# บทที่ 1 บทนำ

## 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปี 2004 นักฟิสิกส์ชาวอังกฤษ Prof. Sir Andre Konstantin Geim และ Konstantin Novoselov แห่งมหาวิทยาลัยแมนเซสเตอร์ ได้ค้นพบวัสดุสองมิติ ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอน จัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นในแลตทิชแบบหกเหลี่ยม ลักษณะคล้ายรังผึ้ง และมีไฮบริไดเซชัน (Hybridization) แบบ sp<sup>2</sup> มีความหนาเพียง 1 อะตอม หรืออาจกล่าวได้ว่าเป็นชั้นเดียวของแกรไฟต์ (Monolayer of graphite) และเป็นอัญรูปพื้นฐานของสารประกอบคาร์บอน วัสดุดังกล่าวเรียกว่า "แกรฟีน" (Graphene) [1] ทำให้นักวิจัยทั่วโลกเกิดความตื่นตัวในการศึกษาวิจัยทั้งทางทฤษฎีและ ทางปฏิบัติ เนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะตัวที่โดดเด่นกว่าวัสดุนาโนชนิดอื่นๆ เป็นอย่างมาก มีน้ำหนักเบา มีความยืดหยุ่นสูง ความแข็งมากกว่าสแตนเลสถึง 200 เท่า มีสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางความ ร้อนที่ดีมาก โดยเฉพาะความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนหรือสภาพความคล่องถึง 200,000 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิห้อง [1-4] นอกจากนี้ สมบัติที่น่าสนใจอีกอย่างคือ สมบัติเชิงแสง ของแกรฟินในการดูดซับแสงได้ในช่วงความยาวคลื่นกว้าง ตั้งแต่อัลตร้าไวโอเลต ช่วงที่ตามองเห็นได้ และอินฟราเรด สามารถวัดค่าการดูดซับแสงได้ 2.3% จึงสามารถนำมาพัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสใช้ สำหรับงาน เช่น จอสัมผัส เซลล์แสงอาทิตย์ ไดโอดเปล่งแสง หรือในงานทางโฟโตนิกส์ และออปโต อิเล็กทรอนิกส์ยุคใหม่ เป็นต้น [5]

โครงการวิจัยนี้จึงเล็งเห็นความสำคัญของสมบัติในการตอบสนองทางแสงของวัสดุดังกล่าว และได้สังเคราะห์แกรฟืนขึ้นด้วยวิธีทางเคมีและการรีดักซันด้วยความร้อน ตรวจสอบคุณลักษณะของ แกรฟืนด้วยรามานสเปคโตสโคปี (Raman spectroscopy) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ในโหมดสะท้อนแสง (OM) แสดงลักษณะฟิล์มบางแกรฟืนที่เคลือบบนซิลิกอน และภาพจากกล้อง จุลทรรศน์แบบแรงอะตอม (AFM) แสดงความหนาของแผ่นแกรฟืน <2 nm สิ่งที่น่าสนใจคือ ผลจาก การถูกกระตุ้นและดูดกลืนแสงความยาวคลื่น 325 nm ที่อุณหภูมิ 11 K พบการคายพลังงานออกมา ในช่วงกว้างที่ตามองเห็นได้ ซึ่งแสดงถึงลักษณะ sp<sup>2</sup> cluster ของโครงสร้างอะตอมคาร์บอนมีลักษณะ คล้ายของ amorphous carbon และการเกิดขึ้นของ disorder ในแกรฟืน นอกจากนี้ ฟิล์มบางแก รฟืนที่สังเคราะห์ขึ้นถูกสร้างขึ้นเป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจวัดแสงเลเซอร์ไดโอดกำลังแสง <1000 mW ในการทดลองอย่างง่าย โดยใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 450 nm, 532 nm และ 632 nm คำนวณ ค่าการตอบสนองทางไฟฟ้าจากความต้านไฟฟ้าที่เปลี่ยนไปแบบ real-time โดยมีการป้อนกระแส ให้แก่วงจร 0.5 mA พบการตอบสนองต่อเลเซอร์ขึ้นอยู่กับความถี่หรือพลังงานของเลเซอร์ที่ตก กระทบ โดยเฉพาะแสงสีฟ้า ตามมาด้วยสีเชียว และสีแดง ตามลำดับ ซึ่งคาดว่าสามารถนำมาพัฒนา ต่อเป็นหัววัดเซนเซอร์ตรวจวัดแสงที่มีการตอบสนองและคืนสภาพได้อย่างรวดเร็วและมีความเสถียร ต่อไปได้ในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ศึกษาผลของการตอบสนองต่อแสงของวัสดุนาโนคาร์บอน เพื่อพัฒนาต่อเป็นหัววัด เซนเซอร์ตรวจวัดแสงที่มีการตอบสนอง มีคืนสภาพได้อย่างรวดเร็ว และมีความเสถียรต่อไปได้ใน อนาคต

#### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

 วัสดุนาโนคาร์บอนที่จะนำมาใช้ศึกษาผลของการตอบสนองทางแสง คือ รีดิวซ์แก รฟีนออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีคือ วิธีของฮัมเมอร์ (Hummers' method) และทำรีดักชัน ด้วยการอบที่อุณหภูมิต่ำ

 2. ตรวจสอบคุณสมบัติและลักษณะเฉพาะของแกรฟืนด้วย Raman spectroscopy แสดงลักษณะพื้นผิวด้วย optical microscope (OM) ตรวจสอบความหนาของรีดิวซ์แกรฟืนด้วย Atomic Force Microscope (AFM) และวัดสมบัติทางแสงของการดูดกลืนและแสดงการคาย พลังงานด้วย Photoluminescence spectroscopy (PL) ใช้แสงเลเซอร์ He-Cd ที่ความยาวคลื่น 325 nm วัดที่อุณหภูมิ 11 K

การวัดสมบัติทางแสงและสมบัติทางไฟฟ้า จะใช้แสงเลเซอร์ไดโอดที่มีกำลังแสง
 <1000 mW ความยาวคลื่น 450 nm, 532 nm และ 632 nm เป็นแหล่งกำเนิดแสงตกกระทบ และ</li>
 วัดการตอบสนองด้วยวิธีโพรบ 4 ขั้ว เพื่อศึกษาผลของความถี่ของแสง (ความยาวคลื่น) อีกทั้งความไว
 และพฤติกรรมในการตอบสนอง

การดำเนินการวิจัย 1ปี	เดือน											
กิจกรรม	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1. ศึกษาแนวคิด งานวิจัย และทฤษฎีที่												
เกี่ยวกับการสังเคราะห์แกรฟีน สมบัติทาง	•	-										
แสง และการประยุกต์ทางแสง												
2. สังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีต่างๆ เช่น												
Sonication-assisted method และ	•			-								
Hummers' method												
3. ตรวจสอบลักษณะเฉพาะตัวของแกรฟืนที่				↓								

#### 1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

สังเคราะห์ได้ ด้วยวิธีต่างๆ							
- Optical microscopy (OM)							
-Raman spectroscopy							
-Atomic force microscopy (AFM)							
- Photoluminescence spectroscopy							
(PL)							
4. ออกแบบการทดลองในการนำแกรฟันมา							
ประยุกต์เป็นเซนเซอร์แสง							
5 .ศึกษาพฤติกรรมในการตรวจวัดแสงด้วยวัด				•			
การเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้า						-	
7. สรุปผลและวิเคราะห์ผล/ เผยแพร่งานวิจัย							
เช่น ในการประชุมวิชาการหรือตีพิมพ์ใน						•	-
วารสารวิชาการทั้งระดับชาติและนานาชาติ							

## 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

 เงื่อนไข และพฤติกรรมการตอบสนองต่อแสงของวัสดุนาโนคาร์บอน ได้แก่ รีดิวซ์แก รฟีนออกไซด์และนาโนแกรไฟต์

 เซนเซอร์แสงจากวัสดุนาโนคาร์บอน ที่มีความไวในการตอบสนองและคืนสภาพ มี ความเสถียร

3. ผลงานวิจัยสามารถเผยแพร่ในวารสารระดับชาติ หรือนานาชาติที่มี impact factor หรือเข้าร่วมประชุมวิชาการระดับนานาชาติได้

# บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แกรฟีน สมบัติ และการสังเคราะห์

แกรฟัน (Graphene) [1, 6-8] เป็นวัสดุสองมิติที่ประกอบด้วยอะตอมคาร์บอนจัดเรียงตัว กันอย่างหนาแน่นในแลตทิซแบบหกเหลี่ยม ลักษณะคล้ายรังผึ้ง และมีไฮบริไดเซชัน (Hybridization) แบบ sp<sup>2</sup> มีความหนาเพียง 1 อะตอม หรืออาจกล่าวได้เป็นชั้นเดียวของแกรไฟต์ หรือประมาณ 0.335 nm ดังภาพที่ 1(a) และเป็นอัญรูปพื้นฐานของสารประกอบคาร์บอนอื่นๆ ได้แก่ แกรไฟต์, คาร์บอนนาโนทิวป์ และ ฟลูเลอรีน แกรฟันเป็นวัสดุสารกึ่งโลหะ หรือเป็นสารกึ่งตัวนำที่ไม่มีแถบ ช่องว่างพลังงาน มีความสัมพันธ์ของพลังงานกับเวกเตอร์คลื่นของอนุภาคพาหะ (charge carriers) ในโซนบรูลลวน (Brillouin zone) เป็นแบบเชิงเส้น ดังภาพที่ 2 จึงทำให้แกรฟันมีความแตกต่างจาก วัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดอื่น และทำให้เกิดสมบัติทางไฟฟ้าที่มีลักษณะเฉพาะตัว มวลยังผล (Effective mass) ของอิเล็กตรอนและโฮลในแกรฟันเป็นศูนย์ และมีพฤติกรรมเลียนแบบอนุภาคเฟอร์มิออนแบบ สัมพัทธภาพ มีการเคลื่อนที่แบบไม่มีการกระเจิงใดๆ (Ballistic transport) ด้วยความเร็วของอนุภาค m/s ซึ่งอธิบายได้ด้วยสมการการเคลื่อนที่ของดิแรก (Dirac equation) สำหรับอนุภาคสปิน 1/2

Electronic dispersion ของแกรฟีนคำนวณจาก Tight binding approximation ประกอบ ด้วยแถบพลังงาน 2 แถบคือ แถบวาเลนซ์หรือแถบของโฮล (แถบล่าง) และแถบคอนดักชัน ของอิเล็กตรอน (แถบบน) จุดที่ทั้งสองแถบสัมผัสกันเรียกว่า จุดดิแรก (Dirac point) มี 6 จุด สัมพันธ์ กับตำแหน่งของอะตอมคาร์บอน



**ภาพที่ 1**: อัญรูปของสารโครงสร้างคาร์บอน (a) แกรฟีน (2 มิติ), (b) แกรไฟต์ (3 มิติ), (c) คาร์บอน นาโนทิวป์ (1 มิติ) และ (d) ฟลูเลอรีน (0 มิติ) [6]



**ภาพที่ 2 :** Electronic dispersion ของแลตทิชหกเหลี่ยมในแกรฟีน [7] ซึ่งมีแถบพลังงานของ อิเล็กตรอนและโฮลสัมผัสกันที่จุดดิแรก

มีสมการพลังงานที่อธิบายได้ด้วย

$$E\left(k_{x},k_{y}\right) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos^{2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x}\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}a_{0}k_{x}\right)\cos\left(\frac{3}{2}a_{0}k_{y}\right)}$$
(1)

เมื่อ  $t~(\approx 2.8~eV)$  คือพลังงาน hopping ระหว่างอะตอมคาร์บอนที่ใกล้ที่สุด และ  $a_{_0}(\approx 1.418~{
m \AA})$  เป็นระยะห่างระหว่างอะตอม C – C

ในเชิงปฏิบัติ มีรายงานวิจัยแสดงสมบัติต่างๆ สามารถสรุปได้ดังนี้

 ค่าความนำไฟฟ้าของแกรฟีนมีค่าต่ำสุดไม่เป็นศูนย์ แม้ความหนาแน่นของประจุไฟฟ้า เป็นศูนย์

 ปรากฏการณ์ควอนตัมฮออล์ในแกรฟีนเป็นแบบจำนวนเต็มครึ่ง สอดคล้องกับ ความสัมพันธ์ของพลังงานเชิงเส้นของอนุภาคดิแรกอิเล็กตรอน

 มวลไซโคลตรอน (Cyclotron mass, m<sub>c</sub>) ของอนุภาคเฟอร์มิออนในแกรฟีน มีสภาพ ไร้มวล (Massless) สามารถอธิบายได้ด้วย

$$m_c = \frac{E_F}{v_F^2} \tag{2}$$

 เกิดปรากฏการณ์ขัดแย้งของไคล์น (Klein paradox) กล่าวคือ อนุภาคพาหะในแก รฟินสามารถเคลื่อนที่ทะลุผ่านกำแพงศักย์ได้ 100% เมื่ออนุภาคพาหะนั้นตกกระทบกำแพงศักย์ที่มุม ศูนย์ แตกต่างจากอนุภาคพาหะในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดอื่นๆ ซึ่งจะเกิดการลดทอนพลังงานขณะที่ เคลื่อนที่ทะลุผ่านกำแพงศักย์ นอกจากนี้ยังมีสมบัติอื่นๆ ที่น่าสนใจและสำคัญต่อการประยุกต์ใช้ เช่น มีความเข้มข้น ของตัวนำพาหะสูงอยู่ในระดับ 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> มีความยาวคลื่นเฟอร์มิ  $\lambda_{\rm F} \approx 50$  - 100 nm ระยะทาง อิสระเฉลี่ย (Mean free path) ~400 nm มีการนำความร้อนสูง แต่สภาพต้านทานต่ำ ซึ่งน้อยความ ของเงินที่อุณหภูมิห้อง และอันตรกิริยาระหว่างสปินของการเคลื่อนที่ของตัวนำพาหะ (spin-orbit coupling) ต่ำ จึงคาดว่าแกรฟีนจะถูกนำมาใช้เพื่อทดแทนซิลิกอนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ ที่ใช้ กันอยู่ในปัจจุบัน ไม่ว่าจะเป็นเซนเซอร์ โซลาร์เซลล์ ทรานซิสเตอร์ เป็นต้น โดยเฉพาะไมโครซิปใน คอมพิวเตอร์ ทั้งยังเพิ่มประสิทธิภาพให้แก่อุปกรณ์เหล่านั้น ในแง่ของความเร็วที่เพิ่มขึ้น ลดการ สูญเสียพลังงาน และราคาถูก

ในการสังเคราะห์แกรฟีน [8] สามารถทำได้หลายวิธีซึ่งสรุปได้ดังภาพที่ 3 แบ่งตาม กระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโน คือ กระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่าง (Top-down) และแบบ ล่างสู่บน (Bottom-up) ในกระบวนการสังเคราะห์แบบบนลงล่างแบ่งเป็นการลอกแผ่นแกรฟีน โดยตรง เช่น ใช้สก๊อตเทปลอกแผ่นแกรฟีนจากแกรไฟต์บริสุทธิ์ การใช้เข็ม AFM ลากแผ่นแกรฟีน ออกมา และการสังคราะห์ทางเคมี เช่น การ Sonication หรือการสั่นด้วยเสียงความถี่สูง และการ รีดิวซ์จากแกรฟีนออกไซด์ ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบล่างสู่บน ได้แก่ กระบวนการไพโรไลซิส การปลูกฟิล์มบางแกรฟีนแบบผลึกเดี่ยว การปลูกฟิล์มบางแกรฟีนด้วยไอระเหยทางเคมี เป็นต้น ซึ่งวิธี กระบวนการสังเคราะห์แบบล่างสู่บนจะเป็นวิธีที่ซับซ้อนยุ่งยาก ต้องใช้เครื่องมือขั้นสูง แต่ให้ปริมาณ ของแกรฟีนจำนวนมาก ส่วนใหญ่จะทำในระดับอุตสาหกรรม ส่วนกระบวนการสังเคราะห์แบบบนลง ล่างสามารถทำได้ง่ายกว่า สามารถทำในระดับห้องปฏิบัติการและงานวิจัยได้



ภาพที่ 3 : แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์แกรฟืน [8]

## 2.1.1 การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี Sonication

วิธี Sonication หรือการใช้คลื่นเสียงที่ความเข้มสูงช่วยในการสังเคราะห์แกรฟัน [9-14] เนื่องจากคลื่นเสียงสามารถเดินทางผ่านไปในตัวกลางที่เป็นของเหลวหรือสารละลายได้ ถ่ายทอด พลังงานให้แก่ของเหลวทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความดันส่วนอัด (compression) และส่วนขยาย (rarefaction) จึงเกิดฟองสุญญากาศขนาดเล็กในของเหลวจำนวนมากโดยเฉพาะบริเวณส่วนอัดซึ่งมี ความดันสูง เรียกว่า Cavitation และเกิดการระเบิดของฟองอากาศในเวลาต่อมา โดยปกติ cavitation หรือจุดความร้อนขนาดเล็กๆนี้ จะมีอุณหภูมิสูงมากถึง 5,000 K และอาจมีความดันถึง 2,000 atm ขึ้นอยู่กับความถี่หรือพลังงานของคลื่นเสียง ซึ่งการระเบิดดังกล่าวสามารถทำให้โมเลกุล ของเหลวมีความเร็วถึง 280 m/s [10] ภาพที่ 4 แสดงกระบวนลอกแผ่นแกรฟันจากแกรไฟต์ด้วย วิธีการ Sonication ซึ่งเกิดฟองอากาศขนาดเล็กหรือ cavitation และแรงระเบิดที่มากกว่าแรงแวน เดอร์วาล์ล ทำให้สามารถลอกชั้นของแกรฟันออกได้ ปรากฏการณ์นี้น้ำมาใช้ในทาง Sonochemistry ทำอันตรกิริยาระหว่างพลังงานกับสสารด้วยจุดความร้อนที่เกิดขึ้นภายในฟองอากาศขนาดเล็ก เมื่อมี การลดอุณหภูมิด้วยอัตรา >1,010 K/s ซึ่งใช้สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนได้ [11]



ภาพที่ 4 : แผนภาพแสดงวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี Sonication

สำหรับการเตรียมแกรฟีน การใช้คลื่นเสียงเป็นวิธีทางเลือกหนึ่งที่สามารถให้ผลแผ่น แกรฟีนค่อนข้างใหญ่ และเป็นวิธีที่ง่าย สังเคราะห์ได้ในปริมาณมาก ซึ่งได้มีการพัฒนาโดยสังเคราะห์ ในสารละลายต่างๆ เช่น กรดอินทรีย์ แอลกอฮอล์ น้ำ และมีการฉายแสงเพื่อเพิ่มพลังงานให้แก่ โมเลกุลทำให้สามารถแยกชั้นของแกรฟีนออกจากแกรไฟต์ได้ดีขึ้น

มีรายงานการวิจัยได้เสนอถึงการใช้วิธี Sonication ในการสังเคราะห์แกรฟีนจาก แกรไฟต์ในรูปแบบของสารละลาย โดยใช้ตัวทำละลายที่มีค่าพลังงานผิว (Surface energy) ตรงกับ ของแกรฟีน เช่น N-methyl-pyrrolidone (NMP) [12] ทำให้ได้ชั้นของแกรฟีนที่หลุดลอกออกมา เป็นชั้นที่บางมาก และกระจายตัวได้ดีมาก แต่ Lotya [13] ได้แสดงให้เห็นว่าชั้นของแกรฟีนสามารถ ถูกลอกได้ในน้ำ และกระจายตัวได้ดีเช่นเดียวกัน เมื่อมีการใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ภายใต้ วิธี Sonication แกรฟีนจะกระจายตัวอยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งง่ายต่อการนำไปผสมหรือคอมโพสิท กับสารชนิดอื่น เช่น อนุภาคนาโนของโลหะ โพลิเมอร์ เป็นต้น

Stankovich *et al.* [14] สังเคราะห์แกรฟีนด้วยการลอกภายใต้คลื่นเสียงความถี่สูง (Ultrasonication) ภาพที่ 5 แสดงภาพจาก AFM ในโหมด non-contact ของแผ่นแกรฟีน ออกไซด์ ที่ถูกลอกด้วยคลื่นเสียงความถี่สูงนี้ ที่ความเข้มข้น 1 mg/mL ในน้ำ แสดงความหนา ~1 nm อย่าง สม่ำเสมอทุกแผ่น



**ภาพที่ 5** : ภาพจาก AFM โหมด non-contact ของแผ่นแกรฟีนออกไซด์และความหนาที่ตำแหน่ง ต่างๆ [14]

## 2.1.2 การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีรีดักชันจากแกรฟีนออกไซด์

แกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) เป็นแกรฟีนที่มีการดัดแปลงทางเคมี (Chemically modified graphene) เตรียมจากกระบวนการปฏิกิริยาออกซิเดชันของแกรไฟต์ และ ้ลอกเป็นชั้นเดียวของแกรฟีน ซึ่งสัดส่วนของปริมาณอะตอมของคาร์บอนต่อออกซิเจน (C/O) น้อยกว่า 3.0 และสัดส่วนที่ดีที่สุดมีค่าใกล้เคียง 2.0 [15-16] ภาพที่ 6 แสดงโครงสร้างแผ่นคาร์บอนใน กระบวนการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันของแกรไฟต์ด้วยการทำปฏิกิริยากับกรดแก่[16] จาก แบบจำลองของ Lerf – Klinowski [19] แสดงหมู่ออกไซด์แทรกระหว่างชั้นของแกรไฟต์หรือบนผิว ของแผ่นแกรไฟต์ โดยเฉพาะกลุ่ม 1,2-epoxides ส่วนบริเวณขอบจะมีกลุ่ม และ hydroxyl carboxyl และ hydroxyl เกาะเป็นส่วนใหญ่ และอาจมี 5- และ 6-membered lactols [20] ทำให้ d-spacing จาก 0.335 nm ขยายถึง 2-3 เท่า เรียกสารที่ได้ว่า แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite oxide) ้จากนั้นสามารถแยกชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์ในน้ำหรือในตัวทำละลายเป็นชั้นเดียวเรียก แกรฟีน ้ออกไซด์ (Graphene oxide) เมื่อทำปฏิกิริยารีดักชั้นกับ hydrazine hydrate (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) จะได้รีดิวซ์แก รฟื่นออกไซด์ (Reduced graphene oxide) ซึ่งหมู่ออกไซด์ส่วนใหญ่ที่อยู่บริเวณผิวของแผ่นแกรฟืน หลุดออก อาจมีหลงเหลือตามขอบบ้าง อย่างไรก็ตาม การทำรีดักชั้นสามารถทำด้วยการให้อุณหภูมิสูง [4] เพื่อกำจัดออกซิเจนที่สร้างพันธะกับกลุ่ม aromatic carbon, การใช้คลื่นไมโครเวฟ, การใช้แสง เป็นต้น [19-20]



**ภาพที่ 6** : แสดงโครงสร้างแผ่นคาร์บอนในกระบวนการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของ มีหมู่ออกไซด์ แทรกระหว่างชั้นของแกรไฟต์เรียก แกรไฟต์ออกไซด์ จากนั้นลอกชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์ในน้ำหรือ ในตัวทำละลาย ชั้นเดียวที่หลุดลอกมาเรียก แกรฟีนออกไซด์ เมื่อทำปฏิกิริยารีดักชันกับ hydrazine hydrate (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) จะได้รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ [16-19]

## 2.2 การประยุกต์ใช้ทางแสงและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 การดูดซับแสงของแกรฟีน (Optical absorption)

การดูดซับแสงของแกรฟีน (Optical absorption) เป็นผลจากโครงสร้างไฮบริดได เซชัน sp<sup>2</sup> ของแกรฟีน ซึ่งมีอิเล็กตรอนอิสระในออบิทัล p<sub>z</sub> ของอะตอมคาร์บอนใน sublattice รังผึ้ง (ภาพที่ 2) ออบิทัลที่ overlap ของสถานะ  $\pi$  และ  $\pi^*$  นี้ทำให้เกิดสมบัติต่างๆที่เฉพาะตัวโดยเฉพาะ ด้านแสงและการตอบสนองต่อแสง แกรฟีนสามารถตอบสนองต่อแสงได้ในช่วงกว้างตั้งแต่อินฟราเรด ไกลถึงอัลตร้าไวโอเลต ดังนี้ [21-22]

 ช่วงอินฟราเรดไกล (Far-infrared) การตอบสนองทางแสงเป็นผลมาจาก อิเล็กตรอนอิสระย้ายสถานะในแถบพลังงานเดียวกัน (intraband transition) สามารถอธิบายได้ด้วย แบบจำลองของ Drude [22] ถึงพฤติกรรมการเคลื่อนย้ายอิเล็กตรอนในแกรฟีนเสมือนดิแรกเฟอร์มิ ออนไร้มวล (Massless Dirac fermions) พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity) ขึ้นอยู่กับความถี่ (Drude-like frequency dependence) และเพิ่มขึ้นอย่างมากที่ความถี่ระดับ THz ค่า Drude weight (D) สำหรับ electron-hole ที่สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (3) เกิดความไม่สมมาตร

$$D = \frac{v_F e^2}{\hbar} \sqrt{\pi |n|} \tag{3}$$

เมื่อ  $v_F=1.1 imes 10^6~m/s$  เป็นความเร็วเฟอร์มิ

|n| เป็นความหนาแน่นอนุภาคพาหะ

และละเว้นผลเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอน-อิเล็กตรอน นอกจากนี้ยัง พบว่า สามารถควบคุมการตอบสนองต่อแสงในช่วงอินฟราเรดไกลของอนุภาคพาหะในแกรฟีนได้ด้วย การกระตุ้นพลาสมอน (Plasmonic excitation)

 2. ช่วงอินฟราเรดกลาง-ใกล้ (Mid- to Near- infrared) การดูดซับแสงในช่วงนี้ไม่ ขึ้นอยู่กับความถี่และค่อนข้างมีค่าคงที่ประมาณ สมบัติทางแสงสามารถควบคุมได้ด้วย electrostatic gate ซึ่งทำให้ค่าพลังงานเฟอร์มิเกิดการ shift และเหนี่ยวนำให้เกิด Pauli blocking (สถานะของ อิเล็กตรอนถูกบรรจุเต็ม จนอิเล็กตรอนอิสระไม่สามารถเข้ามาเติมได้อีกจึงไม่เกิดการเคลื่อนย้าย อิเล็กตรอน)

 ช่วงอัลตร้าไวโอเลต (Ultraviolet) เป็นการตอบสนองในสเปตรัมรูปอานม้าหรือ จุดที่มีลักษณะเป็น singularity (ภาพที่ 2) ของแกรฟีน ซึ่งเป็นพฤติกรรมเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงอาจ ทำให้เกิดเอกซิตอน (Excitonic effect)

2.2.2 การศึกษาทางแสงจาก Photoluminescence

การเปล่งแสง (Luminescence) เป็นการปล่อยแสง (Emission) ของสสารซึ่งเป็น cold body radiation คือไม่ได้เกี่ยวข้องกับการปล่อยความร้อน การเปล่งแสงนี้มีอยู่หลายชนิด ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้กระตุ้น (Excitation energy) กล่าวคือ [en.wikipedia.org] Chemiluminescence (CL) เป็นการปล่อยแสงที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาทางเคมี ทำให้โมเลกุลของ สารถูกกระตุ้นอยู่ในสภาวะ intermediate [◊] เช่น ปฏิกิริยาของลูมินอลกับไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ เกิด vibronic (3-APA, [◊]) ในสภาวะ intermediate ซึ่งถูกกระตุ้นขึ้นในไปสถานะ fluorescing เมื่อมีการคายพลังงานออกมาขณะลดสถานะลงมาชั้นที่ต่ำกว่า เกิดผลิตภัณฑ์เป็น 3aminophthalate (3-APA) จึงมีการปล่อยแสงออกมา

luminal + hydrogen peroxide  $\rightarrow$  3-APA[ $\Diamond$ ]  $\rightarrow$  3-APA + light

Crystalloluminescence (XTL) เป็นการปล่อยแสงระหว่างกระบวนการ crystallization เช่น การ เกิดผลึกของ certain salt ในเฟสของของเหลว แต่ยังไม่มีการอธิบายการเกิดปรากฏการณ์ที่แน่ชัดได้ Electroluminescence (EL) เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นทั้งทางแสงและทางไฟฟ้า ซึ่งวัสดุเช่น สารกึ่ง ตัวนำ อิเล็กตรอนและโฮลอาจจะถูกแยกกันในรอยต่อ p-n เมื่อมีการกระตุ้นจากอิเล็กตรอนในกระ ไฟฟ้าที่ไหลผ่านหรืออยู่ในสนามไฟฟ้าความเข้มสูง จะปลดปล่อยแสงหรือโฟตอนออกมา ซึ่งนำมาใช้ ทำเป็นหน้าจอต่างๆ (สาร phosphors) หรือ LED

Photoluminescence (PL) เป็นปรากฏการณ์ปลดปล่อยแสงซึ่งถูกกระตุ้นด้วยโฟ ตอนหรือเป็นการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า หรือเรียกว่าเป็นการปล่อยแสงโดยกระตุ้นด้วยแสงนั่นเอง ปรากฏการณ์ปล่อยแสงที่เกิดขึ้นแสดงดังภาพที่ 7 แบ่งออกเป็น การวาวแสง (Fluorescence) และ การเรืองแสง (Phosphorescence) ทั้งสองปรากฏการณ์ต่างกันที่กระบวนการกลับมาสู่สถานะพื้น



**ภาพที่ 7:** แผนภาพพลังงานแสดงการดูดกลืนโฟตอนและกระบวนการต่างๆที่เกี่ยวกับการปล่อยแสง ย่านฟลูออเรสเซนต์และฟอสฟอเรสเซนต์ *[www.renishaw.com]* 

PL ในวัสดโครงสร้างนาโนของอะมอร์ฟัสคาร์บอน มีรายงานว่าเกิดขึ้นเนื่องจากการ รวมกันของอิเล็กตรอนและโฮลใน band-tail state โดยครัสเตอร์ของ sp<sup>2</sup> Henley, *et al.* [23] ี แสดงให้เห็นถึงการปล่อยแสงในสเปคตรัม PL ที่อุณหภูมิ 6 K ออกมาในช่วงที่ตามองเห็นของอะมอร์ ้ฟัสคาร์บอนในโครงสร้างระดับนาโนที่ไม่มีพันธะ (เนื่องจากเคยมีการศึกษาก่อนหน้านี้ว่าการเกิดพันธะ กับไฮโดรเจนทำให้ค่า PL เพิ่มสูงขึ้น) ด้วยเลเซอร์แสงในการกระตุ้น ความยาวคลื่น 488 nm พบว่า peak ของการปล่อยแสงมีความ board ค่อนข้างมากและสามารถแยกออกเป็น peak ต่างๆกันกับ การฟิตด้วยฟังก์ชัน Gaussian ที่ตำแหน่ง 575 nm มี peak ค่อนข้างชัดและที่ตำแหน่งราวๆ 700 nm ค่อนข้าง board เนื่องจากอิเล็กตรอนของคาร์บอนถูก localized และ polarized ในครัสเตอร์ ของ sp<sup>2</sup> [23] นอกจากนี้ Cuong, *et al.* [24] ได้ศึกษาสมบัติเชิงแสงของแกรฟินที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ทางเคมีจากสเปคตรัมรามานและสเปคตรัม PL ซึ่งเสนอว่าทั้งสเปคตรัม PL ทั้งสามดังภาพที่ 8(c) ของ แกรฟีนออกไซด์ (GO) เปรียบเทียบกับของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยสารเคมี (CRG) และด้วย ความร้อนที่ 700°C (TRG) วัดด้วยเลเซอร์กระตุ้นความยาวคลื่น 325 nm มีความ board ้ค่อนข้างมากคล้ายกันกับของโครงสร้างนาโนอะมอร์ฟัสคาร์บอนและฟิตด้วยฟังก์ชัน Gaussian พบ peak ที่ตำแหน่งต่างๆ ได้แก่ 513, 559, 620 และ 689 nm ซึ่ง GO และ TRG มีความกว้างของ peak มากกว่าและมีความคล้ายกัน คาดว่าเป็นผลจาก disorder ในโครงสร้าง sp<sup>3</sup> และการ localize อิเล็กตรอนในแถบช่องว่างพลังงานโดยเฉพาะของ GO แต่เมื่อถูกรีดิวซ์และกำจัดหมู่ฟังก์ชัน ออกไซด์ต่างๆ ทำให้ช่องว่างพลังงานแคบลง จะเห็นชัดเจนในสเปคตรัมของ CRG อิเล็กตรอนมี พฤติกรรมเคลื่อนที่แบบ tunnel barrier ผ่านบริเวณรอยต่อของครัสเตอร์ จึงพบ blue-shift ปล่อย

ในช่วงแสงที่ตามองเห็นได้ขึ้นอยู่กับปริมาณของ defect และขนาดของแผ่นครัสเตอร์ อย่างไรก็ตาม กลไกจริงๆ ของการปล่อยแสงในแกรฟีนยังคงไม่ชัดเจนเพราะปัจจัยในการทำรีดักชันแกรฟีนที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีนั้นมีผลต่อการควบคุมการเกิดช่องว่างพลังงาน



**ภาพที่ 8:** (a) ภาพ SEM ลักษณะฟิล์มอะมอร์ฟัสคาร์บอนซึ่งเป็นลักษณะของนาโนครัสเตอร์ [23] (b) สเปคตรัม PL ซึ่งใช้เลเซอร์กระตุ้นที่ความยาวคลื่น 488 nm และฟิตด้วยฟังก์ชัน Gaussian [23] (c) สเปคตรัม PL ที่อุณหภูมิห้องของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์ [24]

เนื่องจากสมบัติทางแสงและอิเล็กทรอนิกส์ที่น่าสนใจของแกรฟีน จึงมีงานวิจัยมากมายที่ นำแกรฟีนมาประยุกต์ใช้ในโฟโตนิกส์และออปโตอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งเป็นการประสานความโดดเด่นของ สองสมบัติเข้าด้วยกัน ตัวอย่างเช่น โซลาร์เซลล์, ไดโอดเปล่งแสง, หน้าจอสัมผัส, อุปกรณ์ตรวจจับแสง และ ultrafast laser เป็นต้น [5]

1. ตัวนำโปร่งใส (Transparent conductors) เป็นอุปกรณ์ออบโตอิเล็กทรอนิกส์นำมาใช้ ใน จอสัมผัส ไดโอดเปล่งแสง โซลาร์เซลล์ จำเป็นต้องใช้วัสดุที่มีความต้านทานต่ำในขณะที่มีความ โปร่งใสสูง ในปัจจุบันตัวนำโปร่งใสทำมาจากวัสดุสารกึ่งตัวนำ เช่น อินเดียมออกไซด์ (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ซิงค์อ อกไซด์ (ZnO), ดีบุกออกไซด์ (SnO<sub>2</sub>) เป็นต้น อินเดียมออกไซด์เจือดีบุก (ITO) [25-26] เป็นวัสดุสาร กึ่งตัวนำชนิด n-type ประกอบด้วย  $\bigcirc$ 90% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ  $\bigcirc$ 10% SnO<sub>2</sub> สมบัติทางไฟฟ้าและทางแสง ของ ITO เป็นผลมาจาก impurities อะตอมดีบุกเป็น n-type donor สามารถดูดซับแสงเนื่องจาก การเคลื่อนย้ายอิเล็กตอนในแถบพลังงานเดียวกัน มีการกระเจิงของอิเล็กตรอนอิสระจากอะตอมของ ดีบุกซึ่งเป็นผลจาก grain boundary ที่ระดับพลังงานต่ำๆ โดยทั่วไป ITO มีค่าการส่องผ่านแสง T = 80% ที่ความยาวคลื่น 550 nm และมีค่าความต้านทานต่ำ R<sub>s</sub> ~ 10  $\Omega/\Box$  บนกระจก และ R<sub>s</sub> ~ 60 – 300  $\Omega/\Box$  บน อย่างไรก็ตาม polyethylene terephthalateITO นั้นมีราคาแพง เนื่องจาก อินเดียม กระบวนการผลิตที่ซับซ้อน การสร้าง pattern ที่ยุ่งยาก และการตอบสนองได้ทั้งในสภาพที่ เป็นกรดและสภาพทั่วไป นอกจากนี้ การนำ ITO มาใช้ในจอสัมผัสโค้งงอได้ อาจเกิดปัญหาการ แตกหัก รวมไปถึงอุปกรณ์ตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสต่างๆ ต้องมีการพัฒนาควบคู่ไปด้วย เช่น กริดโลหะ เส้น ลวดนาโนโลหะ จึงคาดว่าวัสดุนาโนคาร์บอนอย่างแกรฟีนและคาร์บอนนาโนทิวป์จะถูกนำมาทดแทน ในอนาคต

Wu et al. [27] ได้เริ่มต้นการเตรียมฟิล์มแกรฟีนออกไซด์ตัวนำโปร่งใส (Graphene oxide-based transparent conductive films, GOTCFs) แต่เนื่องจากความเป็นฉนวนของแกรฟีน ออกไซด์ จึงทำรีดักชันด้วย dimethylhydrazine และให้ความร้อน ช่วยเพิ่มความนำไฟฟ้าจาก  $R_s = 4 M \Omega / \Box$  เหลือเพียง  $R_s = 800 \Omega / \Box$  ที่ค่าการส่องผ่าน T = 82%

Blake *et al.* [28] รายงานแกรฟินตัวนำโปร่งใส (Graphene-based transparent conductive films, GTCFs) ที่ดีที่สุด ณ ตอนนี้ ซึ่งเตรียมด้วยวิธีการกรองสุญญากาศและใช้ความ ร้อน ทำให้ได้ค่าความต้านทาน Rs = 5 kΩ/□ ที่ค่าการส่องผ่าน T = 90% การที่ค่าความต้านทาน ยังคงสูงอยู่เมื่อเทียบกับของ ITO เป็นเพราะแกรฟินที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กๆ และเป็นการ assembly กันของแผ่นเล็กๆ เหล่านั้น และพบว่าค่าความต้านทานลดลงเมื่อแผ่นแกรฟินมีขนาดใหญ่ ขึ้น แต่ค่าการส่องผ่านลดลง

2. โซลาร์เซลล์ (Photovoltaic devices) หรือโฟโตโวลเทอิกเซลล์ เป็นอุปกรณ์ที่แปลง พลังงานแสงให้เป็นพลังงานไฟฟ้า ประสิทธิภาพการแปลงพลังงานหาได้จาก

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{inc}}$$
 (4)  
เมื่อ  $P_{\max} = V_{OC} \times I_{SC} \times FF$   
 $P_{inc}$  เป็นพลังงานตกกระทบ  
 $I_{SC}$  เป็นกระแส short-circuit สูงสุด

 $V_{oc}$  เป็นแรงดัน open-circuit สูงสุด

 $FF = \left(V_{\max} \times \mathbf{I}_{\max}\right) / \left(V_{OC} \times \mathbf{I}_{SC}\right)$ 

ปัจจุบันเทคโนโลยีโซลาร์เซลล์มักใช้ซิลิกอนเป็นส่วนหลัก มีประสิทธิภาพ 25.6% ซึ่ง รายงานว่า พัฒนาโดยการใช้ perovskite/silicon multijunction ขนาด 1 cm<sup>2</sup> ให้ค่าสูงถึง 1.65 V [29] นอกจากนี้ยังมีการใช้โพลิเมอร์นำไฟฟ้ามาทำเป็น Organic photovoltaic cells ซึ่ง ประกอบด้วยตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส, ชั้น photoactive และขั้วไฟฟ้า การทำงานอาศัยหลักการของ charge transport เมื่อมีการดูดซับแสง แต่ยังให้ประสิทธิภาพที่ค่อนข้างต่ำ สำหรับโซลาร์เซลล์สีย้อม ไวแสง จะใช้อิเล็กโทรไลต์เป็นตัวกลางนำไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วย photoanode เป็นนาโนคริสตัล มีรู พรุนสูงอย่าง TiO<sub>2</sub> และโมเลกุลสีย้อม เคลือบลงบนตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส เมื่อแสงตกกระทบโมเลกุลสี ย้อมจะถูกกระตุ้นทำให้เกิดคู่ electron-hole อิเล็กตรอนใน TiO<sub>2</sub> จะถูกกระตุ้นขึ้นไปในแถบนำ ไฟฟ้าและเคลื่อนที่ไปยัง counter-electrode ส่วนโมเลกุลสีย้อมจะ คืนสภาพโดยการได้รับ อิเล็กตรอนจากอิเล็กโทรไลต์ ปัจจุบัน ITO เป็นวัสดุที่มักนำมาทำเป็น photoanode และ cathode โดยเคลือบแพลททินัม แกรฟืน ถูกนำมาพัฒนาในโฟโตโวลเทอิก เป็นตัวนำไฟฟ้าโปร่งใส, ขั้ว photoactive, ช่องทางสำหรับการเคลื่อนย้ายพาหะ และคะตะลิสต์ ภาพที่ 9 (a-c) แสดงโครงสร้างของโซลาร์เซลล์ จากสารอนินทรีย์, สารอินทรีย์ และสีย้อมไวแสง ตามลำดับ ที่มีการนำแกรฟีนมาใช้เป็นตัวนำโปร่งใส Wang *et al.* [30] ใช้ GTCFs จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีสร้างโซลาร์เซลล์มีประสิทธิภาพ  $\Box 0.3\%$  ส่วนโซลาร์เซลล์ที่ทำจากรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ มีประสิทธิภาพ  $\Box 0.4\%$  ความต้านทาน R<sub>s</sub> = 1.6 k $\Omega/\Box$  แต่มีค่าการส่องผ่านต่ำเพียง 55% De Arco *et al.* [31] สังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี Chemical vapor deposition (CVD) สำหรับเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใส พบว่าให้ความต้านทาน R<sub>s</sub> = 230  $\Omega/\Box$  และค่าการส่องผ่าน 72%

3. ไดโอดเปล่งแสงอินทรีย์ (Organic Light-emitting diode, OLED) จะมีชั้นของสาร เปล่งแสง (Emissive layer) ระหว่างขั้วนำไฟฟ้า อย่างน้อยด้านหนึ่งต้องมีความโปร่งใส วัสดุดังกล่าว มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีระดับชั้นพลังงาน 2 ชนิด ได้แก่ ชั้นพลังงานที่มีอิเล็กตรอนบรรจุอยู่เต็ม (Highest occupied molecular orbital, HOMO) และชั้นพลังงานว่างเปล่าที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ อยู่ (Lowest unoccupied molecular orbital, HOMO) และชั้นพลังงานว่างเปล่าที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ อยู่ (Lowest unoccupied molecular orbital, HOMO) และชั้นพลังงานว่างเปล่าที่ไม่มีอิเล็กตรอนบรรจุ อยู่ (Lowest unoccupied molecular orbital, HOMO) เมื่อป้อนแรงดันยังขั้วไฟฟ้าทั้งสอง กระแส อิเล็กตรอนไหลจากขั้วลบ (cathode) ไปยังขั้วบวก (anode) โฮลจะเคลื่อนที่จากขั้วบวกเข้าไปใน HOMO ขณะที่อิเล็กตรอนจากขั้วลบจะเคลื่อนที่ไข้าไปใน LUMO เกิดแรงทางไฟฟ้าทำให้อิเล็กตรอน และโฮลดึงดูดเข้าหากันและรวมตัวกันเป็นเอกซิตอนอยู่ในบริเวณใกล้ๆ สารเปล่งแสง เนื่องจากโฮลใน โมเลกุลสารกึ่งตัวนำอินทรีย์สามารถเคลื่อนที่ได้ง่ายกว่า ทำให้เกิดการลดระดับชั้นพลังงานของ อิเล็กตรอนและเกิดการคายพลังงาน แผ่รังสีออกมาในช่วงที่ตามองเห็น ซึ่งความถิ่ของรังสีที่แผ่ออกมา ขึ้นอยู่กับความกว้างของช่องว่างพลังงานหรือความแตกต่างระหว่างชั้น HOMO และ LUMO ของวัสดุ นั่นเอง ดังนั้น OLED ที่มีประสิทธิภาพจะต้องมีค่า work function ของขั้วนำไฟฟ้าสอดคล้องกับ ความแตกต่างระหว่างชั้น HOMO และ LUMO ของสารเปล่งแสง OLED นี้สามารถนำมาประยุกต์ใช้

โดยทั่วไปจะใช้ ITO ซึ่งมี work function 4.4 - 4.5 eV สำหรับเป็นฟิล์มนำไฟฟ้าโปร่งใส แต่มีข้อจำกัดที่ราคาค่อนข้างแพง และแตกหักได้เมื่อพัฒนาเป็นฟิล์มโค้งงอ นอกจากนี้ อินเดียม อาจจะแพร่เข้าไปในชั้น active ของ OLED ได้ ซึ่งจะไปลดประสิทธิภาพของ OLED เมื่อเวลาผ่านไป ดังนั้นจึงมีการพัฒนา ค้นหาตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสที่มีประสิทธิภาพคล้าย ITO หรือที่ดีกว่า และแกรฟีน ซึ่งมี work function 4.5 eV มีความยืดหยุ่นได้ดีและราคาถูก คาดว่าจะนำมาทดแทน ITO ใช้เป็น TCFs ภาพที่ 9 (d) เป็นโครงสร้างของ OLED ที่ใช้แกรฟีนขั้วไฟฟ้าโปร่งใสในส่วน anode [27]

4. อุปกรณ์ตรวจจับแสง (Photodetectors) เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดฟลักซ์โฟตอน หรือ กำลังแสง แปลงมาจากพลังงานโฟตอนที่ดูดกลืนเป็นกระแสไฟฟ้า มักใช้ในพวกรีโมทคอนโทรล โทรทัศน์ เครื่องเล่น DVD อาศัยหลักการคือ เมื่อแสงหรือโฟตอนมาตกกระทบที่บริเวณตรวจจับทำให้ พาหะถูกกระตุ้นจากแถบวาเลนซ์ไปยังแถบคอนดักชันเกิดการไหลของกระแสไฟฟ้า ช่วงของ สเปคตรัมแสงที่สามารถตรวจจับได้ขึ้นอยู่กับการดูดกลืนแสงของวัสดุ ซึ่งสารกึ่งตัวนำที่ใช้กันใน ปัจจุบันมีข้อจำกัดอยู่ที่ช่วงความยาวคลื่นที่สามารถดูดกลืนได้ และไม่สามารถตรวจจับแสงที่มี พลังงานตกกระทบต่ำกว่าช่องว่างพลังงานของวัสดุ แกรฟีนเป็นวัสดุที่สามารถดูดกลืนได้ในช่วงกว้าง ตั้งแต่อัลต้ราไวโอเลตถึงเทระเฮิร์ตซ ดังนั้น การนำแกรฟีนมาสร้างเป็นอุปกรณ์ตรวจจับแสง (Graphene-based photodetector, GPDs) ดังภาพที่ 9(e) สามารถตอบสนองได้ช่วงที่กว้างมาก มี สภาพความคล่องสูง จึงทำให้เป็นตัวตรวจจับแสงความเร็วสูง

มีรายงานวิจัยพบว่า อุปกรณ์ตรวจจับแสงที่ใช้แกรฟีนสามารถตอบสนองต่อแสงความยาว คลื่น 0.514, 0.633, 1.5 และ 2.4 [µm [32] ซึ่งเกินคาด ก่อนหน้านี้ Xia *et al.* [33] รายงานผล การทดลองการตรวจจับแสงความเร็วสูง ได้ในสเปคตรัมช่วงกว้างของแกรฟีน โดยไม่มีการเสื่อมสภาพ หรือการลดลงของสัญญาณต่อแสงที่มีความเข้มสูงถึง 40 GHz มี RC-limited bandwidth ~640 GHz และระยะเวลาตอบสนองต่อแสง (transit time) หรือเวลาที่ใช้ในการแปลงพลังงานแสงเป็น photocurrent ซึ่งเป็นข้อจำกัดของอุปกรณ์ตรวจจับแสงโดยทั่วไป ในแกรฟีนวัดได้มากกว่า 1,500 GHz [33]



**ภาพที่ 9:** โครงสร้างของอุปกรณ์แกรฟีนออปโตอิเล็กทรอนิกส์ [5]: (a), (b), (c) โซลาร์เซลล์จากสารอ นินทรีย์, สารอินทรีย์ และสีย้อมไวแสง ตามลำดับ (d) ไดโอดเปล่งแสงสารอินทรีย์ (OLED) และ (e) อุปกรณ์ตรวจจับแสง

5. จอสัมผัส (Touch screens) ภาพที่ 10 (a-b) แสดงโครงสร้างของจอสัมผัสที่สร้างโดย ใช้แกรฟีน แบบ Resistive และแบบ Capacitive ตามลำดับ จอสัมผัสแบบ Capacitive ประกอบด้วยฉนวนที่เคลือบด้วย ITO เมื่อใช้นิ้วสัมผัสบนจอจะทำให้เกิดการบิดของสนามไฟฟ้าสถิต ซึ่งสามารถวัดได้ในรูปของการเปลี่ยนแปลงค่าความจุไฟฟ้า และไม่จำเป็นต้องใช้แรงกดมากเท่ากับจอ สัมผัสแบบ Resistive และแกรฟีนสามารถนำมาพัฒนาเพื่อลดต้นทุนได้ ส่วนจอสัมผัสแบบ Resistive ประกอบด้วยวัสดุรองรับที่เป็นตัวนำไฟฟ้า จอควบคุมผลึกเหลว และ TCF เมื่อกดลงบนหน้าจอซึ่ง เชื่อมต่อ TCF จุดที่สัมผัสจะถูกคำนวณเป็นค่าความต้านทาน จอสัมผัสแบบนี้มี 2 ชนิด คือ matrix และ analogue ชนิดแรก matrix จะเป็นขั้วไฟฟ้าที่มี pattern แต่ analogue ขั้วไฟฟ้าโปร่งใสจะ เป็นแบบ non-pattern ซึ่งราคาถูกกว่า สำหรับ TCF จำเป็นต้องมีค่าความต้านทานของจอควบคุม R<sub>s</sub> ~ 500-2,000 Ω/□ และค่าการส่องผ่าน >90% ที่ 550 nm ภาพที่ 10 (b) แสดงหน้าจอสัมผัส ที่สร้างขึ้นด้วยวิธี Screen-printing บนแผ่นแกรฟีน CVD เป็นลักษณะของจอสัมผัสแบบ analogue เมื่อมีการนำ GTCFs เข้ามาแทนที่ ITO สามารถแก้ไขข้อจำกัดในเรื่องความยืดหยุ่นที่มากกว่า สามารถโค้งงอได้ ต้นทุนที่ต่ำลง มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อมสารเคมี

6. หน้าต่างอัจฉริยะโค้งงอได้ (Flexible smart windows) ผลึกเหลวโพลิเมอร์ (Polymer-dispersed liquid crystal, PDLC) เป็นอุปกรณ์ที่ถูกพัฒนามาในช่วงปี 1980 ประกอบด้วยฟิล์มบางโพลิเมอร์โปร่งใสที่มีผลึกเหลวขนาดไมครอนบรรจุในรูพรุนของโพลิเมอร์ที่เป็น โฮส เมื่อแสงผ่านเข้าไปในโพลิเมอร์ผลึกเหลวนี้จะเกิดการกระเจิงแสงก่อตัวเป็นฟิล์มขุ่นขึ้นมา ถ้าหาก มีการให้สนามไฟฟ้าแก่ PDLC ที่มีค่าดัชนีหักเหของผลึกเหลวใกล้เคียงกับของโพลิเมอร์ที่เป็นโฮสจะ กลายสถานะเป็นโปร่งใส สมบัติการเปลี่ยนสถานะจากทีบเป็นสถานะโปร่งแสงด้วยการใช้สนามไฟฟ้า เป็นสมบัติที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจริยะ โดยปกติแล้วจะใช้ ITO บนแก้วเป็น ขั้นนำไฟฟ้าสำหรับจ่ายสนามไฟฟ้าให้แก่ PDLC แต่ด้วยข้อจำกัดของ ITO ให้กระจกที่มีค่าการส่อง ผ่าน 60-90% หรือสูงกว่า มีค่า R<sub>s</sub> 100-1,000  $\Omega/\Box$  ภาพที่ 10 (d) แสดงผลการทำงานของโปรโต ไทป์หน้าต่างอัจริยะที่สามารถโค้งงอได้ โดยใช้ GTCF แทน ITO และใช้วัสดุสารรองรับเป็น polyethylene terephthalate



**ภาพที่ 10** : จอสัมผัสและหน้าต่างอัจฉริยะจากแกรฟีน [5] : (a) จอสัมผัสแบบ Resistive, (b) จอ สัมผัสแบบ Capacitive, (c) โครงสร้างหน้าต่างอัจฉริยะแกรฟีน PDLC, (d) หน้าต่างอัจฉริยะแกรฟีน/ คาร์บอนนาโนทิวป์ขณะ OFF และ ON

ฟิล์มบางแกรฟีนและวัสดุคอมโพสิท จึงเป็นแนวคิดในการประยุกต์ใช้ด้านโฟโตนิกส์และออปโต อิเล็กทรอนิกส์ คาดว่าจะมาทดแทน ITO และวัสดุตัวนำไฟฟ้าโปร่งใสอื่นๆ ในผลดีที่มีความยืดหยุ่นสูง และราคาถูก นอกจากนี้มีการวิจัยนำแกรฟีนมาใช้ในงานด้าน nonlinear optics ระบบ Photosensitive และ Ultrafast laser

## บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

## 3.1 การเตรียมนาโนแกรไฟต์ด้วยวิธี Sonication

#### 3.1.1 วัสดุและวิธีการ

แกรไฟต์บริสุทธิ์ขนาด 0.7 - 2 mm (คาร์บอน >99.2%, ความขึ้น<0.35%) จาก Graphene Supermarket, US เป็นวัสดุตั้งต้นในการเตรียมนาโนแกรไฟต์ในน้ำดีไอออไนซ์ (Deionized water) ด้วยวิธี sonication ใช้คลื่นเสียงความถี่ 40 kHz (Elma) จากเครื่องโซนิเคชัน เป็นเวลา 120 ชั่วโมง ทำให้ชั้นของแกรไฟต์หลุดลอกออกเป็นแผ่นๆ ได้สารละลายสีดำของนาโน แกรไฟต์ (n-GP) กระจายตัวในน้ำโดยไม่ใช้สารเคมีใด ดังภาพที่ 11 (a)

3.1.2 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ

วัสดุนาโนแกรไฟต์ถูกเตรียมลงบน Si/SiO₂ ที่มีออกไซด์ความหนาจำเพาะ 300 nm ด้วยวิธี dropped-deposition และอบที่อุณหภูมิ 50 □ °C ให้ฟิล์มแห้ง สามารถเห็นลักษณะสัณฐาน และจำแนกความหนาของนาโนแกรไฟต์ได้ด้วยตาเปล่าภายใต้กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Olympus, BX60) ในโหมดสะท้อนแสง กำลังขยาย 1,000 เท่า ดังภาพที่ 11(b) พบชั้นบางๆ ของ แกรฟีน และมัลติเลเยอร์แกรฟีน และมีการซ้อนทับกันมากมาย เนื่องจากนาโนแกรไฟต์มีความเป็น hydrophobic จึงเกิดการเกาะกลุ่ม (aggregation) จับกันเองมากกว่ากระจายตัวทั่ววัสดุสารรองรับ ซึ่ง เห็นเป็นสีต่างๆ ที่เกิดจากการหักเหผ่านชั้นฟิล์มของวัสดุนาโนแกรไฟต์และชั้นออกไซด์ของซิลิกอน แล้วแทรกสอด [34] แสดงสีม่วงและสีฟ้าตามจำนวนชั้นของแกรฟินที่เพิ่มขึ้น ส่วนแผ่นที่หนาจนเป็น ระดับไมครอนแสดงสีขาว ส่วนวัสดุสารรองรับหรือซิลิกอนแสดงสีชมพู

การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของนาโนแกรไฟต์ที่ผ่านการโซนิเคชันด้วย DXR SmartRaman spectrometer (Thermo Scientific) ด้วยเลเซอร์กระตุ้นความยาวคลื่น 532 nm (2.33 eV) แสดงสเปคตรัมดังภาพที่ 11(c) เส้นสีดำเป็นสเปกตรัมรามานของนาโนแกรไฟต์ เปรียบเทียบกับเส้นสีแดงซึ่งเป็นสเปคตรัมอ้างอิงของสารตั้งต้นแกรไฟต์ พบว่า D-peak เกิดที่ ตำแหน่ง 1359.1 cm<sup>-1</sup> เป็นผลมาจากการเรโซแนนซ์สั่นแบบ breathing mode เนื่องจาก disorder ที่เพิ่มขึ้น อาจถูกฉีกขาดในระนาบขณะสังเคราะห์แบบโซนิเคชัน พบตำแหน่ง G-peak ที่ 1579.0 cm<sup>-1</sup> เนื่องจากการเรโซแนนซ์ของ  $E_{2g}$  mode ที่จุด []ในสเปคตรัมพลังงานของแกรฟีน ทำให้พันธะ หกเหลี่ยมเกิดการสั่นแบบ stretching mode ในโครงสร้างวงอะตอมคาร์บอน sp<sup>2</sup> hybridization และ 2D-peak หรือ G'-peak เกิดที่ตำแหน่ง 2716.8 cm<sup>-1</sup> เป็น disordered mode อันดับสองใน วัสดุนาโนคาร์บอน สัดส่วนความเข้มรามาน I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> มีค่าเท่ากับ 0.25 แสดงถึงความไม่สมบูรณ์ที่เพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับสารตั้งต้น และสัดส่วนความเข้มรามาน I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> มีค่าเท่ากับ 0.50 มีความเป็นไปได้ว่าสารที่



สังเคราะห์ได้ซึ่งเป็นการปะปนรวมกัน (assembly) ของหลากหลายความหนาของแกรฟันและนาโน แกรไฟต์เหล่านั้นซ้อนทับกันอย่างไม่เป็นระเบียบ

**ภาพที่ 11 :** (a) นาโนแกรไฟต์ในน้ำ DI เมื่อ sonicate เป็นเวลา 120 ชั่วโมง, (b) ภาพถ่ายจากกล้อง OM ของ (a) ที่เตรียมลงบน Si/SiO<sub>2</sub> wafer กำลังขยาย 1,000 เท่า, (c) แสดงสเปคตรัมรา มานของ นาโนแกรไฟต์ที่ผ่านการ sonication เปรียบเทียบกับของแกรไฟต์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (d) ภาพ AFM แสดงความชิ้นนาโนแกรไฟต์และความหนา

การวัดความหนาและลักษณะวัสดุนาโนคาร์บอนในระดับอะตอมใช้เครื่อง Atomic Force Microscopy (AFM, SPI3800N) ในโหมด non-contact ซึ่งแสดงดังภาพที่ 11(d) พบว่า นาโน แกรไฟต์มีความหนาหลากหลาย <100 nm ส่วนใหญ่จะเกาะกลุ่มซ้อนทับกันดังแสดงในภาพ topograph บริเวณขนาด 7.5 µm x 7.5 µm

## 3.2 การเตรียมรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธีทางเคมี

#### 3.2.1 วัสดุและวิธีการ

การเตรียมแกรฟันด้วยวิธีทางเคมี ใช้วิธีการของฮัมเมอร์ (Hummers method) [16] สารเคมีที่ใช้เป็น analytical grade ทั้งหมด ได้แก่ กรดซัลฟิวริกเข้มข้น 95-98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (QRëC), โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต KMnO<sub>4</sub> (UNIVAR), โซเดียมไนเตรต NaNO<sub>3</sub> (UNIVAR) และ 30% ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (MERCK) ขั้นตอนการเตรียม ใช้ผงแกรไฟต์ 1.0 g ใส่ลงในกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 23.0 ml และ ตามด้วยโซเดียมไนเตรต 0.50 g ผสมกันในบีกเกอร์ที่แช่อยู่ในอ่างน้ำแข็งที่อุณหภูมิ 0°C จากนั้น ค่อยๆเติมโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต 3.0 g ขณะนี้จะเกิดปฏิกิริยาที่ทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ให้ ควบคุมอุณหภูมิไม่ให้เกิน 20°C เมื่อนำอ่างน้ำแข็งออกอุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นอีก ให้คุมอุณหภูมิอยู่ที่ 35°C สำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและ stir เป็นเวลา 30 นาที ขณะเกิดปฏิกิริยาสังเกตสีของ สารผสมจะกลายเป็นสีเขียวอมน้ำตาล และอาจมีแก๊สพิษกลุ่ม NO<sub>x</sub> ปล่อยออกมา โดยโพแทสเซียม เปอร์แมงกาเนตจะทำหน้าที่เป็นตัว oxidant (dihydroxylations) สารที่ได้จากปฏิกิริยาคือ diamanganeseheptoxide (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) ดังสมการ [36]

 $KMnO_4 + 3 H_2SO_4 \longrightarrow K^+ + MnO_3 + H_3O^+ + 3 HSO_4^ MnO_3^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn_2O_7$ 

ซึ่ง Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> จะเป็นตัวการสำคัญในการออกซิเดชันกับโครงสร้างของแกรไฟต์นั่นเอง กลายเป็น แกรไฟต์ออกไซด์ จากนั้นค่อยๆ เติมน้ำ DI 46 ml ซึ่งจะเกิดการปล่อยความร้อนออกมา (exotherm) ปริมาณมากทำให้อุณหภูมิอาจขึ้นไปสูงถึง 98°□C ให้คุมอุณหภูมิด้วย heater ต่อไปเป็นเวลา 30 นาที สีจะเปลี่ยนจากสีเขียวอมน้ำตาลเป็นสีน้ำตาลเข้มและค่อยๆเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเหลือง จากนั้น เจือจางด้วยน้ำ DI อีกครั้ง จำนวน 140 ml ให้อุณหภูมิลดลงประมาณ 10 นาที สุดท้ายเติม 3.0 ml ของ 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> เพื่อรีดิวซ์เปอร์แมงกาเนตและแมงกานิสไดออกไซด์ที่ตกค้างอยู่ สารละลายแกรไฟต์ ออกไซด์ที่ได้นี้จะมีสีเหลืองน้ำตาลดังแสดงในภาพที่ 12(a) ปริมาตรสุทธิที่สังเคราะห์ได้ 212 ml แกรไฟต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ถูกปรับค่า pH ให้เป็นกลางด้วยน้ำ DI และการกรองสุญญากาศ จากนั้น ถูกแยกชั้นแกรฟีนออกไซด์ด้วยวิธี sonication และทำให้แห้งเป็นลักษณะผงเพื่อนำมาใช้ต่อไป

ผงแกรฟีนออกไซด์ที่ได้ข้างต้น ถูกนำมาละลายน้ำด้วยความเข้มข้น 1 mg/ml เตรียมเป็น สารละลายแกรฟีนออกไซด์ และใช้วิธีสเปรย์ไพโรไลซิสที่อุณหภูมิต่ำ □60°□C เพื่อเคลือบฟิล์มแก รฟีนออกไซด์ลงบน Si/SiO<sub>2</sub> จากนั้นการทำรีดักชันด้วยการให้ความร้อนด้วยการอบที่อุณหภูมิ 250□°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ที่ได้จากการผ่านกระบวนการ ทางความร้อนนี้เรียกว่า Thermally reduced graphene oxide (T-rGO)

3.2.2 การวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ

ฟิล์มบางรีดิวซ์แกรฟินหลังจากที่การอบแสดงจากภาพ OM ดังภาพที่ 12(b) แสดง บริเวณชั้นบางๆ สีม่วงที่เชื่อมต่อเนื่องกัน ซึ่งการสังเคราะห์และเตรียมด้วยวิธีนี้จะให้แกรฟินที่มีขนาด ใหญ่และสามารถทำได้ในระดับอุตสาหกรรม ในส่วนบริเวณที่เป็นสีฟ้าจะมีความหนาหรือจำนวนชั้น ของแกรฟินที่เพิ่มขึ้น การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะวิเคราะห์ด้วย DXR SmartRaman spectrometer (Thermo Scientific) ด้วยเลเซอร์กระตุ้นความยาวคลื่น 532 nm (2.33 eV) เช่นเดียวกันกับนาโน แกรไฟต์ แสดงสเปคตรัมดังภาพที่ 12(c) พบว่า D-peak และ G-peak เกิดที่ตำแหน่ง 1346.3 cm<sup>-1</sup> และ 1603.7 cm<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งกว้างกว่าของนาโนแกรไฟต์ โครงสร้างของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เป็นการฟื้นฟู □ network จากแกรฟีนออกไซด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนตามผิวและขอบของแผ่น อะตอมคาร์บอน เมื่อออกซิเจนเหล่านั้นหลุดไปจึงทิ้งร่องรอย defect ไว้ ทำให้ไม่เป็นโครงสร้างรังผึ้ง ไม่สมบูรณ์ 2D-peak เกิดที่ตำแหน่ง □ 2700 cm<sup>-1</sup> ซึ่งค่อนข้างต่ำ เป็นผลจาก double resonance ของ defect เช่นเดียวกัน และเกิดตำแหน่งของ D+D' ที่ 2931 cm<sup>-1</sup> จากการรวมตัวกันของโฟนอน ที่ถูกกระตุ้นด้วย defect มีค่าสัดส่วนความเข้มรามาน (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) 0.92 [4,37]

ส่วนความหนาและลักษณะของรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์วัดด้วยเครื่อง AFM ในโหมด non-contact ภาพ topograph บริเวณขนาด 5 µm x 5µm ซึ่งแสดงดังภาพที่ 12(d) พบว่า มี ความหนา <2 nm สามารถกระจายตัวได้ดีและแต่ละแผ่นมีขนาดใหญ่ เหมาะสำหรับการนำมา ประยุกต์ใช้ในงานฟิล์มบาง เช่นการสร้าง TCFs ในระดับใหญ่ๆ



**ภาพที่ 12** : (a) แกรไฟต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีฮัมเมอร์ (b) ภาพจาก OM แสดง ฟิล์มบางรีดิวซ์แกรฟีนบน Si/SiO<sub>2</sub> หลังอบที่อุณหภูมิ 250°□C (C) สเปคตรัมรามานฟิล์มบางรีดิวซ์ แกรฟีนของรูป (b) และ (d) ภาพจาก AFM แสดงลักษณะผิวของฟิล์มบางและความหนา <2 nm

## 3.3 การศึกษาสมบัติทางแสงด้วย Photoluminescence spectroscopy (PL)

สมบัติทางแสงของวัสดุนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้น วัดสเปคตรัมของการปล่อยแสง (Emission) ด้วยเครื่อง Photoluminescence spectroscope (Acton SpecraPro-2300i monochromator) โดยใช้แสงเลเซอร์ (IK Series He-Cd) กระตุ้นด้วยความยาวคลื่น 325 nm หรือ พลังงานกระตุ้น 3.81 eV ที่อุณหภูมิ 11 K

#### 3.4 การวัดการตอบสนองต่อแสงด้วยการทดลองอย่างง่าย

ในการทดลองอย่างง่ายสำหรับวัดผลการตอบสนองทางไฟฟ้า ดังภาพที่ 13 โดยต่อหัววัด ฟิล์มบางนาโนแกรไฟต์และรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์เข้ากับขั้วไฟฟา 4 ขั้ว ใช้ Programmable DC source (Yokogawa, 7651) เป็นตัวจ่ายกระแสคงที่ให้แก่วงจร 2 ขั้วและใช้ Digital multimeter (Yokogawa, 7561) วัดสัญญาณแรงดันไฟฟ้าตกคร่อม 2 ขั้วที่เหลือ และเก็บข้อมูลแบบ real time และคำนวณออกมาเป็นค่าความต้านทานไฟฟ้า โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิห้อง (25°□C) ในการ ทดลองจะใช้แสงจากเลเซอร์ไดโอดกำลังแสง <1000 mW ที่มีความยาวคลื่น 450 nm, 532 nm และ 632 nm ฉายตกกระทบในแนวตั้งฉากห่างจากวัสดุที่สร้างเป็นหัววัด 5 cm โดยค่าความ ต้านทานไฟฟ้าอ้างอิงขณะมืด (R<sub>0</sub>) และค่าความต้านทานไฟฟ้าขณะตอบสนอง (R) เมื่อให้แสงตก กระทบบริเวณตอบสนอง การคำนวณค่าการตอบสนองนิยามด้วย

$$\mathbf{S}(\%) = \frac{|\mathbf{R} - \mathbf{R}_0|}{\mathbf{R}_0} \times 100\%$$
(5)



เพื่อสังเกตพฤติกรรมการตอบสนองต่อแสงและการคืนสภาพของหัววัด ความเสถียรของหัววัด

ภาพที่ 13 : การทดลองอย่างง่ายสำหรับวัดผลการตอบสนองต่อแสง

# บทที่ 4 ผลการวิจัย

## 4.1 ผลการวิจัย

ในการศึกษาสมบัติทางแสงจากสเปคตรัม PL ของนาโนแกรไฟต์ วัดสเปคตรัมของการ ปล่อยแสงดังภาพที่ 14 ซึ่งแสดงค่าพลังงานที่วัสดุนาโนแกรไฟต์มีการปล่อยออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วย แสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 325 nm หรือพลังงานกระตุ้น 3.81 eV เฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ 11 K แสดง ตำแหน่งสูงสุดชัดเจนที่ 574 nm ในช่วงกว้างมากเกือบทั้งช่วงที่ตามองเห็นหรือพลังงานช่วง 1.7 – 3.0 eV ซึ่งมีความเข้มของพลังงานที่ปล่อยออกมาค่อนข้างต่ำ เนื่องมาจากการมี defect เกิดขึ้นจาก การถูกฉีกขาดด้วยวิธี sonication และอาจเป็นผลจากการ assembly ด้วย อย่างไรก็ตาม ตำแหน่ง peak ที่เกิดขึ้นเลื่อนมาทาง blue-shift ต่างจากอะมอร์ฟัสคาร์บอน ปล่อยแสงออกมาในช่วงสีแดง [23] แต่ฟิล์มบางนาโนแกรไฟต์ปล่อยออกมาในช่วงกว้างชัดเจนในช่วงสีเขียวแสดงถึง defect level transition [24]



ภาพที่ 14 : สเปคตรัม PL ของฟิล์มบางนาโนแกรไฟต์ แสดงความเข้มของพลังงานแสงที่ปล่อย ออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 325 nm (3.81 eV)

ในการทำการทดลองเบื้องต้นได้เลือกวัสดุนาโนแกรไฟต์เพื่อศึกษาการตอบสนองต่อแสง เนื่องจากเป็นวัสดุที่สังเคราะห์ง่าย มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นสารประเภทคาร์บอนประกอบขึ้นด้วยชั้น ของแกรฟีน จึงสามารถนำไฟฟ้าได้ ในการเตรียมฟิล์มบางนาโนแกรไฟต์และสร้างเป็นอุปกรณ์เพื่อ ศึกษาการตอบสนองต่อแสงได้เชื่อมต่อขั้วไฟฟ้าสี่ขั้วอย่างง่าย วัดการตอบสนองโดยจัดการทดลองดัง ภาพที่ 13 ใช้แสงเลเซอร์ฉายที่ความยาวคลื่น 450 nm และ 632 nm จากภาพที่ 15 แสดงค่าการ ตอบสนอง %S ตามเวลา พบว่าค่าการตอบสนองค่อนข้างต่ำมาก การตอบสนองต่อแสงเลเซอร์สีเขียว ~8.5% และสีแดง ~1.5% ตามลำดับ แสดงสัญญาณอ้างอิงขณะมืดหรือก่อนฉายแสงเลเซอร์ที่เวลา 0 – 50 วินาที เมื่อฉายเลเซอร์แสงสีฟ้า 450 nm พบว่าวัสดุมีการตอบสนองต่อแสงทันทีแต่ค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนมีค่าการตอบสนอง ~8.5% และเริ่มคงที่ ใช้เวลาในการเปลี่ยนแปลงประมาณ 2 นาที เมื่อ ปิดแสงเลเซอร์ การตอบสนอง ~8.5% และเริ่มคงที่ ใช้เวลาในการเปลี่ยนแปลงประมาณ 2 นาที เมื่อ ปิดแสงเลเซอร์ การตอบสนองค่อยๆ ลดระดับและกลับคืนสู่สภาพเดิมโดยใช้เวลาประมาณ 2 นาที เช่นเดียวกัน ต่อมาเปิดเลเซอร์แสงสีแดง 632 nm ฉายลงบนวัสดุ พบว่ามีค่าการตอบสนองค่อยๆ เพิ่มเช่นเดียวกันและเข้าสู่ค่าคงที่ ~1.5% เมื่อปิดเลเซอร์วัสดุมีการคืนสภาพทำให้ค่าการตอบสนอง ลดลง แต่อาจมีการเสียสภาพของฟิล์มสังเกตจากระดับของเส้นอ้างอิงที่เลื่อนขึ้น



**ภาพที่ 15 :** ผลการตอบสนองต่อแสงสีฟ้า (450 nm) และแสงสีแดง (632 nm) ของนาโนแกรไฟต์ เมื่อเปิด (ON) และปิด (OFF) แสงเลเซอร์

จากผลการทดลองเบื้องต้นพบว่าการตอบสนองของนาโนแกรไฟต์ %S มีค่าค่อนข้างต่ำ มาก หากนำมาประยุกต์ใช้เป็นเลเซอร์อาจให้ผลการตอบสนองมีประสิทธิภาพต่ำและไม่เสถียร อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนด้วยวิธีนี้เป็นวิธีต้นทุนต่ำ ง่าย สะดวก ให้ปริมาณสารที่ สังเคราะห์ในปริมาณมากเมื่อเทียบกับวิธีอื่น จึงอาจนำมาประยุกต์สำหรับงานที่ไม่ได้การความ ละเอียดสูงในการตรวจจับได้ ดังนั้นจึงได้ปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนที่ใช้เป็นวิธีการทางเคมี คือ การทำรีดักซันทางความร้อนกับแกรฟีนออกไซด์ได้ T-rGO ซึ่งคาดว่าจะให้ประสิทธิภาพการ ตอบสนองต่อแสงที่ดีขึ้นและมีการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า โดยมีการเตรียมฟิล์มบางด้วยวิธีสเปรย์ไพโรไลซิส และอบที่อุณหภูมิสูงเพื่อลด defect ในการศึกษาสมบัติทางแสงจากการสเปคตรัมของ PL ที่วัดใน เงื่อนไขเดียวกันกับของนาโนแกรไฟต์ คือใช้พลังงานกระตุ้นที่ 3.81 eV หรือแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 325 nm ที่อุณหภูมิ 11 K ให้ผลแสดงดังภาพที่ 16 ตำแหน่ง peak สูงสุดอยู่ที่ 560 nm ใกล้เคียงกับ ของ Cuong *et al.* [24] แต่ปรากฏไหล่ (shoulder) ที่ 490 nm (2.53 eV) ชัดเจน สเปคตรัมช่วง ค่อนข้างกว้างเช่นเดียวกับในนาโนแกรไฟต์ คือทั้งช่วงที่ตามองเห็น (400 – 700 nm) ซึ่งสอดคล้องกับ สเปคตรัมรามานแสดงการเกิด defect ใน D-band เกิดจากกระบวนการรีดักชันในการเปลี่ยน โครงสร้างของแกรฟีนออกไซด์เป็นแกรฟีนและทิ้ง defect และ disorder ไว้ อาจแก้ไขได้ด้วยการอบ ที่อุณหภูมิสูงมาก



**ภาพที่ 16 :** สเปคตรัม PL ของฟิล์มบางรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ แสดงความเข้มของพลังงานแสงที่ ปล่อยออกมาเมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงเลเซอร์ความยาวคลื่น 325 nm (3.81 eV)

สำหรับผลการตอบสนองแสดงดังภาพที่ 17 ใช้เลเซอร์แสงสีฟ้า (450 nm) และแสง สีเขียว (532 nm) ในการศึกษา พบว่าค่าการตอบสนองสูงมากถึง □300% และ □125% เมื่อใช้ แสงสีฟ้าและสีเขียวตกกระทบตามลำดับ ที่เวลา 0 – 6 วินาที เป็นค่าการตอบสนองขณะมืดหรือก่อน ฉายแสงเลเซอร์ เมื่อเปิดเลเซอร์แสงสีฟ้าวัสดุถูกกระตุ้นทันทีและทำให้เกิดค่า overshoot สูงสุดถึง □ 400% และลดระดับลงมา □ 300% ในเวลาไม่ถึง 1 วินาที และเมื่อปิดเลเซอร์วัสดุสามารถ ตอบสนองในการคืนสภาพได้ภายในเวลาน้อยกว่า 1 วินาทีเช่นเดียวกัน ในขณะที่เมื่อใช้เลเซอร์แสงสี เขียว วัสดุสามารถตอบสนองได้ทันทีเช่นเดียวกันแต่เกิด overshoot ~160% และใช้เวลาในการ ลดลงสู่ค่าที่เสถียรอยู่ในระดับ ~□ 125% ประมาณ 2 วินาที เมื่อปิดแสงเลเซอร์ วัสดุสามารถคืน สภาพกลับมาในระดับอ้างอิงได้ภายในเวลา 5 วินาที แต่เมื่อเทียบกับของนาโนแกรไฟต์ ทั้งความไวใน การตอบสนอง (Sensitivity) พบว่ามีประสิทธิภาพมากกว่าและเวลาที่ใช้ในการตอบสนองเร็วกว่าเป็น ร้อยเท่าเช่นเดียวกัน วัสดุ T-rGO นี้จึงมีความเหมาะสมและที่จะนำมาพัฒนาต่อเป็นเซนเซอร์ ซึ่ง สามารถสร้างและนำมาประยุกต์ใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้



ภาพที่ 17 : ผลการตอบสนองต่อแสงสีฟ้า (450 nm) และแสงสีเขียว (532 nm) ของรีดิวซ์แกรฟีน ออกไซด์ เมื่อเปิด (ON) และปิด (OFF) แสงเลเซอร์

Reproducibility ได้แสดงดังภาพที่ 18 เป็นรอบการตอบสนองจำนวน 5 รอบ โดยใช้ เวลาเมื่อเปิดแสงเลเซอร์ฉายลงวัสดุและเวลาคืนสภาพของวัสดุ รอบละ 5 วินาที เส้นสีดำแสดงรอบ การตอบสนองเมื่อมีแสงสีฟ้ามาตกกระทบ ส่วนเส้นสีแดงแสดงรอบการตอบสนองสำหรับแสงสีเขียว พบการตอบสนองที่ค่อนข้างเสถียรทั้งสอง แต่สำหรับการพัฒนาต่อเพื่อเป็นเซนเซอร์อาจต้องศึกษา และวัดรอบการตอบสนองที่มากกว่านี้เพื่อให้เกิดความแม่นยำทั้งความไวและเวลาที่ใช้ในการ ตอบสนอง



ภาพที่ 18 : ผลการตอบสนองต่อแสงสีฟ้า (450 nm) และแสงสีเขียว (532 nm) ของรีดิวซ์แกรฟัน ออกไซด์ จำนวน 5 รอบการตอบสนอง

#### 4.2 วิจารณ์ผล

ในช่วงแรกของการวิจัยได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนด้วยวิธี sonication ซึ่ง ให้ผลคือ นาโนแกรไฟต์ในน้ำ มีหลายความหนาปะปนกันซึ่งมีค่าต่ำกว่า 100 nm สามารถวิเคราะห์ ลักษณะกายภาพของนาโนแกรไฟต์ด้วยกล้อง OM ในโหมดสะท้อนแสง และใช้ Raman และ AFM แสดงลักษณะเฉพาะของวัสดุที่เป็นโครงสร้าง สมบัติทางแสงศึกษาด้วย PL โดยใช้แสงเลเซอร์ที่ กระตุ้นความยาวคลื่น 325 nm ที่อุณหภูมิ 11 K พบการคายพลังงานออกมาในช่วงกว้างที่ตามองเห็น ได้ สำหรับในนาโนแกรไฟต์พบ broad peak ที่กว้างใกล้เคียงกับใน T-rGO แต่สเปคตรัมของ T-rGO ปรากฏ shoulder ที่ 490 nm แสดงโครงสร้างที่มี defect เกิดขึ้นบนโครงสร้าง sp<sup>2</sup> ของวัสดุนาโน คาร์บอนเหล่านี้ เมื่อนำวัสดุทั้งสองมาสร้างเป็นอุปรกณ์สำหรับศึกษาการ ตรวจจับแสงจาก เลเซอร์ไดโอดกำลังแสง <1000 mW ในการทดลองอย่างง่าย โดยใช้เลเซอร์ที่มีความยาวคลื่น 450 nm, 532 nm และ 632 nm ป้อนกระแสให้แก่วงจร 0.5 mA พบว่าการตอบสนองทางไฟฟ้า ค่อนข้างต่ำ อาจเนื่องจากบริเวณที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงเกิดจากการรวมกลุ่มของนาโนแกรไฟต์ (Assembly of nanographite) จึงเป็นไปได้ว่าอาจทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียสภาพคล่อง อีกทั้งมี grain boundary จำนวนมาก จึงไม่เหมาะสำหรับการทำเป็นหัวเซนเซอร์ที่ต้องการความไวในการ ตอบสนอง ดังนั้นจึงพัฒนาอุปกรณ์ตรวจจับแสงต่อโดยสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนด้วยวิธีฮัมเมอร์ และทำรีดักชันทางความร้อนเป็นฟิล์มบางระดับนาโน นำมาศึกษาสมบัติต่างๆ เช่นเดียวกันกับของนา โนแกรไฟต์ พบว่าสามารถพัฒนาการตรวจจับแสงได้ดีกว่ามากกว่า 300 เท่า เนื่องโครงสร้างของรีดิวซ์ แกรฟีนออกไซด์มีความเป็นแกรฟีนมากกว่า สามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่า สังเคราะห์ได้แผ่นที่ใหญ่กว่า ไม่ได้เกิดจากผลของการ assembly ซึ่งทำให้เกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอน ลดทอนความไวในการ ตอบสนอง และยังให้ความเสถียรของสัญญาณที่มากกว่า โครงการวิจัยนี้สามารถนำมาพัฒนาต่อเป็น หัววัดเซนเซอร์แสงที่มีการตอบสนองอย่างรวดเร็วและมีความเสถียรต่อไปได้ โดยวัดรอบการ ตอบสนองเพิ่มขึ้นและพัฒนาการเคลือบฟิล์มบางจากสารละลายที่สังเคราะห์ได้ให้เป็นชั้นเดียวของแก รฟันมากที่สุด อาจใช้การอบ (Annealing) เพื่อลด defect และทดลองกับแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์ที่ เสถียรกว่านี้ ซึ่งอาจทำการทดลองเพิ่มในการเปลี่ยนแปลงความเข้ม และความถี่ของแสงเลเซอร์นอก ช่วงที่ตามองเห็นเช่น UV และ IR เป็นต้น

## บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

## 5.1 สรุปผลการวิจัย

วัสดุนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์ขึ้นเพื่อศึกษาใช้ในการศึกษาการตอบสนองต่อแสง ได้แก่ รีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ ซึ่งสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีของฮัมเมอร์และทำการรีดักชันทางความร้อน เพื่อ ศึกษาสมบัติทางกายภาพด้วย OM และ ศึกษาลักษณะเฉพาะของโครงสร้างด้วย AFMRaman และ สมบัติเชิงแสงด้วย PL ให้ผลการตอบสนองทางไฟฟ้าต่อแสงเลเซอร์ไดโอดที่มีความเข้ม <1000 mW ในช่วงที่ตามองเห็น แสดงความไวในการตอบสนอง เวลาที่ใช้ในการตอบสนอง และความเสถียรของ วัสดุที่ตอบสนอง พบว่ามีความไวในการตอบสนองสูงถึง ~300% ต่อแสงสีฟ้า และ ~125% ต่อแสงสี เขียว สามารถตอบสนองได้ทันทีและคืนสภาพได้ทันทีเช่นกัน อีกทั้งมีความเสถียร

นอกจากนี้ในเบื้องต้นได้สังเคราะห์นาโนแกรไฟต์ ซึ่งเป็นวัสดุนาโนคาร์บอนที่มีโครงสร้าง พื้นฐานของแกรฟีนเช่นเดียวกับรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ เพื่อทดสอบก่อนแต่ให้ผลการตอบสนอง ค่อนข้างต่ำมาก แต่อาจเป็นประโยชน์ต่อการประยุกต์ใช้ในงานที่ไม่ต้องการความละเอียดสูง

#### 5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการพัฒนาจากหัววัดเซนเซอร์จากวัสดุนาโนคาร์บอน อาจจะต้องจำเป็นต้องพัฒนาใน ส่วนต่างๆดังนี้

 ส่วนวัสดุที่ใช้เป็นบริเวณตอบสนอง เนื่องจากเป็นวัสดุโครงสร้างคาร์บอนจึงอาจทนแสง ที่มีพลังงานหรือความเข้มสูงๆได้ไม่นานนัก อาจทำให้ฟิล์มไหม้หรือเสียสภาพได้ง่าย แต่สามารถพัฒนา เป็นหัววัดความไวสูงได้ขึ้นอยู่กับการใช้งาน

 ส่วนการทดลองเพื่อทดสอบการตอบสนองของหัววัด ความไวและความเร็วในการ ตอบสนองเป็นสิ่งสำคัญ อาจลดความเข้มแสงลง และจัดการทดลองเพื่อวัดแสงจากแหล่งกำเนิดที่มี ความถี่ต่างๆ ในช่วงกว้างได้แก่ UV, visible และ และอาจทำการทดลองเพื่อวัดในลักษณะพัลส์ IR สำหรับงานที่ต้องใช้ความไวสูงในการวัด อีกทั้งทดสอบความเสถียรของการตอบสนองของวัสดุโดยเพิ่ม รอบการวัด Cycle ของการตอบสนอง

#### เอกสารอ้างอิง

 Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva,
 V., Dubonos, S. V. and Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306, 666.

[2] Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klimac, M., Fudenberg, G., Honec, J. and Kim, P. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. Solid State Communications, 146, 351.

[3] Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. Science, 321, 385.

[4] Kim, J., Ishihara, M., Koga, Y., Tsugawa, K., Hasegawa, M. and Iijima, S. (2011). Lowtemperature synthesis of large-area graphene-based transparent conductive films using surface wave plasma chemical vapor deposition. Applied Physics Letters, 98, 091502.

[5] Bonaccorso, F., Sun Z., Hasan, T. and Ferrari, A.C. (2010). Graphene photonics and optoelectronics. Nature Photonics, 4, 611.

[6] Castro Neto, A.H., Guinea, F. and Peres, N.M.R. (2006). Drawing conclusions from graphene. Physics World. 19, 33.

[7] Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S. and Geim, A.K. (2009). The electronic properties of graphene. Reviews of Modern Physics, 81, 109.

[8] Choi, W. and Lee, J.-W. (2012). Graphene Synthesis and Applications. CRC Press Taylor & Francis Group. U.S. Ch. 2.

[9] Cravotto, G. and Cintas P. (2010). Sonication-assisted fabrication and post-synthetic modifications of graphene-like materials. Chem. Eur. J. 16, 5246.

[10] Suslick, K., Didenko, Y., Fang, M.M., et al. (1999). Acoustic cavitation and its chemical consequences. Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 357, 335.

[11] Bang, J. H. and Suslick, K. S. (2010). Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. Advanced Materials 22, 1039.

[12] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F.M., Sun, Z., De, S., McGovern, I.T.,
Holland, B., Byrne, M., Gun'Ko, Y.K., Boland, J.J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy,
S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A.C. and Coleman, J.N. (2008). High-

yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. Nature Nanotechnology, 3, 563.

[13] Lotya, M., Hernandez, Y., King, P.J., Smith, R.J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F.M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G.S. and Coleman, J.N. (2009). Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions, Journal of the American Chemical Society, 131, 3611.

[14] Stankovich, S., Dikin, D.A., Piner, R.D., Kohlhaas, K.A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu,Y., Nguyen, S.T., Ruoff, R.S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. Carbon 45. 1558.

[15] Elsevier Ltd. (2013). All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. Carbon 65. 1.

[16] Hummers, W.S., Jr. and Offeman, R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. Journal of the American Chemical Society, 80, 1339.

[17] Gao, W., Alemany, L.B., Ci, L. and Ajayan, P.M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. Nature Chemistry, 1, 403.

[18] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I. and Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future Progress in Materials Science, 56 (8), 1178.

[19] Chua, C.K. and Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. Chem. Soc. Rev. 43, 291.

[20] Pei, S. and Cheng, H.-M. (2012). The reduction of graphene oxide. Carbon, 50, 3210.

[21] Mak, K.F., Ju, L., Wang, F. and Heinz, T.F. (2012). Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. Solid State Communications 152, 1341.

[22] Horng, J., Chen, C.-F., Geng, B., et. al. (2011). Drude conductivity of Dirac fermions in graphene. Phys. Rev. B 83, 165113.

[23] Henley, S.J., Carey, J.D. and Silva, S.R.P. (2004). Room temperature photoluminescence from nanostructured amorphous carbon. 85(25), 6236.

[24] Cuong, T.V., Phama, P.H., Tran, Q.T., Hahn, S.H. Chung,J.S., Shin, E.W. and Kima, E.J. (2010). Photoluminescence and Raman studies of graphene thin films prepared by reduction of graphene oxide, Materials Letters, 64, 399.

[25] Hamberg, I. and Granqvist, C.G. (1986). Evaporated Sn-doped In2O3 films: basic optical properties and applications to energy-efficient windows. J. Appl. Phys. 60, R123.

[26] Minami, T. (2005). Transparent conductive oxide semiconductors for transparent electrodes. Semicond. Sci.Technol. 20, S35.

[27] Wu, J., et al. (2009). Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes. ACS Nano 4, 43.

[28] Blake, P., et al. (2008). Graphene-based liquid crystal device. Nano Lett. 8, 1704.

[29] Mailoa, J.P., Bailie, C.D., et al. (2015). A 2-terminal perovskite/silicon multijunction solar cell enabled by a silicon tunnel junction. Appl. Phys. Lett. 106, 121105.

[30] Wang, X., et al. (2008). Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells. Angew. Chem. 47, 2990.

[31] De Arco, L.G. et al. (2010). Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. ACS Nano 4, 2865.

[32] Mueller, T., Xia, F. and Avouris, P. (2010). Graphene photodetectors for highspeed optical communications. Nature Photon. 4, 297.

[33] Xia, F., Mueller, T. et al. (2009). Ultrafast graphene photodetector. Nature Nanotech. 4, 839.

[34] Roddaro, S., Pingue, P., Piazza, V., Pellegrini, V. and Beltram, F. (2007). The optical visibility of graphene: interference colors of ultrathin graphite on SiO2. Nano Letters, 7(9), 2707.

[35] Ferrari, A.C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. Solid State Communications, 143, 47.

[36] Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W. and Ruoff, R.S. (2010). The chemistry of graphene oxide. Chem. Soc. Rev., 39, 228.

[37] Song, N.-J., et al. (2014). Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders, 2, 16563.