Thesis Title Fabrication of Array-based Tin/Molybdenum Oxide Sensor for E-nose Applications

Author Mr. Surachet Phadungdhitidhada

Degree Doctor of Philosophy (Physics)

Thesis Advisory Committee

Asst. Prof. Dr. Duangmanee Wongratanaphisan	Advisor
Assoc. Prof. Dr. Nikorn Mangkorntong	Co-advisor
Assoc. Prof. Dr. Pongsri Mangkorntong	Co-advisor
Asst. Prof. Dr. Supab Choopun	Co-advisor

ABSTRACT

The electronic nose is a useful tool for analyzing, classifying, or identifying complex chemical mixtures. It consists of an array of non-specific vapor sensors. In general, a sensor array is designed such that each individual sensor responds to a broad range of chemicals, albeit with a unique sensitivity relative to the other sensor. To improve the electronic nose into a small size with low power consumption and sufficient sensing abilities is the aim of development. To fulfill this, smart materials are needed. Metal oxides are materials that satisfy such purpose. In this work, synthesis of nanostructures of MoO_3 and SnO_2 were firstly studied. Then,

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

measurement of electrical and optical properties of MoO_3 and SnO_2 were carried out. Sensors based on such materials were fabricated for gas sensor application. Finally, array sensors based on these sensors and with commercial sensors were fabricated for e-nose applications.

For synthesis of nanostructures, MoO_3 nanoplates were synthesized using vapor transport method. Ion implantation technique was used to modify the surface of MoO_3 single crystals and their electrical properties. MoO_3 nanobelts and nanowires were also obtained by using carbon ion and nitrogen ion implantation, respectively. SnO_2 nanowires, mixed nanodendrites and beaded nanoparticles, were synthesized by using the carbothermal reduction technique. Characterization of such nanostructures was carried out using scanning electron microscopy (SEM), transmission electronic microscopy (TEM), x-ray diffractometer (XRD), and Raman spectroscopy. Results showed that MoO_3 nanostructures had an orthorhombic structure. MoO_3 nanobelts were grown in the [001] direction. Raman scattering showed that ion implantation induced defects in MoO_3 single crystals, which led to higher electrical conductivity of the implanted whisker compared to that of an unimplanted whisker. SnO_2 nanowires exhibited a tetragonal rutile structure and growth direction of [101] and $[1\bar{2}\bar{1}]$ was observed.

For gas sensor applications, sensors based on MoO_3 thick film, SnO_2 thick film, SnO_2 nanostructures, and Au-impregnated SnO_2 nanostructures, were fabricated on an 8–pin IC socket. The thick films of MoO_3 and SnO_2 were developed based on precipitation technique. Gas sensing properties of the sensors were examined with ethanol concentrations of 50–1000 ppm at temperatures of 220–380°C. The

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

maximum sensor response of MoO_3 thick film, SnO_2 thick film, SnO_2 nanostructures, and Au-impregnated SnO_2 nanostructures was 11.5, 9, 43.2, and 52, respectively, at 200 ppm of ethanol concentration.

The array sensors were examined for ethanol, hydrogen, methanol, acetone, toluene, iso-propanol, gasoline, and ethanol blended gasoline. The data generated from the array sensors were chemometric studied, including Bayesian analysis, principal component analysis (PCA), and linear discriminant analysis (LDA). In addition, a row-wise standardization technique was employed to eliminate the concentration dependence of response. The results showed that these array sensors could be used as devices for e-nose application.

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์ การสร้างชุดแผงตัวรับรู้ดีบุก/โมลิบดินัมออกไซด์สำหรับประยุกต์เป็นจมูกอิเล็กทรอนิกส์

ผู้เขียน นายสุรเชษฐ์ ผดุงธิติธาดา

ปริญญา วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงมณี ว่องรัตนะไพศาล	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
รองศาสตราจารย์ ดร. นิกร มังกรทอง	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
รองศาสตราจารย์ ดร. ผ่องศรี มังกรทอง	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุภาพ ชูพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

จมูกอิเล็กทรอนิกส์ เป็นอุปกรณ์ที่มีประโยชน์ต่อการวิเคราะห์ การแยกแยะ หรือการจำแนกสารผสมเคมีเชิงซ้อน อุปกรณ์ชนิดนี้ประกอบด้วยชุดแผงตัวรับรู้ที่ตอบสนองไม่จำเพาะเจาะจงกับไอสารชนิดใดชนิดหนึ่ง โดยตัวรับรู้แต่ละตัวจะตอบสนองกับไอสารแต่ละชนิดด้วยความไวในการตอบสนองแตกต่างกันไป ทำให้ชุดแผงตัวรับรู้สามารถกำเนิดรูปแบบการนำตอบสนองที่จำเพาะสำหรับไอสารชนิดหนึ่ง เป้าหมายหลักในการพัฒนาอุปกรณ์ชนิดนี้ คือ การปรับปรุงอุปกรณ์ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อให้การใช้พลังงานน้อยลงไปด้วย และให้มีความสามารถในการตอบสนองกับไอสารต่างๆดีขึ้น โลหะออกไซด์เป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติตรงตามเป้าหมายนั้น ในงานวิจัยนี้จะเริ่มด้วยการสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ และดีบุกไดออกไซด์ จากนั้นจะเป็นการวัดสมบัติทางไฟฟ้าและทางแสงของวัสดุทั้งสอง ท้ายสุดตัวรับรู้ได้ถูกสร้างขึ้นจากฟิล์มหนา และโครงสร้างนาโนของวัสดุทั้งสองเพื่อนำไปสร้างเป็นชุดแผงตัวรับรู้สำหรับประยุกต์เป็นจมูกอิเล็กทรอนิกส์

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

สำหรับการสังเคราะห์โครงสร้างนาโน โมลิบดินัมไตรออกไซด์นาโนเพลทถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเวเปอร์ทรานสปอร์ต นอกจากนี้วิธีการฝังไอออนถูกนำมาใช้ในการปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของผลึกเชิงเดี่ยวโมลิบดินัมไตรออกไซด์ และในการสังเคราะห์โมลิบดินัมไตรออกไซด์นาโนเบลต์และนาโนไวร์ ดีบุกไดออกไซด์นาโนไวร์ที่ผสมด้วยนาโนพาร์ทิเคิลและนาโนเดนไดรท์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีคาร์โบเทอร์มอลรีดักชั่น โครงสร้างนาโนเหล่านี้ถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและแบบส่องผ่าน เครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ และเครื่องรามานสเปกโทรมิเตอร์ จากการวิเคราะห์พบว่าโครงสร้างนาโนของโมลิบดินัมไตรออกไซด์มีโครงสร้างแบบออร์โทรอมบิก โมลิบดินัมไตรออกไซด์นาโนเบลต์เติบโตไปในทิศทาง [001] จากการศึกษาการกระเจิงแบบรามานพบว่าการฝังไอออนลงไปในผลึกเชิงเดี่ยวของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ทำให้เกิดความพกพร่องในโครงสร้างผลึกซึ่งส่งผลให้มีการนำไฟฟ้าที่ดีขึ้น สำหรับดีบุกไดออกไซด์นาโนไวร์มีโครงสร้างแบบเททระโกนัลรูไทล์และทิศทางการเติบโตอยู่ในทิศ [101] และ $[1\bar{2}\bar{1}]$

ในการประยุกต์ทางการตรวจจับไอสาร ตัวรับรู้ถูกสร้างมาจากฟิล์มหนาของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ ฟิล์มหนาของดีบุกไดออกไซด์ โครงสร้างนาโนของดีบุกออกไซด์ และโครงสร้างนาโนของดีบุกไดออกไซด์ที่อาบด้วยอนุภาคนาโนของทอง ลงบนไอซีซอกเก็ตแบบแปดขา ซึ่งฟิล์มหนาของโมลิบดินัมไตรออกไซด์และดีบุกไดออกไซด์ถูกเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอน เอทานอลที่ความเข้มข้น 50-1000 ppm ถูกนำมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติทางการตรวจจับของตัวรับรู้ จากการศึกษาพบว่าค่าการตอบสนองสูงสุดของฟิล์มหนาของโมลิบดินัมไตรออกไซด์ ฟิล์มหนาของดีบุกไดออกไซด์ โครงสร้างนาโนของดีบุกออกไซด์ และโครงสร้างนาโนของดีบุกไดออกไซด์ที่อาบด้วยอนุภาคนาโนของทอง คือ 11.5, 9, 43.2, และ 52 ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นเอทานอลเท่ากับ 200 ppm

ชุดแผงตัวรับรู้ถูกนำมาใช้ในการตรวจวัดเอทานอล ไฮโดรเจน เมทานอล อะซิโตน โทลูอีน ไอโซ-โพรพานอล แก๊สโซลีน และ แก๊สโซลีนที่ผสมด้วยเอทานอล เพื่อใช้ในการศึกษาเชิงเคโมเมทริกด้วยการวิเคราะห์แบบเบเยสเซียน แบบพรินซิเพิลคอมโพเนนท์ และแบบลิเนียร์ดิสไครมิแนนท์ นอกจากนี้เทคนิคโรว์ไวส์สแตนดาร์ดไดเซชั่นยังถูกมานำใช้กำจัดการขึ้นตรงกับความ

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

เข้มข้นของการตอบสนองเพื่อปรับปรุงการแยกแยะไอสารให้ดีขึ้น จากการศึกษาพบว่าชุดแผงตัวรับรู้นี้สามารถนำไปใช้เป็นอุปกรณ์สำหรับการประยุกต์ทางจมูกอิเล็กทรอนิกส์ได้

ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved