

<b>Thesis Title</b>	Zinc Oxide Nanostructures for Nano-device Applications	
<b>Author</b>	Mr. Niyom Hongsith	
<b>Degree</b>	Doctor of Philosophy (Physics)	
<b>Thesis Advisory Committee</b>		
	Asst. Prof. Dr. Supab Choopun	Chairperson
	Dr. Atcharawon Gardchareon	Member
	Assoc. Prof. Dr. Nikorn Mangkorntong	Member

## ABSTRACT

In this work, ZnO nanostructures were synthesized by radio frequency (RF) sputtering and thermal oxidation techniques, to be used as ethanol sensors and dye-sensitized solar cells. First of all, different ZnO nanostructures, for example, nanobelts, nanowires and nano-tetrapods were obtained based on the designing growth conditions; temperature and supersaturation ratio. Under low temperature and low super-saturation ratio conditions, the growth results in wire-like structure. In contrast, under high temperature and high supersaturation ratio conditions, the growth results in sheet-like or belt-like structure. Moreover, under ultrahigh super-saturation ratio, the growth results in tetrapod-like structure. In additions, their growth models have been proposed based on the kinetics of anisotropic growth theory.

For ethanol sensor application, the sensors based on ZnO nanostructures were fabricated and investigated for its ethanol sensing properties. It was found that the sensitivities depended on the average size of ZnO structures, the sensitivity of the sensor based on ZnO nanobelts exhibit higher value than that of the sensor based on nanowires and tetrapods, respectively. To improve the sensitivity of the sensor, metal doping; gold and platinum, was performed in ZnO nanostructures. The enhancement of sensitivity due to metal doping to ZnO nanostructures can be explained either by an increase of adsorbed oxygen density or an increase of reaction rate according to a basic theory of the adsorption reaction of ethanol on ZnO surface. In additions, 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, surface-to-volume ratio, and surface depletion layer. 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 was  $O^{2-}$ . Thus, it can be regarded as a general equation to describe the sensitivity characteristics of ZnO sensors.

For dye-sensitized solar cell (DSSC) application, the structures of DSSCs based on ZnO as a photoelectrode, Eosin-Y as a dye sensitizer, iodine/iodide solution as an electrolyte and Pt/TCO as a counterelectrode. It was found that DSSCs based on ZnO nanobelts can generate photocurrent with photoconversion efficiency of 0.6%. The higher  $J_{SC}$  in ZnO nanobelt DSSC sample indicates that larger amount of dye adsorbed on surface of ZnO nanobelts than that of ZnO powder. The  $J_{SC}$  increases with increasing a thickness of the ZnO photoelectrode for both powder and nanobelt. Moreover, the  $V_{OC}$  of ZnO DSSCs is independent on morphology and dye

adsorption surface area of ZnO. To enhance overall energy conversion efficiencies, buffer layers as a photoelectrode were studied. It was found that types of buffer layers had effect on the  $J$ - $V$  characteristics of DSSC. The DSSCs based on ZnO nanobelts with ZnO thin films buffer layer exhibited the best performance with photoconversion efficiency of 0.65%. The DSSCs with buffer layer exhibited better photoconversion performance than DSSCs without a buffer layer due to the improvement of interface between ZnO and FTO. Finally, the obtained photoelectrochemical results will be discussed in terms of energy band diagram and the equivalent circuit model.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่  
Copyright© by Chiang Mai University  
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ โครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์นาโน  
ผู้เขียน นายนิยม โส่งสิทธิ์

ปริญญา วิทยาศาสตร์ดุสิตบัณฑิต (ฟิสิกส์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุภาพ ชูพันธ์	ประธานกรรมการ
อาจารย์ ดร. อัจฉรวรรณ กาศเจริญ	กรรมการ
รองศาสตราจารย์ ดร. นิกม มังกรทอง	กรรมการ

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ สารโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีอาร์เอฟสปีดเตอร์ริง และวิธีการออกซิเดชันด้วยความร้อน สำหรับประยุกต์ใช้เป็นหัวตรวจจับก๊าซเอทานอล และเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีข้อมไวแสง เริ่มแรก สารโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์แบบต่างๆ เช่น เส้นเข็มขัดนาโน เส้นลวดนาโน และ โครงสร้างนาโนเตตระพอด ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา โดยใช้การควบคุมเงื่อนไขการโตผลึกต่างๆ เช่น อุณหภูมิ และ ภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด โดยที่ ณ ที่อุณหภูมิ และ ภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด ก่อนข้างต่ำ โครงสร้างของผลึกที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นเส้นคล้ายเส้นลวด ในทางตรงกันข้าม ณ ที่อุณหภูมิ และ ภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด ก่อนข้างสูง โครงสร้างของผลึกที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นเส้นคล้ายเส้นเข็มขัด นอกจากนี้ ณ ที่อุณหภูมิ และ ภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด ที่มีค่าสูงมากๆ โครงสร้างของผลึกที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นเตตระพอด นอกจากนี้ แบบจำลองการโตผลึกของโครงสร้างต่างๆ ได้ถูกสร้างขึ้นโดยใช้ทฤษฎีจลนศาสตร์การโตผลึกในแนวแกนที่แตกต่างกัน

สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหัวตรวจจับก๊าซเอทานอล หัวตรวจจับก๊าซถูกสร้างขึ้นโดยใช้สารโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน และศึกษาสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซเอทานอล จากผลการศึกษาพบว่าสภาพไวในการตอบสนองต่อก๊าซเอทานอล ขึ้นอยู่กับขนาดเฉลี่ยของสารซิงก์

ออกไซด์ โดยที่หัวตรวจจับก๊าซที่ทำจากเส้นเข็มขนาดนาโนซิงก์ออกไซด์จะให้ค่าสภาพไวที่มากกว่า หัวตรวจจับก๊าซที่ทำจากเส้นลวดนาโน และ เตตระพอด ตามลำดับ เพื่อปรับปรุงค่าสภาพไวให้ดีขึ้น การเจือด้วยโลหะ เช่น ทองคำ และ แพลทินัม ถูกเจือเข้าไปในโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์ ค่าสภาพไวที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเจือโลหะ สามารถอธิบายได้ จากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของออกซิเจนไอออน หรือจากการเพิ่มขึ้นของอัตราการผลิตปฏิกิริยาของเอทานอล ที่บริเวณพื้นผิวของสารซิงก์ออกไซด์ นอกจากนี้ สมการความสัมพันธ์ของกลไกที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์ การเพิ่มขึ้นของค่าสภาพไว ได้ถูกสร้างขึ้นใหม่ โดยที่สมการนี้สามารถใช้อธิบายการเพิ่มขึ้นของสภาพไว เนื่องจาก การเจือโลหะ อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร และ ความหนาของชั้นปลอดพาหะที่พื้นผิว และยังสมารถระบุชนิดของออกซิเจนไอออนว่าเป็น  $O^{2-}$  จากการหาค่าความชันของกราฟระหว่าง  $\log(S_g-I)$  และ  $\log C_g$  ได้อีกด้วย ดังนั้นสมการนี้ ถือได้ว่าเป็นสมการทั่วไป ที่ใช้อธิบายค่าสภาพไวของหัวตรวจจับก๊าซที่ทำมาจากสารซิงก์ออกไซด์

สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสง โครงสร้างของเซลล์ประกอบด้วยสารโครงสร้างนาโนซิงก์ออกไซด์เป็นขั้วไฟฟ้าทางแสง Eosin-Y เป็นสีย้อมไวแสง สารละลายไอโอดีน/ไอโอไดด์ เป็นอิเล็กโทรไลต์ และแพลทินัมบนกระจกนำไฟฟ้าเป็นขั้วไฟฟ้าเคาน์เตอร์ จากการศึกษาพบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้เส้นเข็มขนาดนาโนซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน ให้ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานแสงเป็นกระแสไฟฟ้ากับ 0.6% ค่า  $J_{SC}$  ที่สูงของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ใช้เส้นเข็มขนาดนาโนซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน แสดงถึงการมีพื้นที่ผิวปริมาณมากกว่าเซลล์ที่ใช้ผงซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน ค่า  $J_{SC}$  เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความหนาของชั้นซิงก์ออกไซด์ทั้งเส้นเข็มขนาดนาโนและผงซิงก์ออกไซด์ที่ขั้วไฟฟ้าทางแสง นอกจากนั้นค่า  $V_{OC}$  จะไม่ขึ้นกับลักษณะโครงสร้าง และปริมาณพื้นที่ผิวของสารซิงก์ออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ได้ศึกษาผลของชั้นบัฟเฟอร์ที่ขั้วไฟฟ้าทางแสง จากการศึกษาพบว่า ชั้นบัฟเฟอร์มีผลกระทบต่อลักษณะเฉพาะของเซลล์แสงอาทิตย์ โดยที่เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดสีย้อมไวแสงที่ใช้เส้นเข็มขนาดนาโนซิงก์ออกไซด์เป็นฐาน และมีฟิล์มบางของซิงก์ออกไซด์เป็นชั้นบัฟเฟอร์ ให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดมีค่าเท่ากับ 0.65% และมีค่ามากกว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่มีชั้นบัฟเฟอร์ เนื่องจากการเชื่อมต่อระหว่างสารซิงก์ออกไซด์ กับกระจกนำไฟฟ้าถูกปรับปรุงให้ดีขึ้น สุดท้ายการได้มาซึ่งเซลล์แสงอาทิตย์ สามารถอธิบายด้วยแผนภาพพลังงาน และแบบจำลองวงจรไฟฟ้าเทียบเท่า