

**DEVELOPMENT OF CHEMICAL SENSORS USING
MOLECULAR DESIGN AND THIN FILM FABRICATION**



**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIREMENTS FOR
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE (PHYSICS)
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
2009**

COPYRIGHT OF MAHIDOL UNIVERSITY

Copyright by Mahidol University

DEVELOPMENT OF CHEMICAL SENSORS USING MOLECULAR DESIGN AND THIN FILM FABRICATION

SUMANA KLADSOMBOON 5036974 SCPY/M

M.Sc. (PHYSICS)

THESIS ADVISORY COMMITTEE: TEERAKIAT KERDCHAROEN, Ph.D. (PHYSICAL CHEMISTRY), SIRAPAT PRATONTEP, Ph.D. (PHYSICS), RADCHADA BUNTEM, Ph.D. (INORGANIC CHEMISTRY)

ABSTRACT

An optical gas sensor is a device which detects and analyzes various kinds of gases based on changes in the optical properties of a thin film of sensing materials. For organic optical gas sensors, this film is fabricated from organic compounds, e.g. porphyrin molecules, which can detect vapor molecules by monitoring the optical absorption spectra. The objective of this thesis is the development of magnesium-5,10,15,20-tetraphenyl-porphyrin (MgTPP) to detect various volatile organic chemical vapors. The performance of optical gas sensors fabricated from two types of organic molecules, namely, MgTPP and 5,10,15,20-tetra-phenyl-21H,23H-porphyrin (ZnTPP), has been compared. The organic thin films were prepared from the spin coating technique. MgTPP thin films which were processed by thermal annealing under argon atmosphere exhibited responses with methanol, ethanol and isopropanol. The annealed films were investigated by an atomic force microscope (AFM). The results confirmed that the annealed films were microcrystalline. The alcohol sensitivity of the films, normalized by the alcohol molar concentration, was compared with the density functional theory (DFT) calculations for the interactions between MgTPP and VOCs molecule by varying the distance between the oxygen atom in an alcohol molecule and the magnesium atom in the porphyrin molecule. The calculations indicated some charge transfer between Mg-O bonds when porphyrin interacts with the alcohol molecule. Moreover, MgTPP films which were processed by a methanol-vapor treatment were found to yield a good sensing response only with a methanol vapor. Finally, the efficiency of optical gas sensors fabricated from two types of organic molecules, MgTPP and ZnTPP, was compared. The results from the PCA method confirmed that both gas sensors were able to separate three types of alcohol, acetone, acetic acid and three types of alcoholic beverages. MgTPP exhibited a better sensing response with methanol than ZnTPP, whereas ZnTPP showed a better sensing performance with alcoholic beverages and water.

KEY WORDS: PORPHYRINS / SPIN COATING / ORGANIC ELECTRONICS / DENSITY FUNCTIONAL THEORY / OPTICAL GAS SENSORS

79 pages

การพัฒนาหัววัดเซ็นเซอร์เคมีด้วยการออกแบบ โมเลกุลและการประกอบฟิล์มบาง
DEVELOPMENT OF CHEMICAL SENSORS USING MOLECULAR DESIGN
AND THIN FILM FABRICATION

สุมนา กัลลัสมนุรณี 5036974 SCPY/M

วท.ม. (ฟิสิกส์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์: ชีรเกียรติ์ เกิดเจริญ, Ph.D. (Physical Chemistry),
สิริพัฒน์ ประโทนเทพ, Ph.D. (Physics), รัชฎา บุญเต็ม, Ph.D. (Inorganic Chemistry)

บทคัดย่อ

ตัวตรวจจับไอทางแสง เป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจจับและวิเคราะห์ไอโมเลกุลโดยอาศัยการตรวจวัดทางแสงของฟิล์มบางที่ทำจากวัสดุอินทรีย์ซึ่งมีความไวในการจับไอโมเลกุล โดยที่โมเลกุลของพอร์ไฟรินมีคุณสมบัติในการผลิตตัวตรวจจับไอทางแสง ความมุ่งหมายของวิทยานิพนธ์เล่มนี้คือเสนอวิธีการพัฒนาคุณภาพของ MgTPP ฟิล์มในการตรวจจับไอชนิดต่างๆ และทำการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการใช้ตรวจจับไอกับ ZnTPP ฟิล์ม ในเบื้องต้นเริ่มเตรียมฟิล์มบางอินทรีย์ของ MgTPP โดยวิธีการปั่นเคลือบ จากนั้นผ่านกระบวนการอบอ่อนด้วยความร้อนในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน ซึ่งพบว่าภายหลังการอบอ่อนดังกล่าว สามารถทำให้ฟิล์มมีประสิทธิภาพในการตรวจจับไอโมเลกุลได้หลายชนิด เช่น เมทานอล เอทานอล และไอโซโพรพานอล ปรากฏการณ์จากการอบอ่อนด้วยความร้อนที่เกิดขึ้น ถูกตรวจวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์วัดแรงระดับอะตอม ผลปรากฏว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะของฟิล์มบางดังกล่าวจากสถานะเป็นผลึก ขึ้นต่อมา MgTPP ถูกใช้เพื่อบ่งชี้ชนิดของแอลกอฮอล์ ด้วยวิธีตรวจวิเคราะห์ส่วนประกอบที่สำคัญ สัญญาณตรวจจับถูกปรับบรรทัดฐานด้วยค่าความเข้มข้นเชิงโมล จากนั้นนำค่าที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลจากการคำนวณอันตรกิริยาระหว่าง MgTPP และแอลกอฮอล์ ด้วยทฤษฎีฟังก์ชันหนาแน่น พบว่ากลไกดังกล่าวเกี่ยวข้องกับถ่ายโอนประจุจากอะตอมแมกนีเซียมของ MgTPP ไปยังอะตอมออกซิเจนของแอลกอฮอล์ ในขั้นต่อมาคือการพัฒนาคุณภาพของการตรวจจับไอโมเลกุลของ MgTPP ฟิล์มโดยการอบด้วยไอเมทานอล ผลปรากฏว่าภายหลังการอบด้วยไอแอลกอฮอล์ ฟิล์มมีความไวในการตรวจจับจำเพาะไอของเมทานอลได้ดีเพียงสารเดียวเท่านั้น ในขั้นสุดท้ายตัวตรวจจับไอทางแสงถูกเตรียมจากโมเลกุลอินทรีย์สองชนิดกล่าวคือ MgTPP และ ZnTPP เพื่อใช้ในการตรวจวิเคราะห์แอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ และผลิตภัณฑ์เครื่องดื่มที่มีแอลกอฮอล์ของไทย ซึ่งพบว่าตัวตรวจจับทั้งสองมีความสามารถในการจำแนกชนิดของแอลกอฮอล์และเครื่องดื่มได้ แต่แตกต่างกันตรงที่ MgTPP มีความไวต่อไอเมทานอลสูงที่สุด ในขณะที่ ZnTPP มีความไวต่อไอของเครื่องดื่มแอลกอฮอล์และน้ำมากที่สุด