^2}{2}\right)} \quad \text{.....(ก.1)}$$

$$z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad \text{.....(ก.2)}$$

$$\sigma = \lim it \left[\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \mu)^2}{N} \right]^{1/2} \quad \text{.....(ก.3)}$$

เมื่อ	μ =	ค่าเฉลี่ยของประชากร
	x =	ค่าของประชากรแต่ละตัว
	σ =	ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของประชากร
	$F(z)$ =	ความถี่สะสมที่ค่า z
	e =	ค่าของลอการิทึมธรรมชาติ
	z =	ค่ามาตรฐาน
	N =	จำนวนประชากร

เทอม σ อธิบายการกระเจิงของค่า x ของประชากรรอบค่าเฉลี่ย μ และบ่อยครั้งเรียกว่า σ_x ผลของ μ และ σ (หรือ σ_x) แสดงดังรูปที่ 2.23



รูปที่ ค.1 แสดงการกระจายแบบปกติ

จากรูปที่ ค.1 แสดงให้เห็นว่าพื้นที่ใต้โค้งที่อยู่ภายในช่วง $\mu \pm \sigma_x$ คิดเป็น 68% ของพื้นที่ทั้งหมด ช่วง $\mu \pm 2\sigma_x$ คิดเป็น 95% ของพื้นที่ทั้งหมด และ $\mu \pm 3\sigma_x$ คิดเป็น 99.7% ของพื้นที่ทั้งหมด พื้นที่ใต้โค้งจะเท่ากับเศษส่วนของประชากรที่มีค่าอยู่ระหว่างขอบเขตซึ่งกำหนดโดยพื้นที่

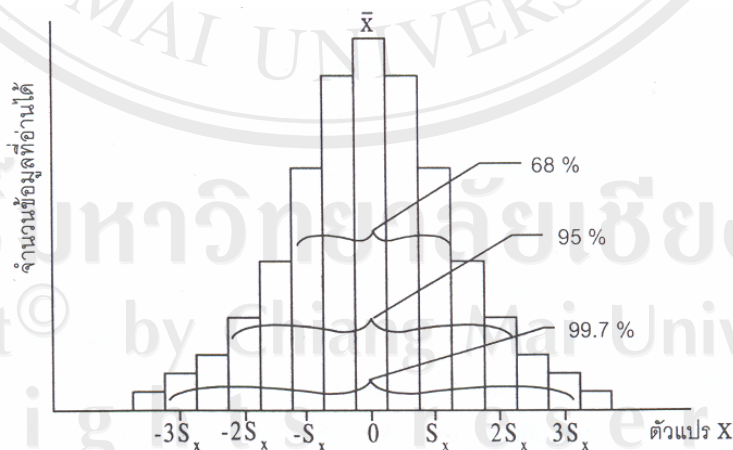
ในการทดลองนั้นเราไม่สามารถเก็บข้อมูลได้ทั้งหมด แต่เก็บเอาเฉพาะกลุ่มตัวอย่างจำนวน n ข้อมูลเท่านั้น ซึ่งนำไปใช้หาส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานโดยสมมติฐานว่าข้อมูลจากกลุ่มตัวอย่างมีการแจกแจงแบบปกติ และส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่างหาได้จากสมการ

$$S_x = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad \dots\dots\dots(\text{ค.4})$$

เมื่อ S_x = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของกลุ่มตัวอย่าง
 x_i = ค่าของตัวอย่างตัวที่ i
 $\bar{x}$ = ค่าเฉลี่ยของกลุ่มตัวอย่าง
 n = จำนวนตัวอย่าง

ในที่นี้สังเกตว่า การวิเคราะห์ความไม่แน่นอนใช้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานและค่าเฉลี่ยของข้อมูลของกลุ่มตัวอย่าง

สมการที่ ค.3 อธิบายการกระจายเชิงของชุดข้อมูลจำนวนมาก ($n \rightarrow \infty$) รอบค่าเฉลี่ยที่แท้จริงของประชากร สมการที่ ค.4 อธิบายการกระจายเชิงของข้อมูลของกลุ่มตัวอย่างรอบค่าเฉลี่ย $\bar{X}$ โดยทั่วไปแล้วการวิเคราะห์ความไม่แน่นอนจะใช้สมการที่ ค.4 เนื่องจากข้อมูลของประชากรไม่ค่อยมีให้ ผลของ $\bar{X}$, S_x และ n แสดงดังรูปที่ ค.2 ซึ่งเป็นฮิสโตแกรมของตัวอย่างข้อมูลขนาดใหญ่ (มากกว่า 30 ตัวอย่าง) ในการเขียนฮิสโตแกรม ความสูงของกราฟแต่ละแท่งจะแทนจำนวนของจุดข้อมูลที่ได้ในแต่ละช่วง ซึ่งแทนด้วยความกว้างของแท่งกราฟตามแนวแกนในที่นี้ช่วง $\bar{X} \pm S_x$ จะมีพื้นที่ประมาณ 68% ของตัวอย่างข้อมูล ซึ่งคล้ายกับของประชากรแต่ใช้ $\bar{X}$ และ S_x แทน μ และ σ_x (ในที่นี้หมายถึงช่วงของความเชื่อมั่น 68% ด้วย) ในทำนองเดียวกันช่วง $\bar{X} \pm 2S_x$ มีข้อมูล 95% และช่วง $\bar{X} \pm 3S_x$ มีข้อมูล 99.7% เมื่อข้อมูลของกลุ่มตัวอย่างน้อยกว่า 31 ตัว ตัวประกอบ $1S_x$, $2S_x$, $3S_x$ จะเปลี่ยนไปเมื่อค่าสถิติ t หรือ Student's t ค่าสถิติ t ใช้ประมาณช่วงความเชื่อมั่นของค่าเฉลี่ยเมื่อมีข้อมูลจำนวนน้อย



รูปที่ ค.2 แสดงฮิสโตแกรมแบบแจกแจงปกติ

เมื่อมีข้อมูลน้อยกว่า 31 ข้อมูล $1S_x, 2S_x, 3S_x$ จะเป็นตัวพหุคูณที่ไม่ถูกต้องที่จะให้ความเชื่อมั่นประมาณ 68, 95 และ 99.7 เปอร์เซนต์ตามลำดับ เพื่อให้การความไม่แน่นอนได้ถูกต้องจะต้องใช้ค่า $t_{c,v}S_x$ เมื่อค่าสถิติ $t_{c,v}$ หาได้จากการเปิดตาราง C3 และ S_x หาได้จากสมการ

$$S_x = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \quad \text{.....(ค.5)}$$

ดังนั้นความไม่แน่นอนแบบสุ่มหาได้จากสมการ

$$u_r = t_{c,v} S_x \quad \text{.....(ค.6)}$$

หรือ

$$u_r = t_{c,v} S_x \quad \text{.....(ค.7)}$$

เมื่อ u_r คือ ความไม่แน่นอนแบบสุ่ม

โดยทั่วไปการหาความไม่แน่นอนแบบสุ่มของข้อมูลไม่ว่าข้อมูลจะมีจำนวนมากกว่า 31 หรือน้อยกว่า 31 ก็ตามจะใช้สมการที่ ค.7 ในกรณีที่เราราค่าความผิดพลาดแบบสุ่มอันเนื่องจากสาเหตุต่าง ๆ กันเราสามารถหาความไม่แน่นอนแบบสุ่มจากสมการ

$$u_r = \sqrt{e_1^2 + e_2^2 + \dots + e_n^2} \quad \text{.....(ค.8)}$$

เมื่อ $e_1, e_2, \dots, e_n$ คือความผิดพลาดแบบสุ่ม

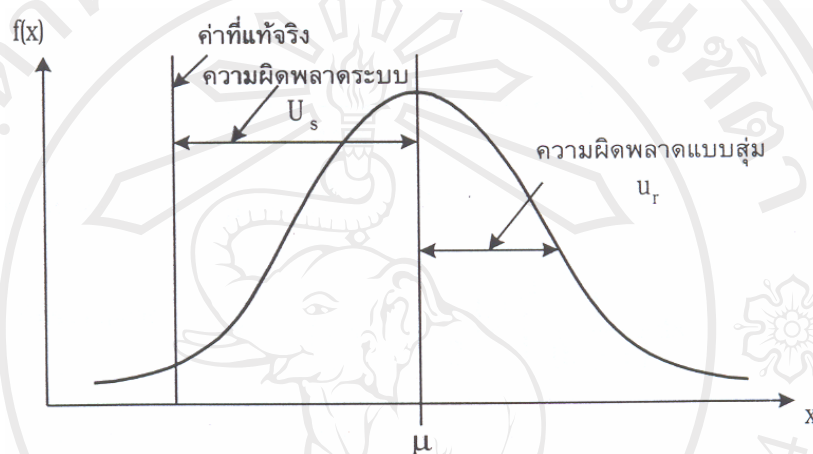
ความผิดพลาดระบบและความไม่แน่นอนระบบ

- ความผิดพลาดระบบ

ความผิดพลาดซึ่งเกิดขึ้นโดยมีความสม่ำเสมอและประมาณคงเดิม ในการวัดค่าของปริมาณเดียวกันซ้ำ ๆ กัน ซึ่งอาจเกิดจากสิ่งแวดล้อม เช่น อุณหภูมิ ความชื้น ความสั่นสะเทือน ความดัน สัญญาณรบกวนที่ปนมากันแรงดันไฟฟ้า เป็นต้น และส่งผลต่อการทำงานของเครื่องมือวัด หรือจากตัวเครื่องมือวัดเอง เช่น ความฝืดของกลไกการทำงานของเครื่องมือวัดที่มีกลไกเป็นส่วนประกอบประสิทธิภาพการทำงานของอุปกรณ์สารกึ่งตัวนำลดลงเนื่องจากการใช้งาน หรือคุณสมบัติประจำตัวเป็นต้น ความผิดพลาดในลักษณะดังกล่าวเราเรียกว่าความผิดพลาดระบบ

ความผิดพลาดเหล่านี้ถึงแม้จะทราบแหล่งที่ก่อให้เกิดอยู่บ้าง แต่การหาปริมาณความผิดพลาดแน่นอน จากแต่ละแหล่งเป็นเรื่องที่ยากมาก ถึงแม้ผลรวมความผิดพลาดทั้งหมดมีความเป็นไปได้ที่มีค่าสม่ำเสมอ แต่ความผิดพลาดจากแต่ละแหล่งจะไม่ส่งผลความผิดพลาดอย่างสม่ำเสมอ

ความผิดพลาดระบบเป็นค่าคงตัวสำหรับช่วงของการทดลอง และมีผลต่อทุก ๆ การวัดของตัวแปรด้วยปริมาณที่เท่ากัน เราไม่สามารถสังเกตความผิดพลาดระบบในข้อมูลการวัดได้ แต่สำหรับระบบการวัดที่ได้มีการตั้งเป้าไว้แล้ว ผู้วัดจะสังเกตเห็นความผิดพลาดระบบ จำไว้ว่าผู้ทำการทดลองจะไม่เห็นเป้าหมายของการทดลองแต่สมมติว่าเป้าหมายที่ต้องการคือ ค่าเฉลี่ยของการวัด



รูปที่ ๓.3 แสดงการวัดที่มีค่าเฉลี่ยอยู่ห่างจากค่าที่แท้จริง

- ความไม่แน่นอนระบบ

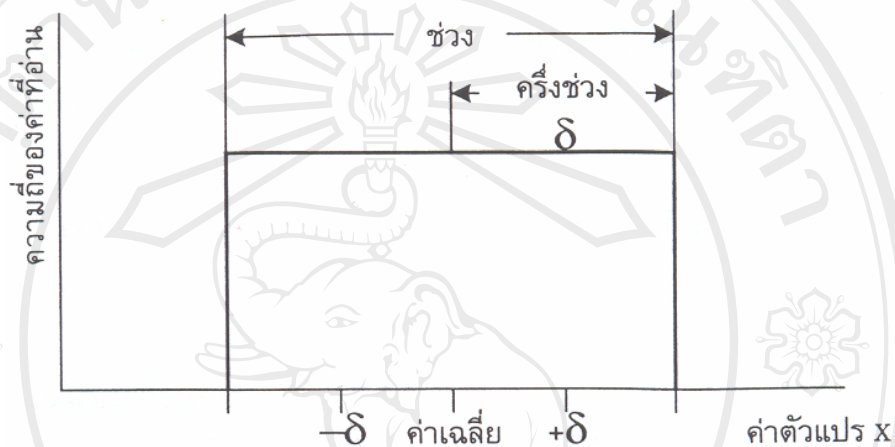
นอกจากค่าความไม่แน่นอนแบบสุ่ม ยังมีค่าแก๊เนื่องจากผลการวัดที่ปรากฏในรายงานผลการสอบเทียบที่สอบย้อนไปยังมาตรฐานแห่งชาติ หรือมาตรฐานระหว่างประเทศ ค่าแก๊เหล่านี้ขึ้นอยู่กับกระบวนการวัด และการสะสมค่าที่อ้างถึงความไม่แน่นอนระบบ

ความไม่แน่นอนระบบ คือ ความแน่นอนที่ยังคงที่ระหว่างการวัดที่เหมือนกันชุดหนึ่งที่ไม่สามารถลดลงโดยการวัดซ้ำแล้วเฉลี่ยผลการวัดหรือเปลี่ยนแปลงในทางที่ทำนายได้เมื่อเงื่อนไขเปลี่ยนไป เช่น

1. ค่าความไม่แน่นอนในผลการสอบเทียบของมาตรฐานอ้างอิงหรือเครื่องมือที่ใช้
2. ค่าความไม่แน่นอนเนื่องจากการเปลี่ยนสภาพไปตามเวลาของมาตรฐานอ้างอิงหรือเครื่องมือที่ใช้
3. ค่าความไม่แน่นอนเนื่องจากการแทรกค่าประมาณระหว่างจุดที่ได้รับการสอบเทียบของมาตรฐานอ้างอิงหรือเครื่องมือที่ใช้
4. ค่าความไม่แน่นอนเนื่องจากความถี่ในช่วงใช้สอบเทียบแตกต่างจากความถี่ที่ได้รับในการสอบเทียบของมาตรฐานอ้างอิงหรือเครื่องมือที่ใช้

5. ค่าความไม่แน่นอนเนื่องจากความแตกต่างของเงื่อนไขที่มีอิทธิพลในช่วงที่ใช้สอบเทียบกับในช่วงที่ได้รับการสอบเทียบมาตรฐานอ้างอิง

โดยทั่ว ๆ ไปความไม่แน่นอนของระบบจะมีลักษณะการแจกแจงเป็นสี่เหลี่ยมมุมฉาก (Rectangular probability distribution) ดังรูป



รูปที่ ค.4 แสดงการแจกแจงความน่าจะเป็นแบบสี่เหลี่ยมมุมฉาก

ค่าที่แท้จริงจะอยู่ภายในครึ่งช่วง (δ) ทั้งสองข้างของค่ากลาง คือ อยู่ระหว่าง $\bar{X} - \delta$ ถึง $\bar{X} + \delta$ สมการการแจกแจงแบบสี่เหลี่ยมมุมฉากอยู่ในรูป

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \quad \text{เมื่อ } a < x < b$$

ในกรณีค่าเฉลี่ยอยู่ที่กึ่งกลาง

$$\mu = \frac{a+b}{2}$$

ความแปรปรวนหาได้จากสมการ

$$\sigma^2 = \int_a^b \left(x - \frac{(a+b)}{2} \right)^2 \frac{1}{b-a} dx$$

$$\sigma^2 = \frac{(b-a)^2}{12}$$

ถ้าครึ่งช่วงคือ $-\delta$ ถึง $+\delta$ การประมาณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูลหาได้จากสมการ

$$\sigma = \frac{\delta}{\sqrt{3}} \quad \dots\dots\dots(\text{ก.9})$$

เมื่อ δ = ค่าที่แท้จริงภายในครึ่งช่วง

σ = ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของข้อมูล

ดังนั้นค่า σ จะเป็นอิสระต่อจำนวนครั้งของการวัด ตรงข้ามกับความไม่แน่นอนแบบสุ่ม ความไม่แน่นอนระบบจะประมาณด้วยค่า σ คูณกับค่า k (k คือ ค่าที่ได้จากการแจกแจงปกติเมื่อ n เข้าสู่อนันต์ ซึ่งหาได้จากตาราง)

บางครั้งการกระจายของความไม่แน่นอนระบบจะไม่เป็นไปตามการแจกแจงแบบสี่เหลี่ยมมุมฉาก กรณีเช่นนี้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานจะหาค่าโดยการแยกจากกรณีที่เป็นสี่เหลี่ยมมุมฉาก

ถ้า $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ คือ ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานของความไม่แน่นอนระบบ ซึ่งอยู่ในหลายรูปแบบของการแจกแจง ความน่าจะเป็น ค่าความไม่แน่นอนระบบจะหาได้จากสมการ

$$u_s = k\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \Lambda + \sigma_n^2} \quad \text{.....(ค.10)}$$

ในกรณีที่แน่นอนคือ ค่า u_s จะมากกว่าผลรวมเลขคณิตของค่าครึ่งช่วงของแต่ละค่า ถ้ามีค่าครึ่งช่วงใดที่มีลักษณะเด่น คือ มีค่ามากที่สุด ในจำนวนทั้งหมด จะต้องเอาค่านั้นออกมารวมกับค่า u_s จะได้เป็น

$$u_s = \delta_d + u'_s \quad \text{.....(ค.11)}$$

โดย δ_d เป็นค่าครึ่งช่วงที่มีลักษณะเด่นหรือมากกว่าค่าครึ่งช่วงตัวอื่นมากและ u'_s คือค่า u_s ที่ไม่รวมค่าครึ่งช่วง δ_d

ความไม่แน่นอนทั้งหมด

เมื่อทำการประมาณค่าความไม่แน่นอนแบบสุ่มและความไม่แน่นอนระบบแล้ว สิ่งที่ต้องพิจารณาต่อไป คือ u_r และ u_s จะนำมารวมกันอย่างไร เพื่อให้ได้ความไม่แน่นอนทั้งหมดในการวัด ตัวแปร การหาความไม่แน่นอนตามมาตรฐานมี 2 แบบ คือ

แบบที่ 1 เป็นการหาความไม่แน่นอนทั้งหมดแบบรวมกันโดยตรง (U_{ADD})

ความไม่แน่นอนทั้งหมดแบบรวมกันโดยตรงหาได้จากสมการ

$$U_{ADD} = u_r + u_s \quad \text{.....(ค.12)}$$

เมื่อ U_{ADD} คือ ความไม่แน่นอนทั้งหมดแบบบวก

ตามมาตรฐานถ้า u_r และ u_s ถูกประมาณด้วยระดับความเชื่อมั่น 95% แล้ว U_{ADD} จะให้ค่าประมาณครอบคลุม 99% เมื่อไม่สามารถตัดความสัมพันธ์ระหว่าง u_r และ u_s ที่ได้ U_{ADD} นี้อาจเรียกว่า U_{99} ก็ได้ นอกจากนี้ U_{ADD} จะให้ค่าประมาณครอบคลุม 95% เมื่อตัดความสัมพันธ์ระหว่าง u_r และ u_s ที่ได้ การรายงานผลขั้นสุดท้ายของการวัดจะอยู่ในรูป

$$(\bar{x} - U_{ADD}) \leq \mu \leq (\bar{x} + U_{ADD})$$

หรือ

$$\bar{x} \pm U_{ADD}$$

ถ้าการประมาณครอบคลุม 99% การรายงานผลการวัดจะเป็น

$$(\bar{x} - U_{99}) \leq \mu \leq (\bar{x} + U_{99})$$

หรือ

$$\bar{x} \pm U_{99}$$

แบบที่ 2 เป็นการหาความไม่แน่นอนทั้งหมดแบบรากที่สองของผลรวมกำลังสอง, RSS (Root - Sum - Square)

การหาความไม่แน่นอนทั้งหมดแบบ RSS นิยามโดยสมการ

$$U_{RSS} = \sqrt{u_r^2 + u_s^2} \quad \dots\dots\dots(ก.13)$$

การรายงานผลขั้นสุดท้ายของการวัดจะอยู่ในรูป

$$(\bar{x} - U_{RSS}) \leq \mu \leq (\bar{x} + U_{RSS})$$

หรือ

$$\bar{x} \pm U_{RSS}$$

โดยที่ระดับความเชื่อมั่นของ u_r และ u_s อยู่ในระดับ P% เท่ากัน

กระบวนการสำหรับการหาค่าความไม่แน่นอนทั้งหมดที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

1. ระบุและรวบรวมส่วนที่เกิดจากความไม่แน่นอนระบบ
2. กำหนดความน่าจะเป็นในการกระจายค่าเหล่านั้นและคำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานสำหรับการกระจายแต่ละแบบ
3. คำนวณค่า u_s ด้วยค่า k จากตารางค่าสถิติ
4. ในส่วนความไม่แน่นอนแบบสุ่ม ทำการวัดพารามิเตอร์ที่ไม่ทราบค่าหลาย ๆ ครั้ง (4-10 ครั้ง) และคำนวณหาค่าเฉลี่ย
5. คำนวณส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน และหาค่า $S_{\bar{x}}$

6. คำนวน u_r โดยทำการเปิดค่า $t_{c,v}$ จากตาราง
7. คำนวนหาค่าความไม่แน่นอนทั้งหมด
8. ผลลัพธ์สุดท้ายจะอยู่ในรูปของ $\bar{x} \pm U$ ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

ในการหาความไม่แน่นอนในการวัดค่าขนาดและความยาวครั้งนี้ได้ทำการวัดโดยใช้โปรแกรม Image J ซึ่งผู้วัดคิดว่าค่าความไม่แน่นอนที่เกิดขึ้นนั้นมีเฉพาะค่าความไม่แน่นอนแบบสุ่มเท่านั้น ดังนั้นค่าของผลลัพธ์สุดท้ายจะอยู่ในรูปของ

$$\bar{x} \pm u_r \dots\dots\dots(\text{ก.14})$$

ภาคผนวก ง

ผลงานทางวิชาการ

1. นำเสนอผลงานในรูปแบบบรรยายในการประชุมระดับนานาชาติ “Proceedings of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems” ระหว่างวันที่ 16 – 19 มกราคม 2550 กรุงเทพมหานคร ประเทศไทย โดยมีรายละเอียดดังนี้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

Ethanol Sensor Based on Au-doped ZnO Nanostructures

Auttasit Tubtimtae¹, Supab Choopun^{1,*}, Atcharawon Gardchareon¹, Pongsri Mangkorntong¹ and Nikorn Mangkorntong¹

¹Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Abstract— Ethanol sensing characteristics of ethanol sensor based on Au-doped ZnO nanostructures were studied. Au-doped ZnO nanostructures with 5% gold by weight were prepared by thermal oxidation technique. The sintering time was varied for 6 hours and 24 hours. The wire-like or belt-like nanostructures with the sharp ends outward from microparticles were observed. The diameter and length of ZnO nanostructures are in the range of 250-750 nm and 1.7-7.0 μm , respectively, with the average diameter of 500 nm. EDS spectrum shows Au signal confirming incorporation of Au into ZnO nanostructures. For 24 hours sintering time, the diameter and length of ZnO nanostructures are 170-500 nm and 2.0-7.0 μm , respectively, with the average diameter of 330 nm. The average diameter for 24 hours sintering time is smaller than that of 6 hours sintering time. The response and recovery characteristics of Au-doped ZnO nanostructures upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures suggest that the sensitivity depend on operating temperatures. It is found that the highest sensitivity is 88 at 280 °C for 6 hours sintering time and about 170 at 300-320 °C for 24 hours sintering time. The longer sintering times the higher the sensitivity. The enhancement of sensitivity for longer sintering time may be explained in terms of the smaller size of nanostructures due to the increase of effective surface for absorption of ethanol on the surface.

Keywords- ZnO, zinc oxide, nanostructures, ethanol sensor

I. INTRODUCTION

ZnO possesses various interesting properties including wide band gap semiconducting, piezoelectric, chemical, and optical properties. Also, ZnO is one of the promising semiconducting metal oxides for gas sensor applications. It has a wurtzite hexagonal structure with a band gap of 3.3 eV and a large exciton binding energy of 60 meV. Recently, nanostructures of ZnO have caught great attention due to ease of preparation which could be prepared in variety shapes such as nanowires, nanobelts, nanorods, nanosheets, nanoneedles by using various techniques [1-2]. Thermal oxidation is one of the techniques that are commonly used to prepare ZnO nanostructures [3-5] because it is a simple and cheap technique. The main principle of this technique is based on oxidation reaction at high temperature by the following reaction



In addition, ZnO nanostructures have got great interest due to a very large surface-to-volume ratio. Since the gas sensing properties strongly depend on a surface of the materials, the gas sensors based on ZnO nanostructures would be expected to exhibit better gas sensing performance including high sensitivity, fast response time. Moreover, for gas sensor

applications, metal doping is a typical method used to improve sensing properties. The metals such as Au, Pt, and Pd act as catalyst to modify surface reactions of semiconducting metal oxides toward sensing gases. Several works have been reported on the enhancement of sensitivity and stability of sensors that were doped with metal catalyst [6-7]. For example, Wang and coworkers [6] have been studied Pd-doped ZnO nanotetrapods as an ammonia sensor and found that the sensitivity, response time and stability of Pd-doped ZnO sensor has been improved.

In this work, we present the ethanol sensing characteristics of ethanol sensor based on Au-doped ZnO nanostructures prepared by thermal oxidation technique. Also, the effect of sintering time on ethanol sensing characteristics has also been investigated.

II. EXPERIMENTAL

Gold-doped zinc oxide nanostructures were prepared by thermal oxidation technique. Mixture of zinc powder and gold powder of 5% by weight were screened as a thick film onto alumina substrate and sintered at 700 °C under oxygen atmosphere with flow rate of 500 ml/min. The sintering time was varied for 6 hours and 24 hours.

The ZnO nanostructures were characterized using the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) for morphology and energy dispersive spectroscopy (EDS) for chemical composition. These ZnO nanostructures were used to fabricate ethanol sensors by contacting silver interdigital electrodes on the top of surface and putting nickel-chromium coil heater underneath the alumina substrate. The ethanol sensing properties were studied by measuring resistance change in air and in ethanol ambient with ethanol concentration of 1000 ppm and at operating temperature of 220-360 °C. The operating temperature was measured via thermocouple placed near the gas sensor. The operating temperature, response and recovery characteristics were monitored and recorded by interfaced personal computer.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Characterization of Au-doped ZnO Nanostructures

Fig. 1 (a) and (b) show FE-SEM images of Au-doped ZnO nanostructures on alumina substrate sintered for 6 hours with magnification of 3,000 and 5,000, respectively. The wire-like or belt-like nanostructures with the sharp ends are observed outward from microparticles. The diameter and length of ZnO nanostructures are in the range of 250-750 nm and 1.7-7.0 μm , respectively, with the average diameter of 500 nm. It is worth

This project was funded by the Commission of Higher Education (CHE) and Thailand Research Fund (TRF) and Nanoscience and Nanotechnology Center, Faculty of Science, Chiang Mai University.

*Contact author: for fabrication aspects of this project please contact supab@science.cmu.ac.th.

to note that diameter is usually measured at the middle of nanostructures. Typically, the diameter at the tip of nanostructures is in the order of 10 nm. The energy dispersive spectroscopy spectrum obtained by focusing electron beam in a middle of a nanostructure is shown in Fig. 2. The peaks in the spectrum agree to Zn, Au, and O signals. Especially, the Au signal at around 2.1 keV which corresponds to M_{α} energy level is clearly observed. The Au signal in EDS spectrum confirms that Au is incorporated into ZnO nanostructures. The reason and mechanism for Au incorporation into ZnO by using thermal oxidation technique is under intense investigation.

B. Ethanol sensing properties

Fig. 3 shows response and recovery characteristics of Au-doped ZnO nanostructures sintered for 6 hours upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures. The decrease of resistance in ethanol atmosphere is clearly observed and it depends on the operating temperature. The sensitivity which is defined as the ratio of the electrical resistance of sensor in air (R_a) and in ethanol-air mixed gas (R_g) can be deduced from response and recovery curves.

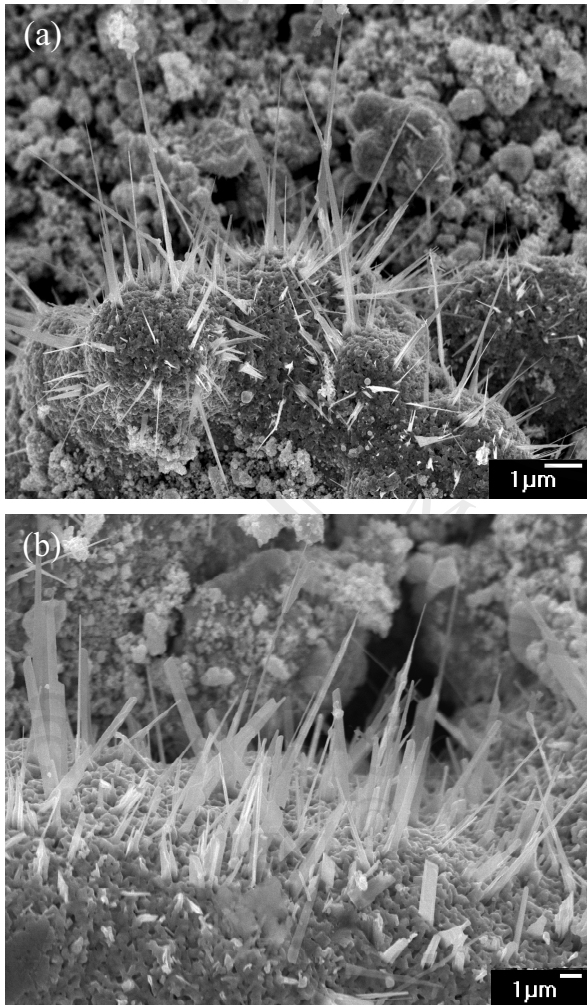


Figure 1. FE-SEM images of Au-doped ZnO nanostructures on alumina substrate with magnification of (a) 3,000, and (b) 5,000.

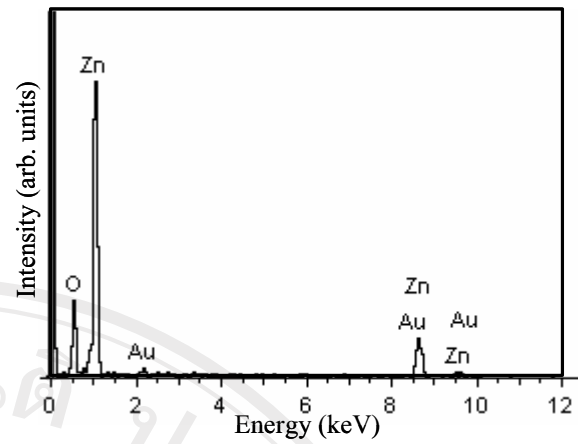


Figure 2. EDS spectrum of Au-doped ZnO nanostructures sintered for 6 hours.

The sensitivity as a function of operating temperatures is summarized in Table I. Besides, the response time is in the order of seconds and the recovery time is in the order of hundreds of second.

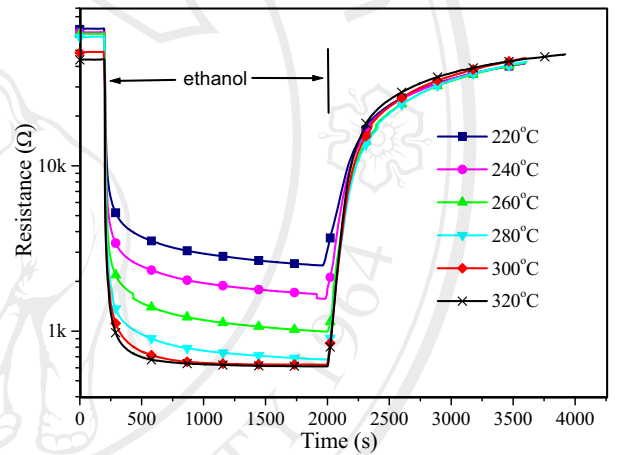


Figure 3. Response and recovery characteristics of Au-doped ZnO nanostructures sintered for 6 hours upon exposure to ethanol concentration of 1000ppm at different operating temperatures.

C. Effect of sintering time on morphology and ethanol sensing properties

The thick film of Au-doped ZnO was also sintered for 24 hours. The morphology of Au-doped ZnO nanostructures for sintering time of 24 hours is shown in Fig. 4. The morphology for sintering time of 24 hours is similar to that of sintering time of 6 hours that exhibits the wire-like or belt-like nanostructures outward from microparticles. The diameter and length for 24 hours sintering time of ZnO nanostructures are 170–500 nm and 2.0–7.0 μm , respectively, with the average diameter of 330 nm. It can be seen that the average diameter for 24 hours sintering time is smaller than that of 6 hours sintering time.

The response and recovery characteristics of Au-doped ZnO nanostructures sintered for 24 hours upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures are shown in Fig. 5. The similar response and

recovery curves are obtained. However, it turns out that the obtained sensitivity is higher than that of 6 hours sintering time as seen in Table I. Also, plot of sensitivity as a function of operating temperature is shown in Fig. 6. It is found that the highest sensitivity is 88 at 280 °C for 6 hours sintering time and about 170 at 300-320 °C for 24 hours sintering time. For comparison, the sensitivity of ZnO nanowires with MEMS sensor was reported to be 47 with 300 ppm ethanol at operating temperature of 300 °C [8] and the sensitivity of ZnO nanobelts gas sensor was reported to be 23 with 1000 ppm at 220 °C [9-10].

The optimum operating temperature which is the temperature that exhibits the highest sensitivity also depends on sintering time. Moreover, it is found that the longer sintering times the higher the sensitivity. The enhancement of sensitivity for longer sintering time is observed and may be explained in terms of the smaller size of nanostructures. For 24 hours sintering time, the average diameter is smaller than that of for 6 hours sintering time as mentioned above and this may result in the increase of effective surface for absorption of ethanol on the surface.

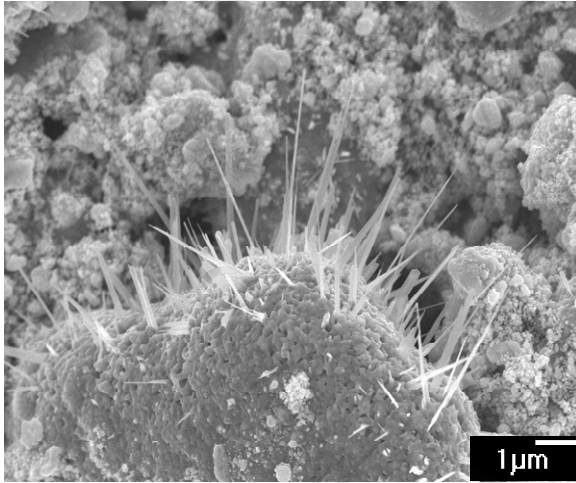


Figure 4. FE-SEM images of Au-doped ZnO nanostructures sintered 24 hours on alumina substrate with magnification of 5,000.

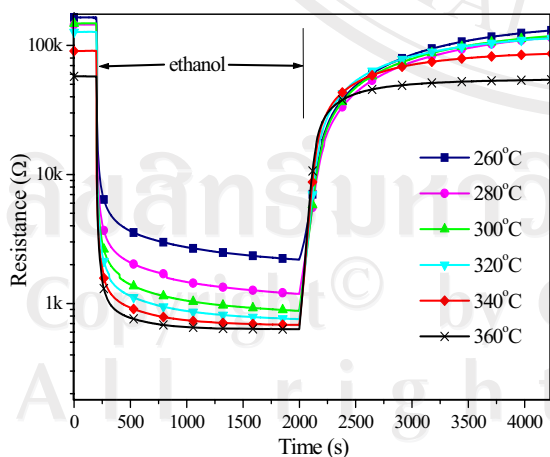


Figure 5. Response and recovery characteristics of Au-doped ZnO nanostructures sintered for 24 hours upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures.

TABLE I. SENSITIVITY AS A FUNCTION OF OPERATING TEMPERATURES.

Operating temperature (°C)	Sensitivity (R_a/R_g)	
	6 hours	24 hours
220	26	-
240	38	-
260	62	75
280	88	122
300	77	169
320	71	168
340	-	132
360	-	91

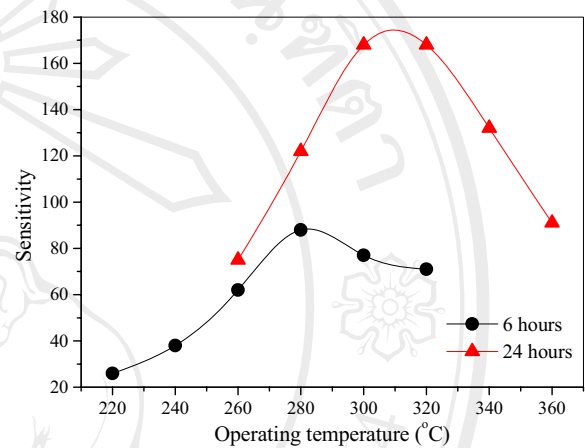


Figure 6. Plot of sensitivity as a function of operating temperatures.

Furthermore, the gas sensing mechanism of most oxide semiconductor gas sensors were reported that it was based on the absorption of gas on the surface [8]. Thus, it is reasonable that the same mechanism takes place in our Au-doped ZnO ethanol sensor.

IV. CONCLUSIONS

Au-doped ZnO nanostructures with 5% gold by weight were prepared by thermal oxidation technique. The sintering time was varied for 6 hours and 24 hours. The wire-like or belt-like nanostructures with the sharp ends outward from microparticles were observed. The diameter and length of ZnO nanostructures are in the range of 250-750 nm and 1.7-7.0 μm, respectively, with the average diameter of 500 nm. EDS spectrum shows Au signal confirming incorporation of Au into ZnO nanostructures. For 24 hours sintering time, the diameter and length of ZnO nanostructures are 170-500 nm and 2.0-7.0 μm, respectively, with the average diameter of 330 nm. The average diameter for 24 hours sintering time is smaller than that of 6 hours sintering time. The response and recovery characteristics of Au-doped ZnO nanostructures upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures suggest that the sensitivity depend on operating temperatures. It is found that the highest sensitivity is 88 at 280 °C for 6 hours sintering time and about 170 at 300-320 °C for

24 hours sintering time. The longer sintering times the higher the sensitivity. The enhancement of sensitivity for longer sintering time may be explained in terms of the smaller size of nanostructures due to the increase of effective surface for absorption of ethanol on the surface.

ACKNOWLEDGMENT

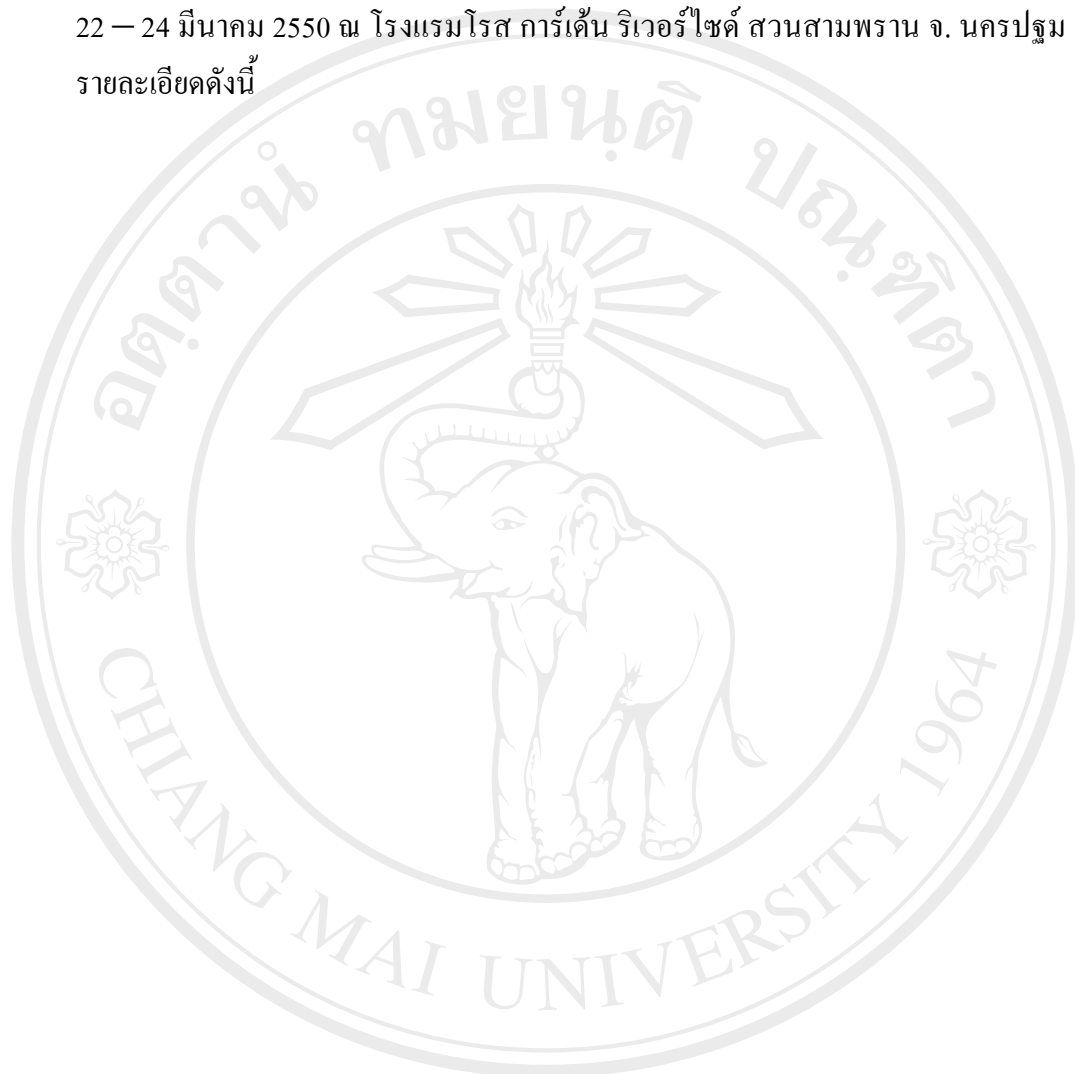
S. Choopun thanks National Nanotechnology Center for supporting on registration fee of the 2nd IEEE-NEMS conference, 16-19 Jan. 2007, Bangkok, Thailand.

REFERENCES

- [1] S. Choopun, H. Tabata, and T. Kawai, "Self-assembly ZnO nanorods by pulsed laser deposition under argon atmosphere", *J. Cryst. Growth* vol. 274, pp. 167-172, 2005.
- [2] S. Choopun, N. Hongsith, S. Tanunchai, T. Chairuangsi, C. Krua-in, S. Singkarat, T. Vilaithong, P. Mangkorntong, and N. Mangkorntong, "Single-crystalline ZnO nanobelts by RF sputtering", *J. Cryst. Growth* vol. 282, pp. 365-369, 2005.
- [3] A. Sekar, S. H. Kim, A. Umar, and Y. B. Hahn, "Catalyst-free synthesis of ZnO nanowires on Si by oxidation of Zn powder", *J. Cryst. Growth*, vol. 277, pp.471-478, 2005.
- [4] J. Zhang., Y. Yang, B. Xu, F. Jiang, and J. Li, "Shape-controlled synthesis of ZnO nano-and micro-structures", *J. Cryst. Growth*, vol. 280, pp. 509-515, 2005.
- [5] C. Viriyaworasakul, S. Kittikunodom, S. Choopun, T. Chairuangsi, P. Mangkorntong, and N. Mangkorntong, "Zinc oxide nanowires by oxidation of zinc powder for ethanol gas sensor application", *CMU. J.* vol. 4, pp. 11-14, 2005.
- [6] X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu, and J. Zhu, "Effect of Pd²⁺ doping on ZnO nanotetrapods ammonia sensor", *Colloids Surf. A*, vol. 276, pp. 59-64, 2006.
- [7] N. S. Ramgir, Y. K. Hwang, S. H. Jung, H.-K. Kim, J.-S. Hwang, I. S. Mulla, and J.-S. Chang, "CO sensor derived from mesostructured Au-doped SnO₂ thin film", *Appl. Surface Sci.*, vol. 252, pp. 4298-4305, 2006.
- [8] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors", *Appl. Phys. Lett.* vol. 84, pp. 3654-3656, 2004.
- [9] N. Hongsith, S. Choopun, P. Mangkorntong, and N. Mangkorntong, "Ethanol sensing properties of zinc oxide nanobelts prepared by rf sputtering", *CMU. J.* vol. 4, pp. 15-20, 2005.
- [10] S. Choopun, N. Hongsith, P. Mangkorntong, and N. Mangkorntong, "Ethanol sensing characteristic of sensor based on zinc oxide nanobelts", *Physica E*, submitted for publication.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

2. นำเสนอผลงานในรูปแบบบรรยายในการประชุมวิชาการระดับประเทศ “SIAM PHYSICS CONGRESS 2007” จัดโดยสมาคมฟิสิกส์ไทยร่วมกับจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ระหว่างวันที่ 22 – 24 มีนาคม 2550 ณ โรงแรมโรส การ์เด้น ริเวอร์ไซด์ สวนสามพราน จ. นครปฐม โดยมีรายละเอียดดังนี้



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

BAKING TIMES EFFECT ON ETHANOL SENSOR BASED ON ZnO:Au NANOSTRUCTURES

A. Tubtimtae, A. Gardchareon, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Choopun*

APRL, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, 50200, Thailand

Abstract

ZnO:Au nanostructures with 5% gold by weight were prepared by thermal oxidation technique and used to fabricate ethanol sensor. The observed wire-like and belt-like nanostructures grew outward from microparticles and had sharp tips with the tip diameter of about 10 nm. The ethanol sensing properties of ZnO:Au sensors were studied as a function of baking times at ethanol concentration of 1000 ppm and at various operating temperatures. It was found that the sensitivity of ZnO:Au sensors depended on the baking times.

Keywords : ZnO, nanostructures, ethanol sensor

1 INTRODUCTION

ZnO is a wurtzite hexagonal structure semiconductor with a wide direct band gap of 3.37 eV and a large exciton binding energy of 60 meV at room temperature [1]. ZnO nanostructures can be prepared by many techniques including hydrothermal hot-press method, evaporation of pure Zn in the gas flow, sol-gel, spray pyrolysis, vapour phase oxidation and wet oxidation [2-6]. ZnO is one of the promising semiconducting metal oxides for gas sensor applications. In recently years, many researchers have devoted themselves to improve the performance of ZnO sensor such as lowering its operating temperature and enhancing the performance [7] by addition of several metal such as palladium (Pd) [8], silver (Ag) [9], platinum (Pt) [10]. These metals are the most common materials that are used to improve the gas sensing properties of the semiconductor gas sensors.

Normally, semiconductor sensor requires baking process before use in order to make the sensor more stable. Thus, baking time is one of the parameter to affect on the performance of the semiconductor sensor. In this work, the effect of baking times on the gas sensing properties of ZnO:Au nanostructures was systematically investigated.

2 EXPERIMENTAL

Gold-doped zinc oxide nanostructures were prepared by thermal oxidation technique. Zinc powder and gold powder of 5% by weight were mixed and grinded. Then, polyvinyl alcohol was added into the mixture to form the paste. The paste was screened as a thick film onto alumina substrate, sintered at 700 °C under oxygen atmosphere with flow rate of 500 ml/min. The sintering time was 6 hours. Then, ZnO nanostructures were used to fabricate ethanol sensors

by contacting silver interdigital electrodes on the top of surface. The heater for the gas sensor were made from nickel-chromium coil with resistance of 25 – 30 Ω and put underneath the alumina substrate which could be controlled the operating temperature in the range of 220 – 400°C. The operating temperature was measured by thermocouple placed in the middle of the gas sensor which interfaced to data acquisition.

The baking process of ZnO gas sensors with silver interdigital electrodes was performed by passing the current from DC power supply to nickel chromium coil heater for baking times of 0.125, 15, 30, 50 and 80 days. The ethanol sensing properties were studied by measuring resistance change in air and in ethanol ambient with ethanol concentration of 1000 ppm and at different operating temperature in each case. The sensitivity is defined as the ratio of the electrical resistance of sensor in air (R_a) and in ethanol-air mixed gas (R_g) can be deduced from response and recovery curves.

3 RESULT AND DISCUSSION

3.1 Baking times effect on ZnO:Au Morphology

Fig. 1 (a), (b) and (c) show FE-SEM images of ZnO: Au nanostructures on alumina substrate sintered for 6 hours before baking, after baking for 30 days and after baking for 80 days with magnification of 5,000, respectively. The wire-like or belt-like morphology with the sharp ends are observed outward from microparticles. Before baking, the diameter and length of ZnO:Au nanostructures are in the range of 250-750 nm and 1.7–7.0 μm , respectively, with the average diameter of 500 nm. For baking times of 30 days,

*Corresponding author. Tel: +66 53 943375; Fax: +66 53357511; E-mail: supab@science.cmu.ac.th

the morphologies were similar to that of before baking and having the diameter and length in the close value. However, for baking times of 80 days, the diameter and length of nanostructures decrease as shown in Table 1. The diameter and length of ZnO:Au nanostructures for baking time of 80 days are in the range of 71-484 nm and 0.1-5.0 μm , respectively, with the average diameter of 244 nm.

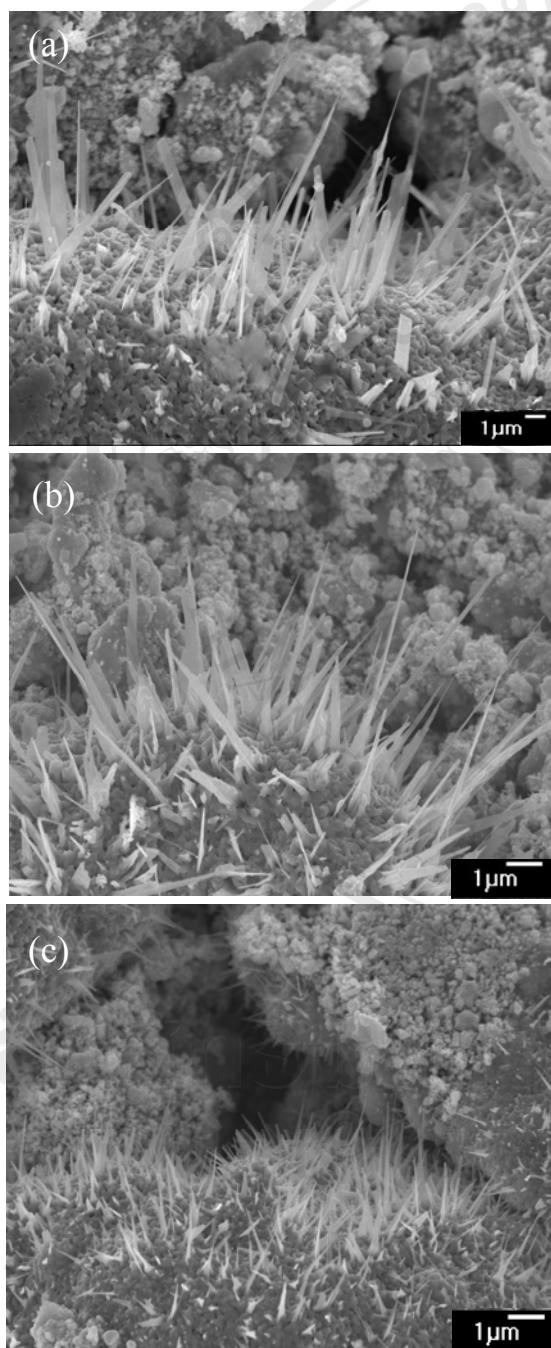


Figure 1: FE-SEM images of ZnO:Au nanostructures on alumina substrate with magnification of 5,000 (a) before baking (b) after baking for 30 days and (c) after baking for 80 days.

Table 1: Diameter and length of ZnO:Au nanostructures with different baking times.

Sample & Condition	Diameter (nm)	Length (μm)	Average diameter (nm)
5%700°C before baking	146 -820	0.2-7	483
5%700°C baked 30 days	137- 877	0.6 -10	507
5%700°C baked 80 days	71- 484	0.1-5	244

3.2 Baking times effect on ethanol sensing properties

3.2.1 Baking times effect on sensitivity

Figure.2 show the plot of response and recovery curves characteristics of ZnO:Au nanostructures sintered for 6 hours after baking for (a) 0.125, (b) 15, (c) 30, (d) 50, and (e) 80 days upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures. The operating temperatures are varied from 220-400 $^{\circ}\text{C}$. The ethanol flowing time is kept constant for all experiment at 200 sec. The decrease of resistance in ethanol atmosphere which is related to sensitivity is clearly observed and it depends on the operating temperature. The sensitivity as a function of operating temperature with different baking times is summarized in Table 2 and plotted in Figure 3.

In each baking times, the maximum value of sensitivity is observed at optimum operating temperature. Also, the maximum sensitivity depends on the baking times. The highest sensitivity of 179 is observed at baking times of 50 days and operating temperature of 300 $^{\circ}\text{C}$. The reason for the dependence of sensitivity on baking times is still unclear and it is under investigation.

For comparison, the sensitivity of ZnO nanosolid was reported to be 20 with 3000 ppm ethanol at operating temperature of 370 $^{\circ}\text{C}$ [2]. The sensitivity of ZnO nanorods at 1000 ppm ethanol gas was 293 at 450 $^{\circ}\text{C}$ [11] and ZnO nanobelts was 23 at 220 $^{\circ}\text{C}$ [12].

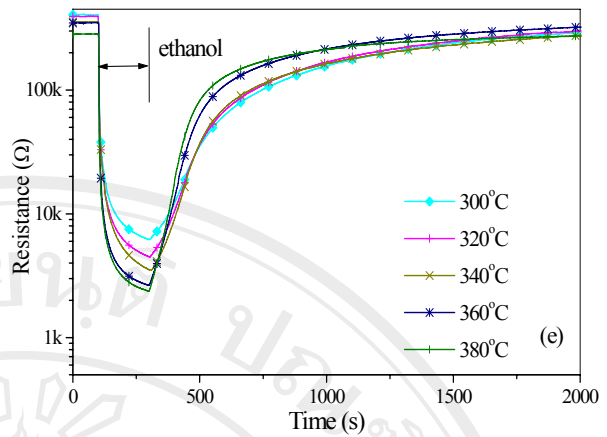
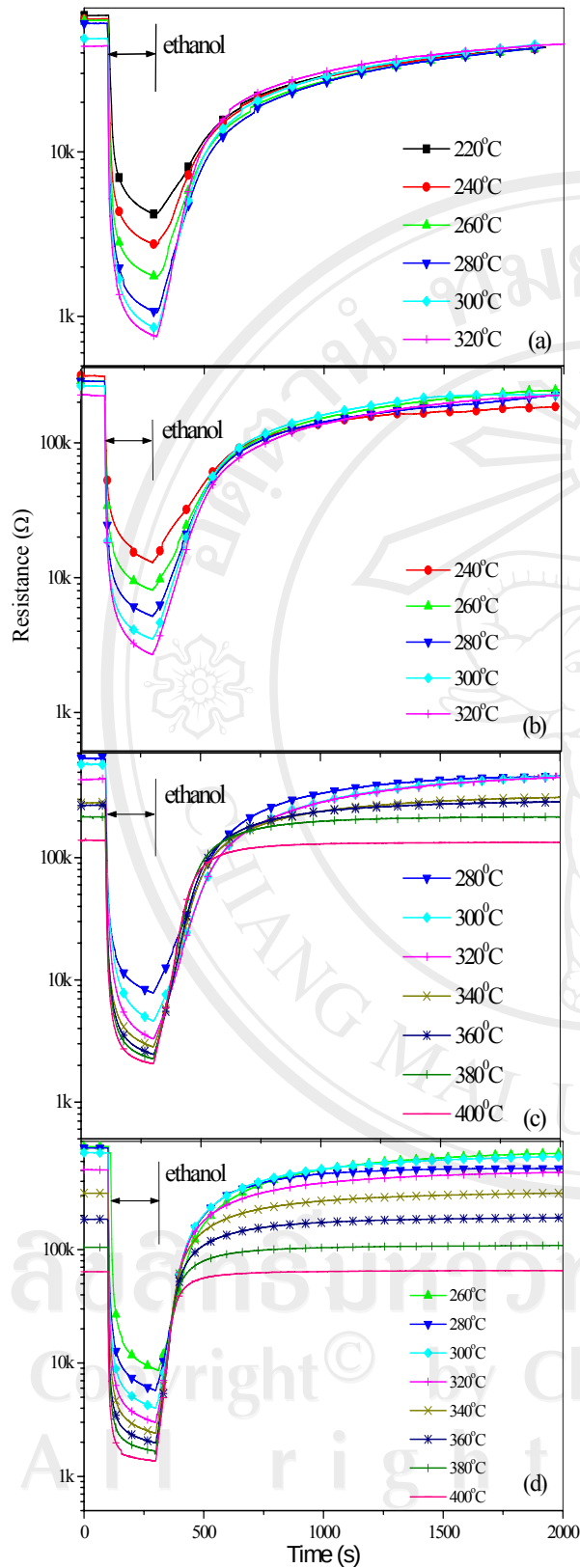


Figure 2 : Response and recovery characteristics of ZnO:Au nanostructures sintered for 6 hours and baked for (a) 0.125 days (b) 15 days (c) 30 days (d) 50 days (e) 80 days upon exposure to ethanol concentration of 1000 ppm at different operating temperatures.

Table 2 : Sensitivity as a function of operating temperature with different baking times.

Operating Temperature(°C)	Sensitivity (Ra/Rg)				
	0.125 days	15 days	30 days	50 days	80 days
220	16	-	-	-	-
240	24	24	-	-	-
260	36	36	-	93	-
280	57	55	83	137	-
300	58	75	126	179	66
320	58	84	134	168	88
340	-	-	99	130	101
360	-	-	109	94	133
380	-	-	95	66	119
400	-	-	67	46	-

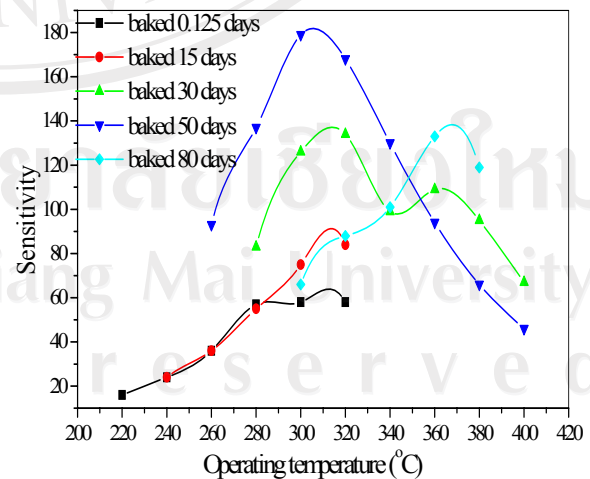


Figure 3 : Plot of sensitivity as a function of operating temperatures.

3.2.2 Baking times effect on recovery times

The response time of the ZnO:Au sensors after baking in each condition are typically in range of second. Meanwhile, the recovery time of the ZnO:Au sensors is shown in Table. 3 and plotted in Figure 4 by selecting at optimum operating temperature. Clearly, the recovery time shows minimum value at baking time of 30 days. The sensitivity at optimum operating temperature is also plotted as a function of baking time in Figure 4 for comparison. The higher the sensitivity is the better but the lowest the recovery time is the better. By considering both sensing parameters, this experiment suggests that the optimum baking time should be 30 days.

Table 3 : Recovery time as a function of baking time.

Operating temperature (°C)	Recovery time (s)				
	0.125 days	15 days	30 days	50 days	80 days
280	-	-	-	-	-
300	1476	-	-	1411	-
320	1154	1268	1175	1206	2403
340	-	-	777	826	2325
360	-	-	705	539	1553
380	-	-	608	320	1148
400	-	-	466	201	-

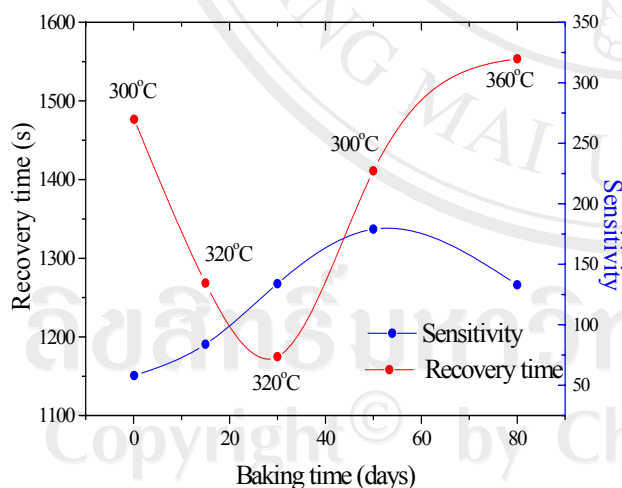


Figure 4 : Plot of recovery time and sensitivities at optimum operating temperature as a function of baking time.

4 CONCLUSION

ZnO:Au nanostructures with 5% gold by weight were used to fabricate ethanol sensor. The ethanol sensing properties of ZnO:Au sensors were studied as a function of baking times at ethanol concentration of 1000 ppm and at various operating temperatures. It was found that the sensitivity of ZnO:Au sensors depended on the baking times. The highest sensitivity of 179 was observed at baking times of 50 days and operating temperature of 300 °C. Also, the recovery time of ZnO:Au sensors depended on the baking times and showed minimum value at baking time of 30 days. By considering both sensing parameters, this experiment suggests that the optimum baking time is 30 days.

ACKNOWLEDGMENT

This work is supported by the Commission of Higher Education (CHE) and Thailand Research Fund (TRF) and Nanoscience and Nanotechnology Center, Faculty of Science, Chiang Mai University.

REFERENCES

- [1] B.J. Chen, X.W. Sun and C.X. Xu, *Ceram. Int.* 30 (7) (2004) 1725–1729.
- [2] H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li and M. Jiang, *Sens. Actuators B* 114 (1) (2006) 301 – 307.
- [3] C. Xiangfeng, J. Dongli, A. B. Djuris'ic and Y. H. Leung *Chem. Phys. Lett.* 401 (4-6) (2005) 426–429.
- [4] T.W. Kim, T. Kawazoe, S. Yamazaki, J. Lim, T. Yatsui, and M. Ohtsu, *Solid State Commun.* 127 (1) (2003) 21-24.
- [5] B.L. Zhu, C.S. Xie, A.H. Wang, D.W. Zeng, W.L. Song and X.Z. Zhao, *Mater. Lett.* 59 (8-9) (2005) 1004 – 1007.
- [6] Z.W. Li and W. Gao, *Thin Solid Film* xx (2006) xxx-xxx.
- [7] T. Kwon, S. Park, J. Ryu and H. Choi, *Sens. Actuators B* 46 (2) (1998) 75–79.
- [8] V.R. Shinde, T.P. Gujar and C.D. Lokhande, *Sens. Actuators B* xx (2006) xxx-xxx.
- [9] J. Aguilar-Leyva, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, *Mater. Charact.* xx (2006) xxx–xxx.
- [10] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, N. Donato F.A. Deorsola, P. Mossino, I. Amato and B. De Benedetti, *Sens. Actuators B* 117 (1) (2006) 196– 204.
- [11] Y. Lv, L.Guo, H. Xu and X. Chu, *Physica E* 36 (1) (2007) 102-105.
- [12] S. Choopun, N. Hongstith, P. Mangkornong, N. Mangkornong, *Physica E* (2007) (in press).

3. นำเสนอผลงานในรูปแบบโปสเตอร์ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ “ International Conference on Materials for Advanced Technologies 2007” จัดโดย Materials Research Society, Singapore ระหว่างวันที่ 1 – 6 กรกฎาคม 2550 ณ Suntec Singapore International Convention and Exhibition Centre โดยมีรายละเอียดดังนี้



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
 Copyright© by Chiang Mai University
 All rights reserved

ZnO:Au NANOSTRUCTURES FOR ETHANOL SENSOR APPLICATION*

SUPAB CHOOPUN

Applied Physics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200 Thailand

AUTTASIT TUBTIMTAE

ATCHARAWON GARDCHAREON

PONGSRI MANGKORNTONG AND NIKORN MANGKORNTONG

Applied Physics Research Laboratory, Department of Physics, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200 Thailand

ZnO nanostructures with 0, 5, and 10 % gold by weight were prepared by thermal oxidation technique and used to fabricate conductometric sensor. The response and recovery characteristics of the sensors were tested in ethanol atmosphere at ethanol concentrations from 50-1000 ppm and at operating temperatures from 300-380 °C. It was found that sensors based on ZnO:Au nanostructures with 10 % gold showed the highest sensitivity. Moreover, the sensitivity of the sensor as a function of ethanol concentration was also investigated and the obtained results suggested that the adsorbed oxygen species at the surface of sensor is O^{2-} .

1 Introduction

Zinc oxide is one of the promising metal oxide semiconductors for gas sensor applications. ZnO ceramics, thin films and nanostructures have been widely investigated for gas sensing properties [1-8]. Especially, gas sensors based on ZnO nanostructures have gained attention due to their huge surface-to-volume ratios which are expected to exhibit better sensing properties than gas sensors based on bulk or thin films.

In recently years, many researchers have attempted to improve the performance of ZnO sensor. One typical method that used to improve performance of ZnO sensor is by adding metal such as palladium (Pd) [9], silver (Ag) [10], platinum (Pt) [11]. The metals act as catalyst to modify surface reactions of metal oxide semiconductor toward sensing gases. Several works have been reported on the enhancement of sensitivity and stability of sensors that were added with metal catalyst [12-13]. For instance, Wang and coworkers [14] have investigated Pd-doped ZnO nanotetrapods as an ammonia sensor and found the improvement of the sensitivity, response time and stability of Pd-doped ZnO sensor. Also, our recent work on ZnO sensor with 5 wt% gold has suggested the enhancement of sensitivity toward ethanol vapor [15].

In this work, we report on ethanol sensing properties of ZnO nanostructures with 0%, 5% and 10% gold by weight. The sensing properties were investigated at various operating temperatures and ethanol concentrations.

* This work is supported by the Commission of Higher Education (CHE) and Thailand Research Fund (TRF).

2 Experimental

Zinc oxide nanostructures with 0, 5, and 10% gold by weight were prepared by thermal oxidation technique. Zinc powder and gold powder of 0, 5 and 10% by weight were mixed and grinded. Then, polyvinyl alcohol was added into the mixture to form the paste. The paste was screened as a thick film onto alumina substrate, sintered at 700 °C for 24 hours under oxygen atmosphere with flow rate of 500 ml/min. The surface morphology of ZnO nanostructures were characterized using the field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Then, ZnO nanostructures were used to fabricate ethanol sensors by contacting silver interdigital electrodes on the top of surface. The heater for the gas sensor were made from nickel-chromium coil with resistance of 30 Ω and put underneath the alumina substrate which could be controlled the operating temperature in the range of 300–380 °C. The operating temperature was measured by a thermocouple placed in the middle of the gas sensor which interfaced to data acquisition. The schematic circuit diagram used in the sensor characterization experiments is as shown in Figure 1.

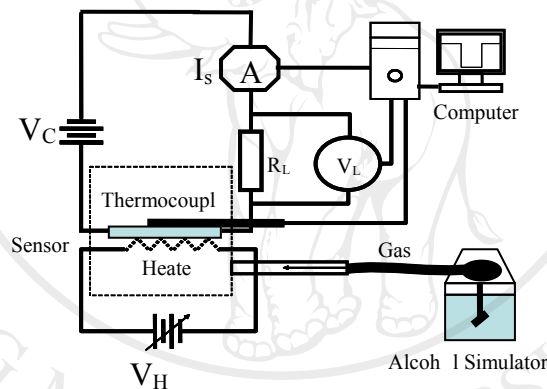


Figure 1. The schematic circuit diagram for sensing characterization experiments.

Electrical measurements were performed using a volt-amperometric technique. A constant bias voltage, V_C , of 5 V was applied to the sensor as shown in Figure 1. The voltage V_H was applied to the heater coil that was used for heating the sensor and maintaining the desired temperature. The thermocouple was employed to monitor the operating temperature. The current I_s , voltage V_L and thermocouple signals were monitored and recorded through a PC computer. From these signals, the sensor's resistance was then determined with the ethanol concentrations of 50, 100, 200, 500, and 1000 ppm, at the operating temperature of 300–380 °C. The ethanol vapor at various concentrations was generated from ethanol solutions using alcohol simulator. The sensitivity is defined as the ratio of the electrical resistance of sensor in air (R_a) and in ethanol-air mixed gas (R_g).

3 Result and discussion

3.1 Surface Morphology

Figure 2 show FE-SEM images of (a), and (b) ZnO with 0 wt% Au, (c) ZnO with 5 wt% Au and (d) ZnO with 10 wt% Au. The wire-like or belt-like nanostructures with sharp end are observed for all cases. However, the diameter of nanostructure is different. For ZnO with 0 wt% Au, the diameter is largest (220-1000 nm) and has the largest number of nanostructures as clearly seen in Figure 2 (b) at lower magnification of x3000. The diameter of ZnO with 5 wt% Au is close to the diameter of ZnO with 10 wt% Au. It is worth to note that the diameter is usually measured at the middle of nanostructures and the typical tip diameter is in the order of 10 nm.

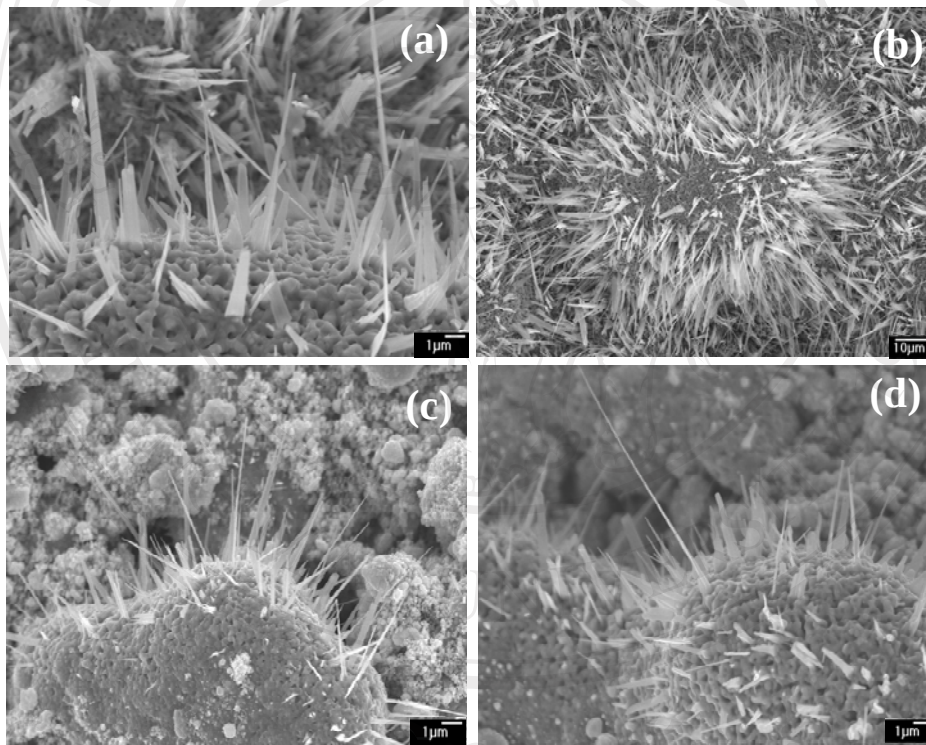


Figure 2. FE-SEM images of (a), and (b) ZnO with 0 wt% Au, (c) ZnO with 5 wt% Au and (d) ZnO with 10 wt% Au.

3.2 Gas sensing properties

The response and recovery characteristics of the ZnO: Au sensors at various gold content exposed to ethanol concentration of 1,000 ppm at operating temperatures of 340 °C are shown in Figure 3 (a). The sensitivity as high as 102 is observed for 10% ZnO: Au sensors. The sensitivity depends on gold content. The higher the gold content the higher the sensitivity. For comparison, the sensitivity of flowerlike ZnO nanostructures was

reported to be 14.6 for 100 ppm ethanol at operating temperature of 300 °C [16]. The sensitivity of ZnO nanorods at 1000 ppm and 100 ppm ethanol gas was 293 and 45.8, respectively at 450 °C [17]. ZnO nanosolid was reported the sensitivity to be 20 for 3000 ppm ethanol at 370 °C [18]. The sensitivity of ZnO nanowires was reported to be 47 for 300 ppm ethanol at operating temperature of 300 °C [19] and the sensitivity of ZnO nanobelts gas sensor was reported to be 23 for 1000 ppm at 220 °C [20-21]. In addition, it is worth to note that 10% ZnO:Au sensor has the highest resistance in air.

Figure 3(b) shows plot of the sensitivity as a function of operating temperatures for 0%, 5%, and 10% ZnO:Au sensors. The sensitivity of 10% ZnO:Au sensor is highest at most of the operating temperatures except at 360-380 °C.

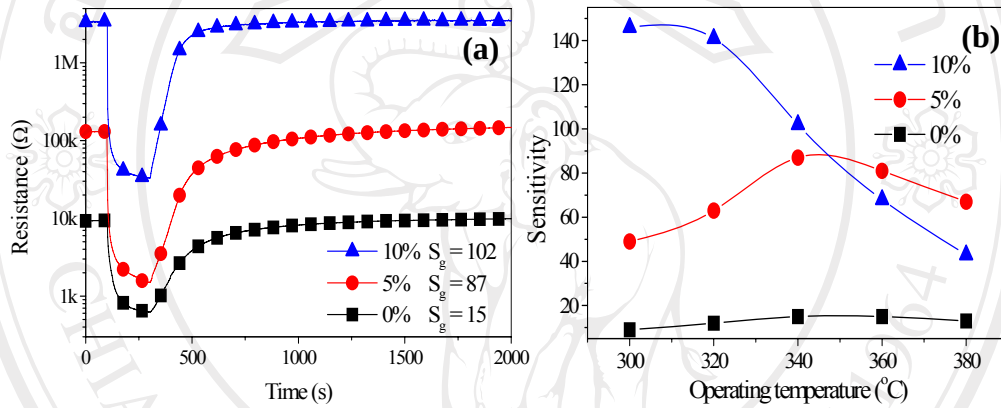


Figure 3. (a) response and recovery characteristics of the ZnO:Au sensors at various gold content exposed to ethanol concentration of 1,000 ppm at operating temperatures of 340 °C (b) plot of the sensitivity as a function of operating temperatures for 0%, 5%, and 10% ZnO:Au sensors.

Figure 4 show plot of the sensitivity as a function of operating temperatures for (a) 0%, (b) 5%, and (c) 10% ZnO:Au sensors at various ethanol concentration from 50-1000 ppm. The higher sensitivity is observed at higher ethanol concentration indicating ethanol sensing properties. Moreover, the sensor sensitivity also depends on the operating temperature used at each ethanol concentration. The optimum operating temperature of 0% and 5% ZnO:Au sensors are at 340 °C but the optimum operating temperature of 10% ZnO:Au sensor has tendency to be lower than 300 °C.

Usually, the sensitivity of the semiconducting oxide gas sensor which is based on gas adsorption on the sensor surface [19, 22-24] can be empirically represented [25-26] as:

$$S = 1 + aC^b \quad (1)$$

where C represents ethanol concentration. The sensitivity S is characterized by the constants a and b. The value of the constant a depends on the sensor material, the type of gas the sensor which is exposed to and the operating temperature. The value of the constant b is normally around either 0.5 or 1, depending on the charge state of the surface

species. It was reported that for b of 0.5 the adsorbed surface oxygen species is O^{2-} and for b of 1, the adsorbed surface oxygen species is O^- . From Eq. (1), we can rewrite the relation as

$$\log(S - 1) = \log a + b \log C \quad (2)$$

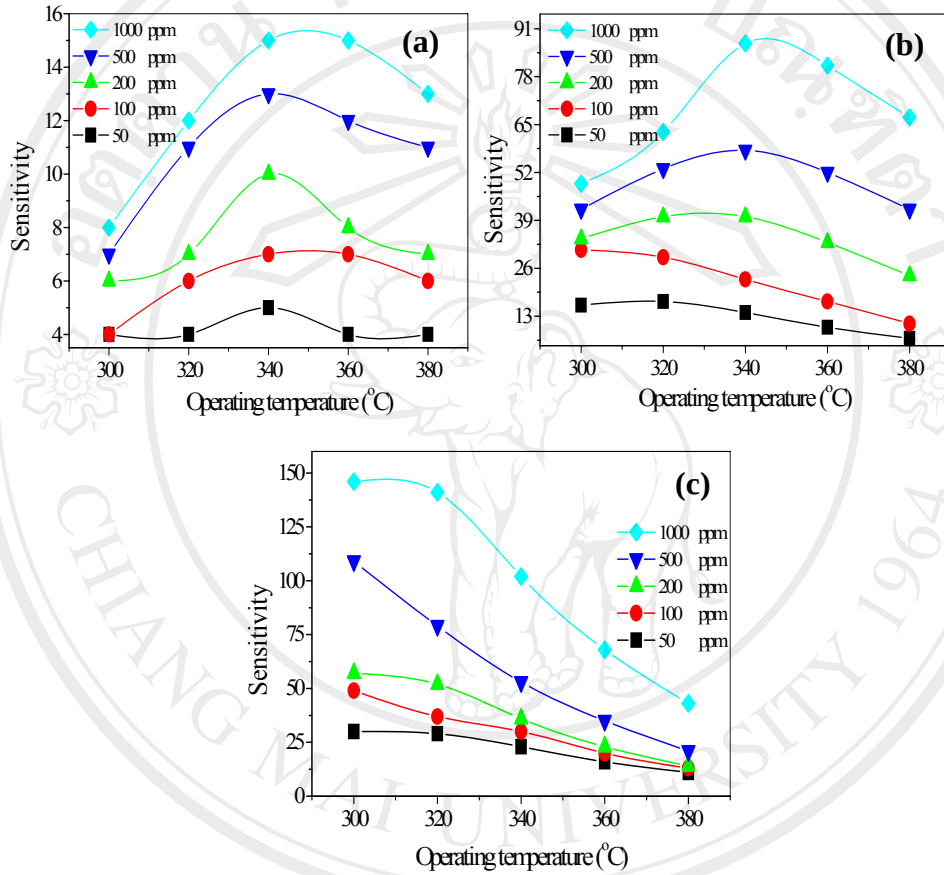


Figure 4. Plot of sensitivity of the ZnO:Au sensor when exposed to ethanol concentration of 50 – 1000 ppm at various operating temperatures.

The plot in Figure 5 shows the relationship between the sensitivity of the ZnO:Au sensor when exposed to ethanol concentration of 50–1000 ppm at the optimum operating temperatures. It can be seen that the logarithm of the sensor sensitivity shows linear relation to the logarithm of ethanol concentration. From the linear relation, the value of b can be determined and found to be 0.42, 0.62, and 0.53 for 0%, 5%, and 10% ZnO:Au sensor. The b value is nearly 0.5 for all cases suggesting the adsorbed oxygen species at the surface of the ZnO:Au sensor is O^{2-} . The slightly different of the b value in each gold content may be explained by the saturation of ethanol concentration reacted with oxygen ion on the surface of ZnO:Au nanostructures.

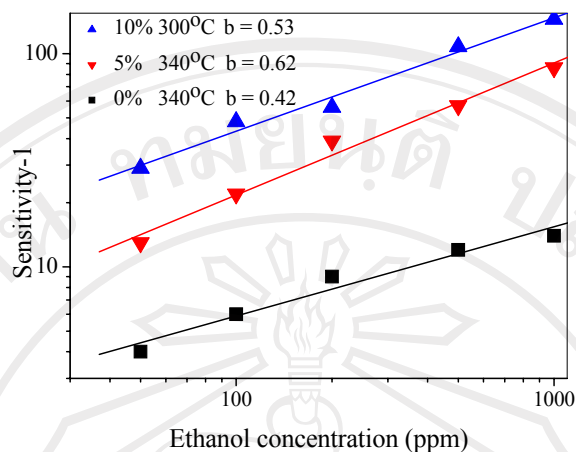


Figure 5. Plot of sensitivity of the ZnO:Au sensor when exposed to ethanol concentration of 50–1000ppm at the optimum operating temperatures.

4 Conclusion

We have successfully prepared ZnO nanostructures with 0, 5, and 10 % gold by weight by thermal oxidation technique and used to fabricate conductometric sensor. The response and recovery characteristics of the sensors were tested in ethanol atmosphere at ethanol concentrations from 50-1000 ppm and at operating temperatures from 300-380 °C. It was found that 10% ZnO:Au sensors showed the highest sensitivity of 102. Moreover, the relationship between the sensitivity of the ZnO:Au sensor when exposed to ethanol concentration of 50–1000 ppm at the optimum operating temperatures was also studied and the obtained results suggested that the adsorbed oxygen species at the surface of ZnO:Au sensor for all cases is O^{2-} .

Acknowledgments

This work is supported by the Commission of Higher Education (CHE) and Thailand Research Fund (TRF).

References

1. S. J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, *Prog. Mater. Sci.* **50**, 298 (2005).
2. B. Bhooloka Rao, *Mater. Chem. Phys.* **64**, 62 (2000).
3. S. T. Shishiyau, T. S. Shishiyau and O. I. Lupan, *Sens. Actuators B: Chem.* **107**, 379 (2005).
4. X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao and J. G. Zhao, *Sens. Actuator B: Chem.* **102**, 248 (2004).
5. N. Hongsoth, S. Choopun, P. Mangkorntong and N. Mangkorntong, *CMU. J.* **4**, 15 (2005).
6. Z.L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **R829**, 16 (2004).

7. T. Gao and T. H. Wang, *Appl. Phys.* **A80**, 1451 (2005).
8. Y. Ma, W. L. Wang, K. L. Liao and Y. Kong, *J. Wide Bandgap Mater.* **10**, 113 (2002).
9. V. R. Shinde, T. P. Gujar and C.D. Lokhande, *Sens. Actuators B: Chem.* (2006), doi:10.1016/j.snb.2006.10.003.
10. J. Aguilar-Leyva, A. Maldonado and M. de la L. Olvera, *Mater. Charact.* (2006), doi:10.1016/j.matchar.2006.11.016.
11. G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, N. Donato, F. A. Deorsola, P. Mossino, I. Amato and B. De Benedetti, *Sens. Actuators B: Chem.* **117 (1)**, 196– 204 (2006).
12. L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 222106 (2005).
13. S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu and O. I. Lupan, *Sens. Actuators B: Chem.* **107**, 379–386 (2005).
14. X. Wang, J. Zhang, Z. Zhu and J. Zhu, *Colloids Surf. A* **276**, 59-64 (2006).
15. A. Tubtimtae, S. Choopun, A. Gardchareon, P. Mangkorntong and N. Mangkorntong, Proceeding of the 2nd IEEE-NEMS conference, Bangkok, Thailand.
16. P. Feng, Q. Wan and T. H. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 213111 (2005).
17. Y. Lv, L. Guo, H. Xu and X. Chu, *Physica E* **36(1)**, 102 - 105 (2007).
18. H. Xu, X. Liu, D. Cui, M. Li and M. Jiang, *Sens. Actuators B: Chem.* **114(1)**, 301 – 307 (2006).
19. Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, T. H. Wang, X. L. He, J. P. Li and C. L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3654-3656 (2004).
20. N. Hongstith, S. Choopun, P. Mangkorntong, and N. Mangkorntong, *CMU. J.* **4**, 15-20 (2005).
21. S. Choopun, N. Hongstith, P. Mangkorntong, and N. Mangkorntong, *Physica E*, (2007), doi:10.1016/j.physe.2006.12.053.
22. Z. L. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** R829 (2004).
23. T. Gao and T. H. Wang, *Appl. Phys.* **A80** 1451 (2005).
24. Y. Ma, W. L. Wang, K. L. Liao and Y. Kong, *J. Wide Bandgap Mater.* **10** 113 (2002).
25. S. C. Naisbitt, K. F. E. Pratt, D. E. Williams and I. P. Parkin, *Sens. Actuators B: Chem.* **114**, 969 (2006).
26. D. E. Williams, *Sens. Actuators B: Chem.* **57**, 1 (1999).

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นายอัฐสิทธิ์ ทับทิมแท้

วัน เดือน ปี เกิด 21 กรกฎาคม 2526

ที่อยู่ 5 หมู่ที่ 1 ต. หุ่นกวาว อ. เมือง จ.แพร่ 54000

เบอร์โทรศัพท์ 08-7206-8630

E-mail tubtimtae@hotmail.com

ประวัติการศึกษา
 สำเร็จการศึกษาระดับประถมศึกษา โรงเรียนรัฐราษฎร์บำรุง อ.เมือง
 จ. แพร่ ปีการศึกษา 2538
 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนต้น โรงเรียนพิริยาลัยจังหวัดแพร่
 อ. เมือง จ. แพร่ ปีการศึกษา 2541
 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนพิริยาลัยจังหวัดแพร่
 อ. เมือง จ. แพร่ ปีการศึกษา 2544
 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี การศึกษานิเทศ สาขาวิชาฟิสิกส์
 มหาวิทยาลัยนเรศวร ปีการศึกษา 2548