



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเรื่อง ฟิลลาเรตกราฟีนก๊าชเซนเซอร์เจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำสำหรับการตรวจจับ

สารประกอบอินทรีย์ระเหย

โดย ผศ.ดร. ชัชวาล วงศ์ชูสุข

มีนาคม 2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการเรื่อง พัลลาเรดกราฟีนก๊าสเซนเซอร์เจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำสำหรับการตรวจจับ

สารประกอบอินทรีย์ระเหย

ผศ.ดร. ชัชวาล วงศ์ชูสุข

มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

ผศ.ดร. ชีรเกียรติ์ เกิดเจริญ

มหาวิทยาลัยมหิดล

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG 5980019

ชื่อโครงการ : พิลลาเรดกราฟีนก้ำซเซนเซอร์เจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำสำหรับการตรวจจับสารประกอบอินทรีย์ระเหย

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร.ชัชวาล วงศ์ชูสุข

อีเมลล์ : chatchawal.w@ku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี (พ.ศ. 2559 – มี.ค. 2561)

บทคัดย่อ: ทุกวัสดุโนคาร์บอนเช่น 0 มิติ ฟูลเลอร์ริน, 1 มิติ ท่อคาร์บอนนาโน, 2 มิติ กราฟีน และ 3 มิติ พิลลาเรดกราฟีนเป็นวัสดุที่สำคัญพื้นฐานของวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีขั้นสูงในปัจจุบัน เนื่องจากคุณสมบัติที่พิเศษมากมายของวัสดุโนคาร์บอนดังกล่าว เช่น ความเสถียรภาพทางเคมีและความร้อน ค่าความแข็งแรงและความยืดหยุ่นสูง การนำไฟฟ้าที่ดี และอื่นๆ ทำให้สามารถนำไปประยุกต์การใช้งานได้หลากหลายด้าน เช่น จอแสดงผล ทรานซิสเตอร์ หน่วยความจำ โซลาร์เซลล์ เซนเซอร์ ทางไฟฟ้าเคมี และทางการแพทย์ เป็นต้น ในโครงการวิจัยนี้ เราจึงนำเสนอการประดิษฐ์ก้ำซเซนเซอร์จากทั้งกราฟีน พิลลาเรดกราฟีน และ พิลลาเรดกราฟีนแบบเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำ สำหรับการตรวจจับก้ำซและสารประกอบอินทรีย์ระเหยที่อุณหภูมิห้อง โดยวัสดุโนคาร์บอนได้ถูกสังเคราะห์โดยใช้วิธีไฮโรเทียเชิงความร้อน ก้ำซเซนเซอร์ได้ถูกประดิษฐ์ด้วยเทคนิคที่หลากหลายเช่น การหยด การพิมพ์ และทางกลไกทางกลศาสตร์ ผลการทดลองต่างๆแสดงว่ากราฟีนเซนเซอร์มีค่าการตอบสนองและเลือกตอบสนองต่อก้ำซในโตรเจนไดออกไซด์สูง ในขณะที่ พิลลาเรดกราฟีนแบบเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำซึ่งค้อออกไซด์มีการตอบสนองต่อไฮโรเทียเมทานอลที่สูงมากกว่านั้น เซนเซอร์ชนิดใหม่ที่เราได้ประดิษฐ์ขึ้นที่เรียกว่า เซนเซอร์แบบอิเล็กโทรลูมินิสเซนซ์ไฟฟ้ากระแสลับแบบโค้งงอได้ สามารถตรวจวัดไฮโรเทียแอมโมเนียได้ที่อุณหภูมิห้อง ผลการวิจัยในโครงการนี้อาจจะช่วยเปิดประตูการใช้งานใหม่ๆของอิเล็กโทรลูมินิสเซนซ์ที่จะช่วยรวมเทคโนโลยีการเปล่งแสงกับเทคโนโลยีก้ำซเซนเซอร์ไว้ในอุปกรณ์เดียวที่สามารถสวมใส่ได้ในอนาคต

คำหลัก: ก้ำซเซนเซอร์, พิลลาเรดกราฟีน, กราฟีนเซนเซอร์, ก้ำซเซนเซอร์แบบอิเล็กโทรลูมินิสเซนซ์, กราฟีนแบบสองชั้น

Abstract

Project Code : MRG 5980019

Project Title : Metal Oxides Doped Pillared Graphene Gas Sensors for Volatile
Organic Compounds Detection

Investigator : Asst. Prof. Dr. Chatchawal Wongchoosuk

E-mail Address : chatchawal.w@ku.ac.th

Project Period : 2 Years (May 2016 – March 2018)

Abstract: All existing carbon nanostructures including 0-D fullerene, 1-D carbon nanotubes, 2-D graphene and 3-D pillared graphene are a promising material as building blocks in current science and advanced technologies. Due to their unique properties including chemical and thermal stability, extremely high tensile strength and elasticity, high conductivity, etc., they have been applied for various applications such as display, transistor, memory, solar cell, sensors, electrochemical applications, biomedical applications, etc. In this project, we present the fabrication of graphene, pillared graphene and metal oxides doped pillared graphene gas sensors for gas and volatile organic compounds detections at room temperature. The carbon nanostructures were synthesized via thermal chemical vapor deposition method. The sensors were fabricated by various techniques including drop coating, screen printing, and mechanical exfoliation. The results show that graphene sensors exhibit high sensitivity and selectivity to NO₂ while ZnO doped pillared graphene sensor has high response to methanol at room temperature. Moreover, our new sensor called as flexible alternating current electroluminescent (AC-EL) is presented for the first time for ammonia detection at room temperature. The results presented in this work may open the door to the new applications of EL which combine display and gas sensor technologies into one smart wearable device in the future.

Keywords : Gas Sensor, pillared graphene, graphene sensor, electroluminescent gas sensor, Bilayer graphene

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

1. ที่มาและความสำคัญของปัญหา-ทบทวนวรรณกรรม

วัสดุนาโนคาร์บอนถือเป็นหนึ่งในวัสดุที่สร้างผลกระทบต่อวงการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมากที่สุด เริ่มต้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1985 ศ. Harold W. Kroto จาก University of Sussex ศ. Robert F. Curl จาก Rice University และ ศ. Richard E. Smalley จาก Rice University ได้ค้นพบโครงสร้างใหม่ของคาร์บอนที่มีการจัดเรียงอะตอมแบบ closed shells โดยโครงสร้างใหม่นี้ถูกเรียกว่า Buckminsterfullerene (C_{60}) ที่มี zero-dimensional¹ ดังแสดงในรูปที่ 1a การค้นพบครั้งนี้ได้ทำให้เกิดแรงผลักดันต่อนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก ในการที่จะสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนที่มีรูปร่างต่างๆ ต่อมาในปี ค.ศ. 1991 ศ. Sumio Iijima ได้สังเคราะห์วัสดุนาโนที่มีลักษณะรูปทรง 1 มิติ โดยใช้วิธี electric arc-discharge² นาโนคาร์บอน 1 มิตินี้ถูกเรียกว่าท่อนาโนคาร์บอนดังแสดงอยู่ในรูปที่ 1b ท่อนาโนคาร์บอนมีคุณสมบัติพิเศษมากมายเช่น เสถียรภาพทางเคมีและทางความร้อน คุณสมบัติความแข็งแรง ความยืดหยุ่นและการนำไฟฟ้าเป็นต้น ตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังเดี่ยวมีความแข็งแรงกว่าเหล็กถึง 100 เท่า ที่น้ำหนักเท่ากัน และมีค่าสภาพยืดหยุ่น (Young's modulus) สูงถึง 1TPa มากกว่าเหล็กถึง 5 เท่า (เหล็กอยู่ที่ประมาณ 230 GPa) ค่าการนำความร้อน 2000 W/m.K มากกว่าทองแดง 5 เท่า (ทองแดงอยู่ที่ประมาณ 400 W/m.K)³ ดังนั้นท่อนาโนคาร์บอนจึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานมากมาย แม้ว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบ 1 มิติสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลายในอุตสาหกรรมต่างๆ การค้นหานาโนคาร์บอนใหม่ๆ ยังคงมีต่อไป ในปี ค.ศ. 2004 ศ. Andre Geim และ ศ. Kostya Novoselov จาก Manchester University ได้สังเคราะห์นาโนคาร์บอนที่มีรูปร่างแบบ 2 มิติที่ถูกเรียกว่า กราฟีน (grapheme) จากวิธี micromechanical cleavage โดยใช้วัสดุกราไฟท์บริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น⁴ ปัจจุบันกราฟีน เป็นหนึ่งในวัสดุยอดนิยมที่นำไปใช้ด้าน จอแสดงผล หน่วยความจำ โซลาร์เซลล์ เซนเซอร์ และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ หลังจากนั้น ปี ค.ศ. 2008 โครงสร้างนาโนคาร์บอน 3 มิติแบบใหม่ในชื่อ พิลลาเรตกราฟีน (Pillared Graphene) ได้ถูกนำเสนอครั้งแรก เป็นการรวมกันของท่อนาโนคาร์บอนและกราฟีนดังรูปที่ 2 ความเสถียรภาพของพิลลาเรตกราฟีนได้ถูกคำนวณโดย ab initio การประยุกต์ใช้งานของพิลลาเรตกราฟีนจะเกี่ยวข้องกับด้านการ

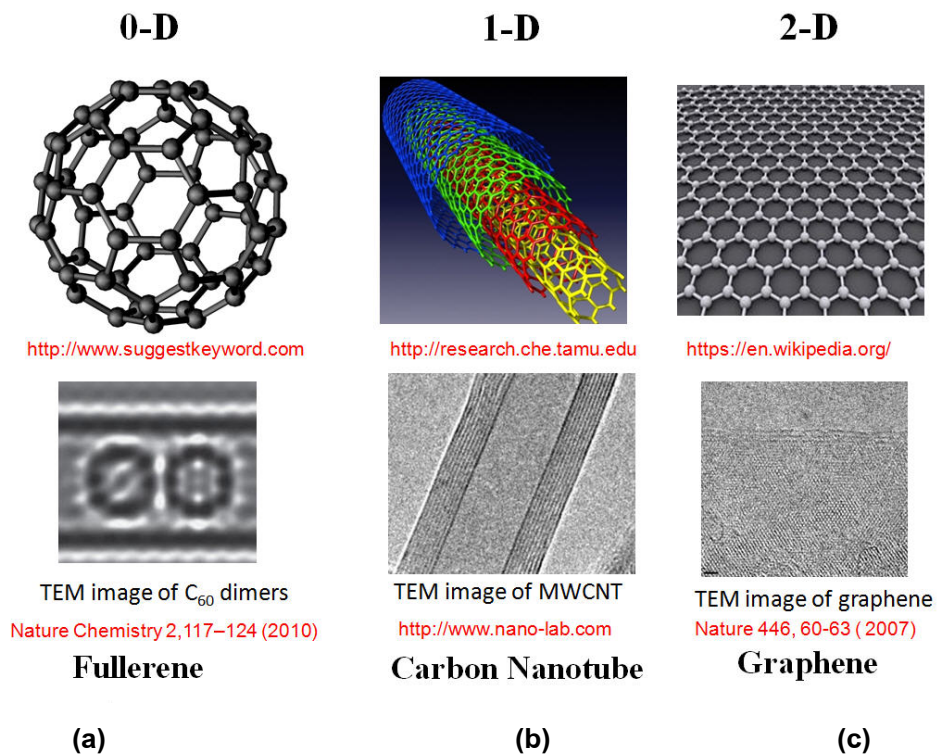
¹ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, " C_{60} : Buckminsterfullerene", Nature, Vol. 318 (1985) pp. 162 - 163.

² S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature (London), Vol. 354 (1991) pp. 56-58.

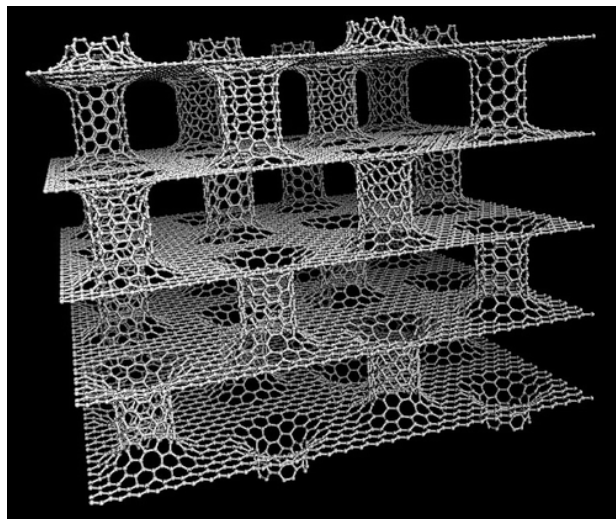
³ M. Terrones, "Science and technology of the twenty-first century: synthesis, propertypes, and applications of carbon nanotubes", Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 33 (2003) pp. 419-501.

⁴ K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films" Science, Vol. 306 (5696) pp. 666-669.

กักเก็บพลังงานเช่น การเป็นไฮโดรเจน มีผลการคำนวณพบว่าสามารถกักเก็บพลังงานไฮโดรเจนมากถึง 41 g H₂/L ภายใต้บรรยากาศปกติภายหลังการได้ป lithium cations⁵



รูปที่ 1: โมเดลและรูป transmission electron microscopy (TEM) ของคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบนาโน (a) 0 มิติ (b) 1 มิติ และ (c) 2 มิติ



รูปที่ 2: โครงสร้างฟีลลาเรตกราฟีน

(Source from Nano Lett., 2008, 8 (10), pp 3166–3170)

⁵ G.K. Dimitrakakis, E. Tylianakis, G.E. Froudakis, Pillared Graphene: A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage, Nano Lett., Vol. 8 (2008) pp. 3166-3170.

หนึ่งในการประยุกต์ใช้งานวัสดุนาโนคาร์บอนที่น่าสนใจอย่างยิ่ง คือการสร้างเป็นเซนเซอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งก๊าซเซนเซอร์ที่สามารถตอบสนองต่อสารประกอบอินทรีย์ระเหยชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าก๊าซเซนเซอร์ปัจจุบันที่มีขายตามท้องตลาดส่วนใหญ่จะอาศัยวัสดุสารกึ่งตัวนำที่เวลาใช้งานจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงและมีสมบัติการเลือกตอบสนองที่ค่อนข้างต่ำ ในโครงการวิจัยนี้จึงเป็นการนำเสนอวิธีการประดิษฐ์ก๊าซเซนเซอร์ที่อาศัยวัสดุกราฟีนและฟิลลาเรต กราฟีนเป็นวัสดุหลักในการตอบสนองต่อก๊าซและสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิห้อง โดยจะนำเสนอตั้งแต่วิธีสังเคราะห์วัสดุนาโนดังกล่าว การผลิตก๊าซเซนเซอร์ ไปจนถึง กลไกการตอบสนองต่อก๊าซเป้าหมายต่างๆ

วิธีการสังเคราะห์กราฟีนมีหลากหลายวิธีเช่น การ micromechanical exfoliation ของกราฟีน⁶ วิธี chemical reduction ของ exfoliated graphite oxide^{7,8} วิธี microwave-assisted solvothermal reduction⁹ วิธี epitaxial growth¹⁰ วิธี thermal expansion¹¹ และวิธี chemical vapor deposition¹² ในการสังเคราะห์กราฟีนของโครงการวิจัยนี้จะเน้นการใช้วิธีวิธี chemical vapor deposition เนื่องจากเป็นวิธีการที่จะทำให้กราฟีนมีคุณภาพที่ดี ในขณะที่วิธีการสังเคราะห์ฟิลลาเรต กราฟีนจะใช้วิธีการเชื่อมต่อกันของกราฟีนและท่อนาโนคาร์บอนโดยการใช้ความร้อนสูงและการควบคุมสภาพบรรยากาศต่างๆ^{13,14,15,16,17,18,19} ในโครงการวิจัยนี้จะใช้วิธี วิธี chemical vapor deposition เป็นวิธีหลักในการสังเคราะห์วัสดุนาโนคาร์บอนที่จะใช้เป็นวัสดุตอบสนอง

⁶ K. S. Novoselov, et. al., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", Science 2004, 306, 666– 669.

⁷ H.L. Guo et al., "A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets", ACS Nano 2009, 3, 2653–2659.

⁸ S. Park, R. S. Ruoff, "Chemical Methods for the Production of Graphenes", Nat. Nanotechnol. 2009, 4, 217– 224.

⁹ A.V. Murugan, et. al., "Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage", Chem. Mater. 2009, 21, 5004–5006.

¹⁰ C. Berger, et al., "Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene", Science 2006, 312, 1191– 1196.

¹¹ M.J. McAllister, et al. "Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite", Chem. Mater. 2007, 19, 4396–4404.

¹² K. S. Kim, et al., "Large-Scale Pattern Growth of Graphene Films for Stretchable Transparent Electrodes", Nature 2009, 457, 706– 710.

¹³ G. Wang et al., "Flexible Pillared Graphene-Paper Electrodes for High-Performance Electrochemical Supercapacitors", small 2012, 8, No. 3, 452–459.

¹⁴ W. Wang, et al., "Hybrid carbon nanotube and graphene nanostructures for lithium ion battery anodes", Nano Energy 2014, 3, 113–118

¹⁵ L. Jian, et al. "Supercapacitors Based on Pillared Graphene Nanostructures", J. Nanosci. Nanotech. 2012, 12, 1770-1776

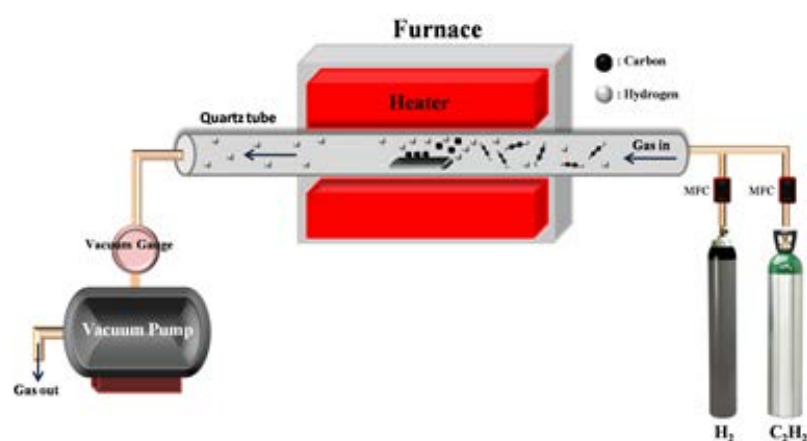
2. วัตถุประสงค์

- สังเคราะห์กราฟีนและฟิล์มเรดกราฟีน
- ประดิษฐ์ก๊าซเซนเซอร์กราฟีนและฟิล์มเรดกราฟีนที่สามารถตอบสนองต่อก๊าซหรือสารประกอบอินทรีย์ระเหยได้ที่อุณหภูมิห้อง
- ค้นหาคุณสมบัติการตอบสนองและกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้นโดยระเบียบวิธีกลศาสตร์ควอนตัม

3. วิธีทดลอง

3.1 การสังเคราะห์กราฟีน

กราฟีนได้ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไอระเหยทางความร้อนดังแสดงอยู่ในรูปที่ 3 เริ่มต้นด้วยการนำ Copper (Cu) foil (0.025 mm thick, 99.999% metals basis) มาใส่ยัง Quartz tube ให้อยู่ตำแหน่งที่กึ่งกลางของเตา CVD และใช้ปั๊มดูดอากาศภายในให้บรรยากาศอยู่ที่ประมาณ 10^{-2} Torr



รูปที่ 3 แสดงเครื่องไอระเหยทางความร้อน (Chemical vapor deposition, CVD) สำหรับการปลูกกราฟีน

¹⁶ R. Kumar et al., "Porous graphene frameworks pillared by organic linkers with tunable surface area and gas storage properties", Chem. Commun., 2014, 50, 2015-2017.

¹⁷ L. Jiang, et al., "Functional Pillared Graphene Frameworks for Ultrahigh Volumetric Performance Supercapacitors", Adv. Energy Mater. 2015, 5, 1500771.

¹⁸ Y. Matsuo, et al., "Pillared carbons consisting of silsesquioxane bridged graphene layers for hydrogen storage materials", Inter. J. Hydro. Energy 2012, 37, 10702–10708.

¹⁹ F. Guo, et al., "Porous structures in stacked, crumpled and pillared graphene-based 3D materials", Carbon 2014, 66, 476-484.

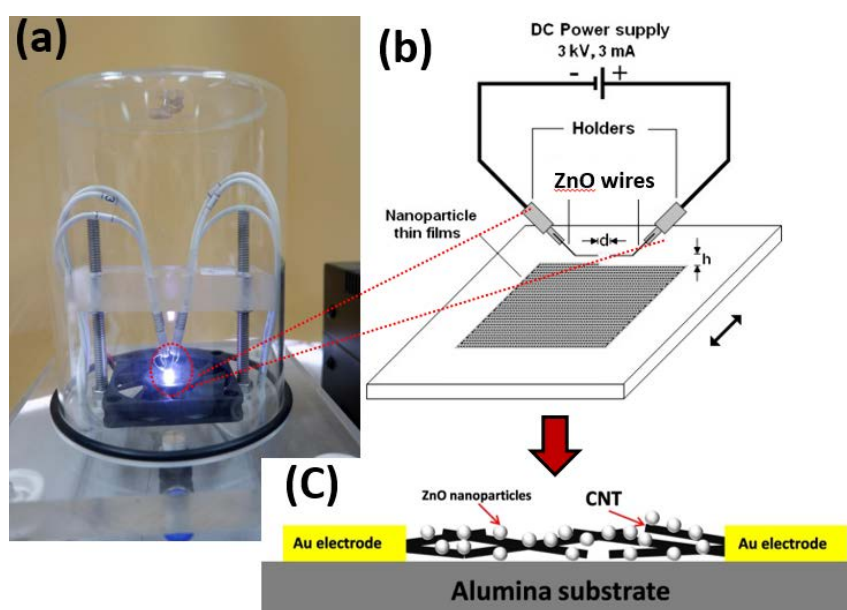
หลังจากนั้นปล่อยก๊าซ hydrogen (H_2) ที่อัตราไหล 450 sccm และเพิ่มอุณหภูมิเตาให้สูงที่ประมาณ $1000^\circ C$ เมื่อความร้อนถึง $1000^\circ C$ แล้วปล่อยก๊าซ methane (CH_4) เพื่อเป็นแหล่งการปลูกของคาร์บอน โดยปรับอัตราส่วนของ H_2 และ CH_4 เป็น 300 sccm และ 60 sccm ตามลำดับเป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิจนถึงอุณหภูมิห้อง โดยปล่อยการไหลเฉพาะ H_2 ที่อัตราไหล 450 sccm

3.2 การสังเคราะห์ฟิลลาเรตกราฟีน

การสังเคราะห์ฟิลลาเรตกราฟีนจะตั้งต้นจากกราฟีน เมื่อได้กราฟีนแล้วนำไป treat ด้วย O_2 plasma เพื่อให้เกิดสมบัติการชอบน้ำ หลังจากนั้นนำกราฟีนไปแช่ในน้ำที่ผสมด้วยโลหะ $FeCl_2$ โดย ultrasonication ประมาณ 1 min และทำให้แห้งด้วยการอบที่อุณหภูมิ $150^\circ C$ เป็นเวลา 10 min หลังจากนั้นนำมาใส่ยังเครื่อง CVD อีกครั้งเพื่อทำการปลูกท่อนาโนคาร์บอนบนกราฟีน เพื่อให้เป็นรูป 3D ฟิลลาเรตกราฟีน ก๊าซที่ใช้ปลูกท่อนาโนคาร์บอนนี้จะใช้ก๊าซ H_2 (100 sccm) ผสมกับ C_2H_2 (250 sccm) โดยอุณหภูมิในการสังเคราะห์จะอยู่ที่ $700^\circ C$ เป็นเวลา 10 นาที

3.3 การเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำ

การเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำเช่น ZnO จะใช้วิธีการ sparking ดังรูปที่ 4 คือการนำเส้นลวดโลหะบริสุทธิ์เช่น Zn 2 เส้นใกล้กันที่ระยะหนึ่ง ปล่อยความต่างศักย์สูงที่ประมาณ 1-5 kV ช่วงระยะเวลา

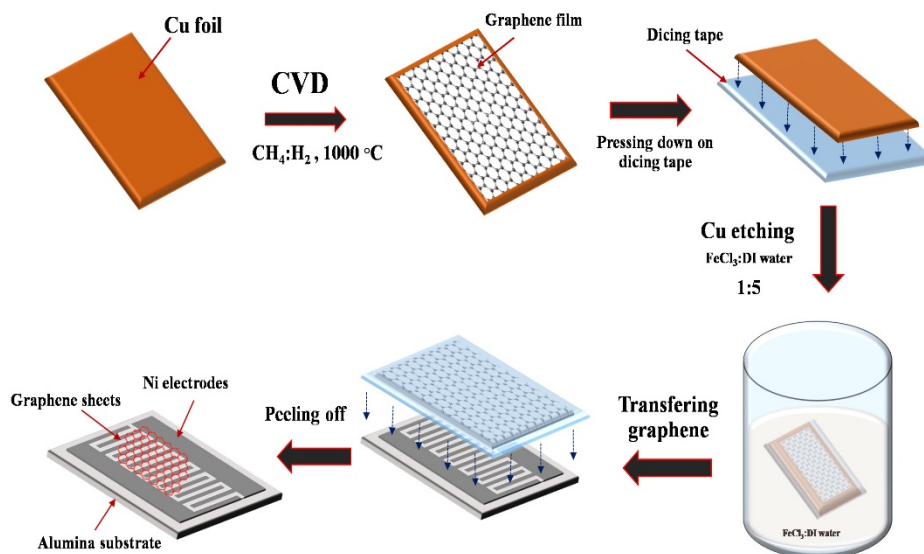


รูปที่ 4 เครื่อง sparking สำหรับเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำ

(รูป b จาก ref>> W. Thongsuwan et al., Current Applied Physics 11 (2011) 1237-1242)
สั้นๆเป็นระดับวินาที หลายๆครั้งจะทำให้อนุภาคโลหะออกไซด์ที่เกิดจากการ sparking ตกลงมายัง
วัสดุตอบสนองนาโนที่สังเคราะห์ขึ้น ทำให้ได้วัสดุตอบสนองชนิดใหม่การผสมระหว่างโลหะกึ่งตัวนำ
และคาร์บอนโครงสร้างนาโน

3.4 การผลิตก๊าซเซนเซอร์

ในการสร้างก๊าซเซนเซอร์จะใช้ Ni เป็นอิเล็กโทรด โดยการสร้าง Ni อิเล็กโทรดนั้นจะอาศัย
วิธี Photolithography ทั่วไปและใช้กระบวนการ Radio-frequency (rf) sputtering และ lift-off
สำหรับการเตรียม Ni อิเล็กโทรดที่อยู่บนฐานรอง alumina เมื่อได้ Ni อิเล็กโทรดบน alumina
เรียบร้อยแล้วจะมีการย้ายกราฟีนจากเทปไปยัง Ni อิเล็กโทรด โดยการใช้กดและลอกแผ่นฟิล์ม
ดังกล่าว ผลที่ได้จะได้กราฟีนชั้นเดียวบนฐานรอง ถ้าต้องการกราฟีนหลายชั้นก็จะทำการวนซ้ำ
กระบวนการกดและลอกแผ่นฟิล์ม การสังเคราะห์และการประดิษฐ์กราฟีนก๊าซเซนเซอร์ถูกแสดงอยู่
ในรูปที่ 5



รูปที่ 5 แสดงการประดิษฐ์กราฟีนก๊าซเซนเซอร์

3.5 การคำนวณทางควอนตัม

การค้นหาคูสมบัติการตอบสนองและกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้นจะใช้
ระเบียบวิธีกลศาสตร์ควอนตัม self-consistent charge density functional tight-binding (SCC-
DFTB) ที่ Run ในเครื่อง Linux ผ่าน software ชื่อ DFTB+ simulation package โดยจะเพิ่มแรง van
der Waals dispersion เข้าไปในการคำนวณด้วย สำหรับ SCC-DFTB จะใช้หลักการทางควอนตัมที่

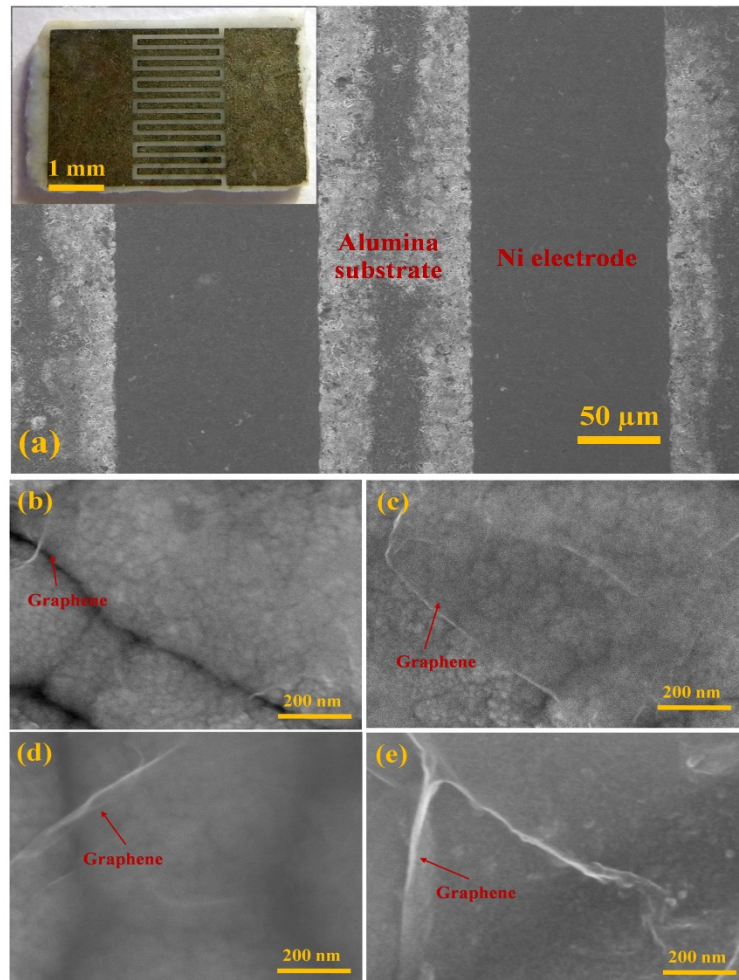
เป็น second-order expansion ของ Kohn-Sham ใน density functional theory (DFT) และใช้ optimized LCAO basis set เป็นหลักในการคำนวณ ค่าพลังงานการทำอันตรกิริยาระหว่างวัสดุนาโน และโมเลกุลกลืน (ΔE) เช่น ของ NO₂ จะถูกคำนวณจากสมการ (ΔE)

$$\Delta E = E_{(NO_2+graphene)} - E_{(graphene)} - E_{(NO_2)}$$

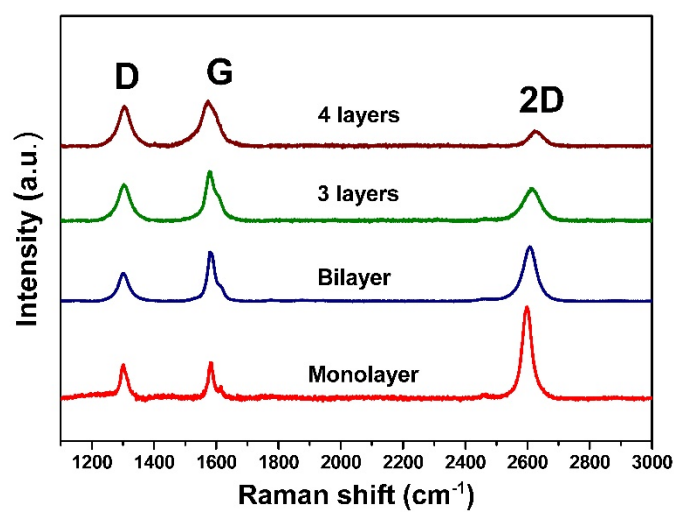
เมื่อ $E_{(NO_2+graphene)}$, $E_{(graphene)}$, และ $E_{(NO_2)}$ คือ พลังงานรวมของระบบ NO₂-graphene, graphene และ NO₂ ตามลำดับ

4. แผนการดำเนินงาน

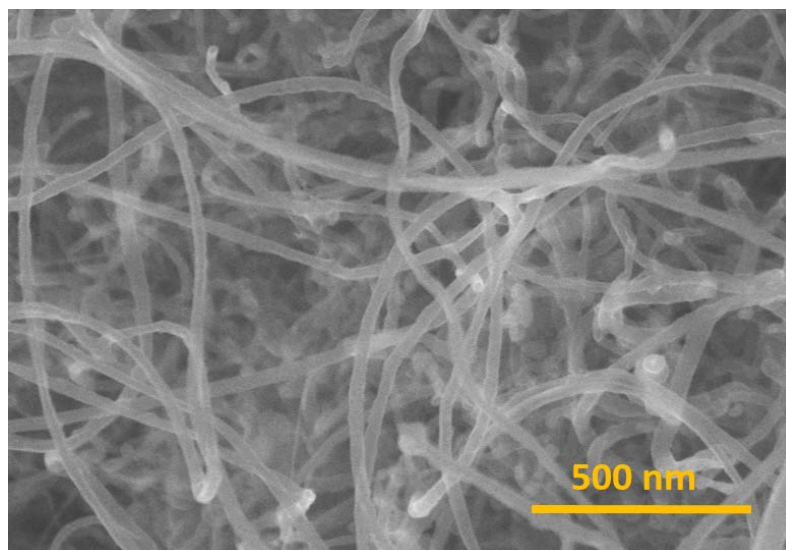
[illegible]



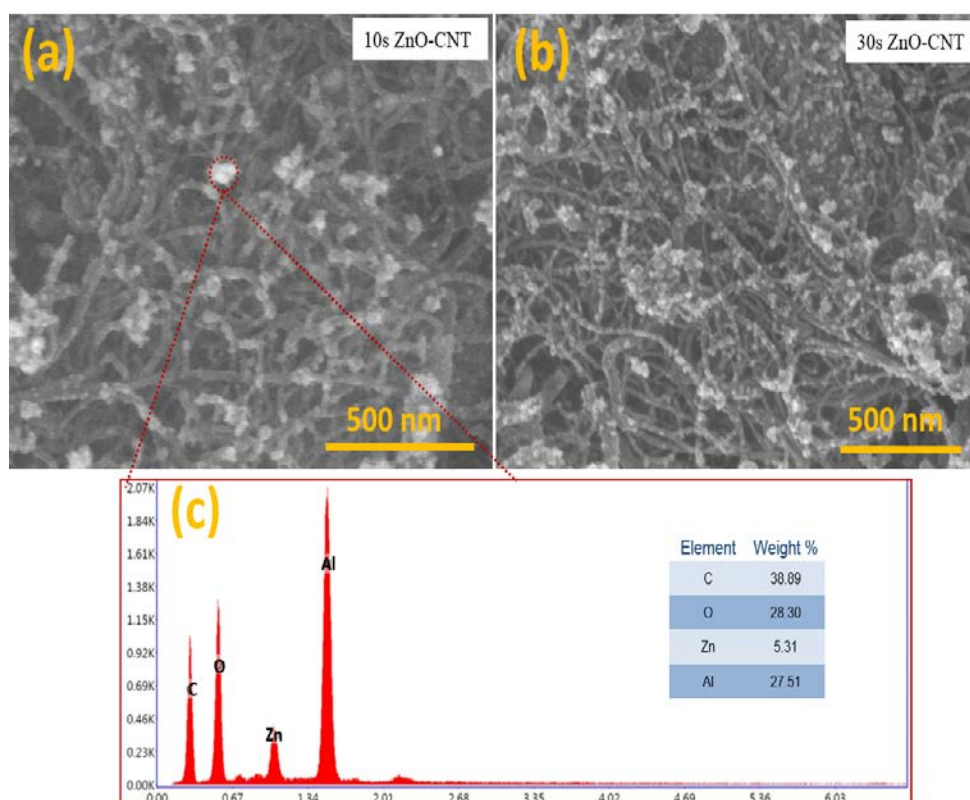
รูปที่ 6 ภาพ SEM ของ (a) Ni interdigitated electrodes บนฐานรอง alumina (b) กราฟีนแผ่นเดียว, (c) กราฟีนสองแผ่น (d) กราฟีนสามแผ่น และ (e) กราฟีนหลายแผ่น บนฐานรอง alumina



รูปที่ 7 Raman spectra ของ กราฟีนแผ่นเดียว, กราฟีนสองแผ่น กราฟีนสามแผ่น และ กราฟีนหลายแผ่น บนฐานรอง alumina



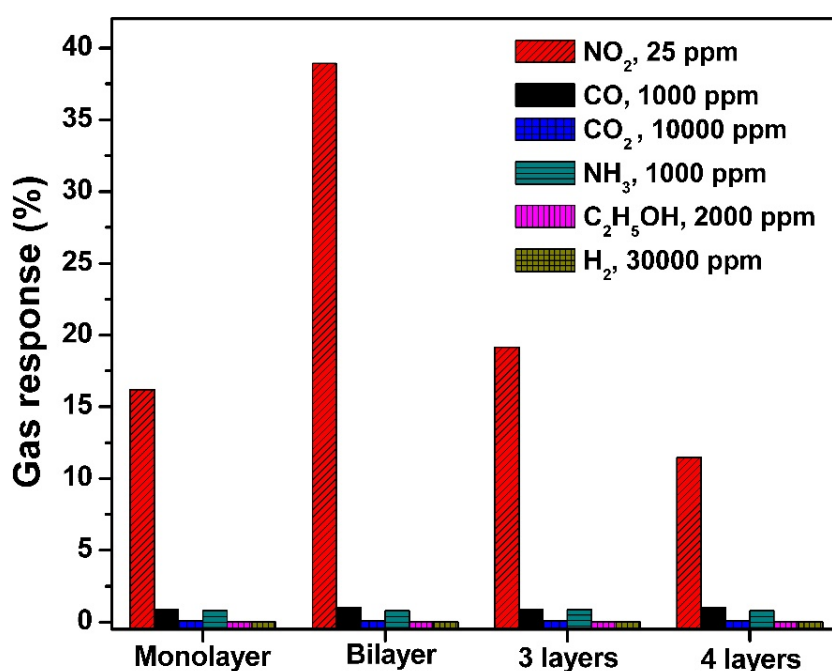
รูปที่ 8 ภาพ SEM ของฟิลลาเรตกราฟีน



รูปที่ 9 รูป SEM ของ ฟิลลาเรตกราฟีนเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำ ZnO ด้วยเวลา sparking ที่ (a) 10 วินาที และ (b) 30 วินาที และ (c) EDX แสดงธาตุองค์ประกอบของอนุภาคที่ถูกเจือ ZnO

5.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของก๊าซเซนเซอร์กราฟีนและก๊าซเซนเซอร์ฟิลลาเรดกราฟีนเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำ

ผลการทดสอบเซนเซอร์กราฟีนที่มีจำนวนชั้นแตกต่างกันไปต่อการตรวจจับก๊าซและไอระเหยต่าง ๆ ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 10 จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าทุกกราฟีนก๊าซเซนเซอร์มีค่าการตอบสนองต่อ NO_2 ที่สูงที่สุด ในขณะที่มีค่าการตอบสนองต่อ CO (1000 ppm), CO_2 (1,0000 ppm), NH_3 (1000 ppm), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2000 ppm) และ H_2 (3,0000 ppm) น้อยที่อุณหภูมิห้อง และสำหรับการเปรียบเทียบผลกระทบต่อนานาชั้นของกราฟีนพบว่าที่กราฟีน 2 ชั้นจะให้ค่าการตอบสนองต่อ NO_2 ได้ดีที่สุด

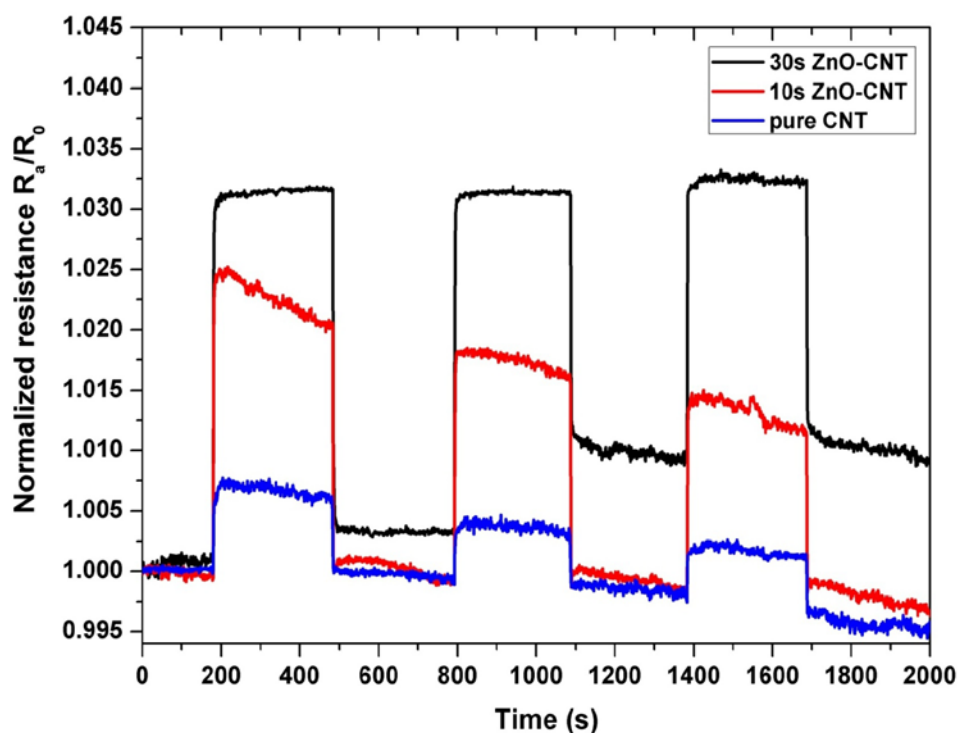


รูปที่ 10 ค่าการตอบสนองต่อก๊าซและไอระเหยชนิดต่าง ๆ ของเซนเซอร์กราฟีนแผ่นเดี่ยว, กราฟีนสองแผ่น กราฟีนสามแผ่น และ กราฟีนหลายแผ่น ที่อุณหภูมิห้อง

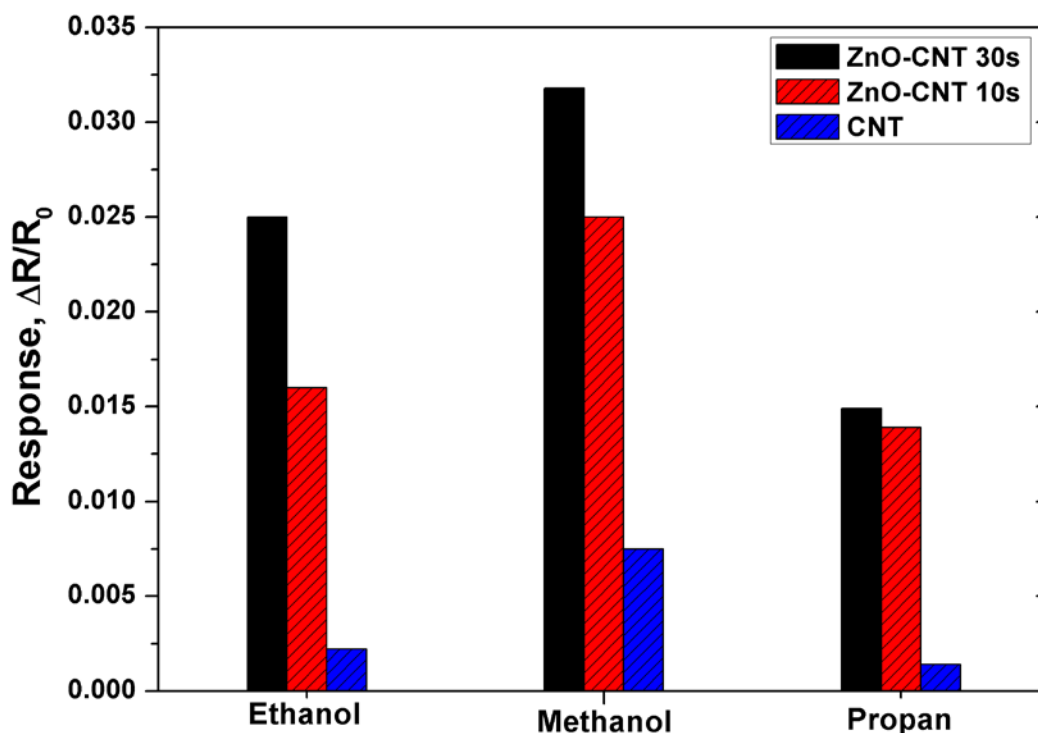
กลไกการตอบสนองของกราฟีนก๊าซเซนเซอร์สามารถอธิบายผ่านปรากฏการณ์ (I) reducing reaction และ (II) กระบวนการ direct charge transfer สำหรับกระบวนการ reducing reaction ชั้นแรก จะมี chemisorbed oxygen species (O^-_2) บนพื้นผิวกราฟีน เมื่อ NO_2 มาทำอันตรกิริยา (O^-_2) จะทำให้เกิด NO , O_2 และ electrons อย่างไรก็ตามปรากฏการณ์นี้จะเกิดค่อนข้างยากที่อุณหภูมิห้องเนื่องจากมี activation energy ไม่เพียงพอ ดังนั้นกลไกการตอบสนองของกราฟีนก๊าซเซนเซอร์จะเป็นแบบ direct charge transfer กราฟีนซึ่งมี h^+ เป็นพาหะส่วนใหญ่ในขณะที่ NO_2 เป็นก๊าซชอบรับอิเล็กตรอน เมื่อเกิดการทำอันตรกิริยาต่อกัน จะทำให้เกิดการดึงอิเล็กตรอนออกจากกราฟีนส่งผล

ให้เพิ่ม hole density และการ lowering ของ Fermi level มีผลให้เกิดการเพิ่มการนำไฟฟ้าของ p-type ของกราฟีน ค่าความต้านทานของกราฟีนจะลดลงถ้ามี NO_2 เข้ามา และจะเพิ่มขึ้นสู่ค่าเริ่มต้นในบรรยากาศปกติ การตรวจจับการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานนี้คือหลักการที่สำคัญที่จะใช้การประเมินค่าการตอบสนองและเลือกการตอบสนองของก๊าซเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้น กราฟีนแบบสองชั้นสามารถตอบสนองได้ดีที่สุดเนื่องจากมี accessible active surface area มากกว่าแบบชั้นเดียว ในขณะที่หากชั้นมากเกินไปจะทำให้การนำไฟฟ้าดีเกินไปสำหรับการเป็น sensing material ส่งผลให้การตอบสนองต่อก๊าซต่างๆจะลดลง

สำหรับผลการทดสอบสมบัติการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อไอระเหยต่างๆของเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีน (CNT) และเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนที่เจือด้วยโลหะออกไซด์ ZnO ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 11 และ 12 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนมีค่าการตอบสนองต่อทุกสารประกอบอินทรีย์ระเหย (เมทานอล เอทานอล และ โพรเพน) ที่ต่ำ ภายหลังการเจือด้วย ZnO ค่าการตอบสนองสูงขึ้น ยิ่งจำนวน ZnO มีมากจะทำให้มีผลการตอบสนองได้ดียิ่งขึ้น โดยเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนที่เจือด้วยโลหะออกไซด์ ZnO มีค่าการเลือกตอบสนองต่อเมทานอลได้ดีที่สุด เพราะกลไกการเกิด p-n heterojunction ระหว่าง ZnO และวัสดุคาร์บอนทำให้มีค่าการตอบสนองที่สูงขึ้น



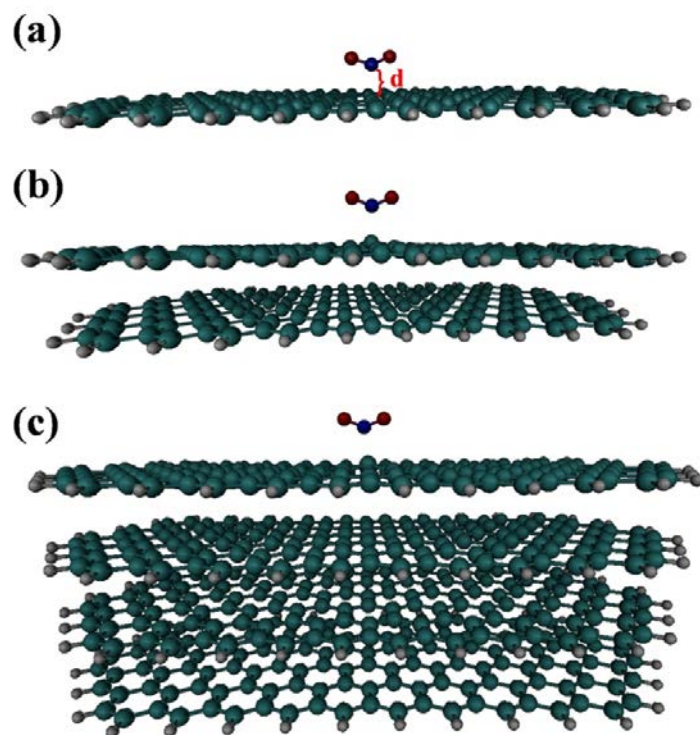
รูปที่ 11 ค่าการตอบสนองต่อ methanol ของเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนและเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนเจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิห้อง



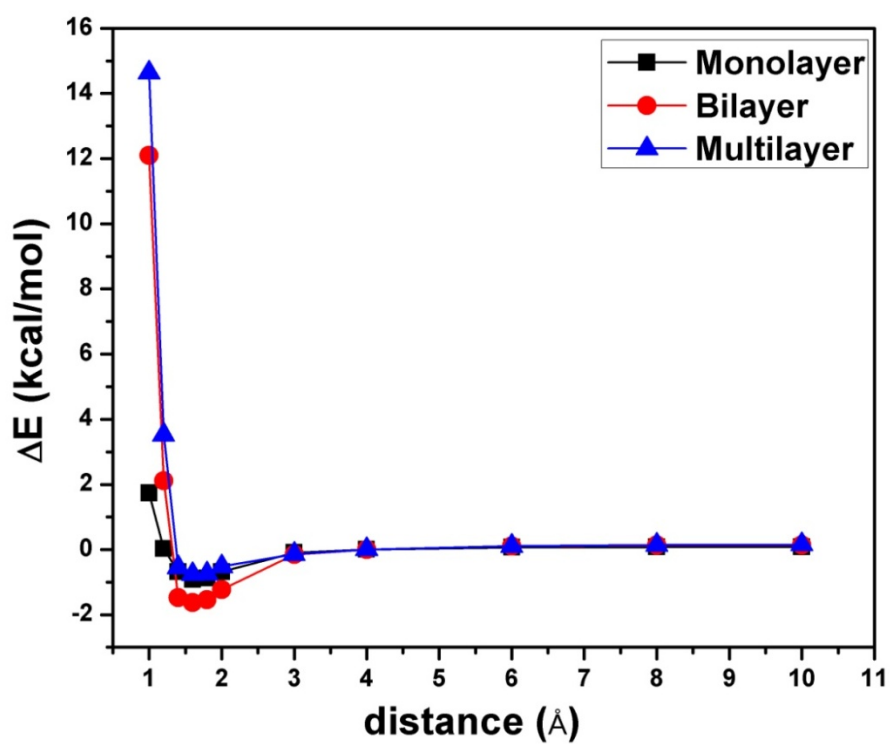
รูปที่ 12 ค่าการตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนและเซนเซอร์ฟิลลาเรตกราฟีนเชื่อมด้วยโลหะกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิห้อง

5.4 ผลและการวิเคราะห์การคำนวณทางควอนตัม

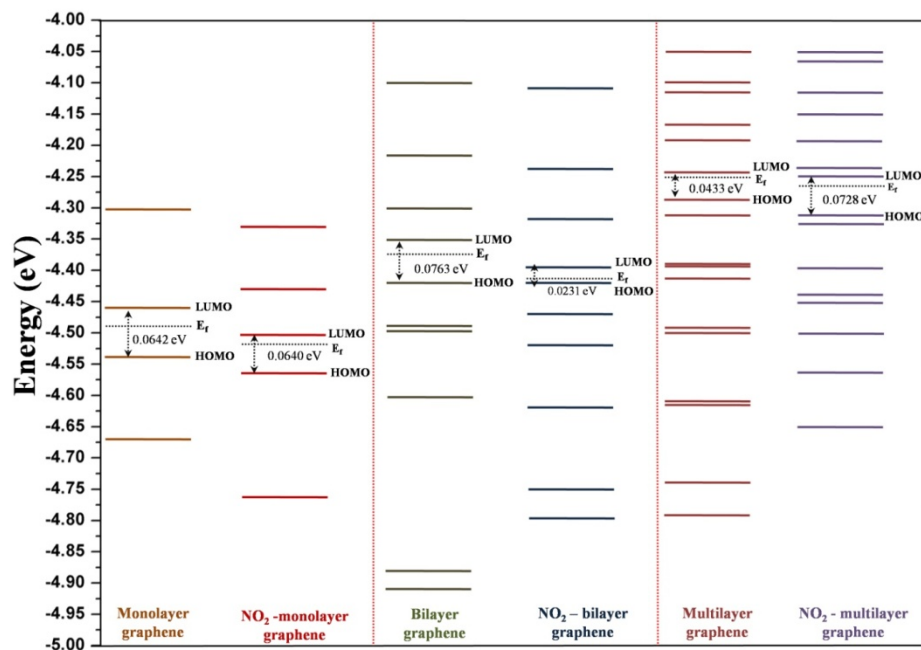
ผลการคำนวณค่าพลังงานอันตรกิริยาของก๊าซโมเลกุลเช่น NO_2 ต่อกราฟีนก๊าซเซนเซอร์ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 13 โดยมีการจำลองระยะทางและการวางตัวของโมเลกุลดังแสดงอยู่ในรูปที่ 14 จากผลการจำลองทางโมเลกุลและการคำนวณทางควอนตัมพบว่ากราฟีน 2 ชั้นให้ค่าพลังงานอันตรกิริยาที่แรงที่สุดประมาณ -1.63 eV ที่ระยะ $1.62 \text{ \AA}$ ในขณะที่กราฟีนชั้นเดียวและกราฟีนหลายชั้นมีค่าพลังงานอันตรกิริยาอยู่ที่ -0.92 eV และ -0.76 eV ที่ระยะ $1.6 \text{ \AA}$ ตามลำดับ ค่าพลังงานรอบๆ frontier molecular orbitals ของ กราฟีนเซนเซอร์ต่างๆก่อนและหลังการดูดซับโมเลกุล NO_2 ที่ตำแหน่งที่สมดุลที่สุดถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 15 จากผลการคำนวณพบว่าก่อนการตอบสนอง NO_2 ค่าพลังงาน Fermi energy ของ กราฟีนชั้นเดียว สองชั้น และหลายชั้นอยู่ที่ -4.485 eV , -4.369 eV และ -4.254 eV ตามลำดับ ในขณะที่ดูดซับ NO_2 ค่าพลังงาน Fermi energy เลื่อนลงไปเป็น -4.518 eV , -4.412 eV และ -4.261 eV ตามลำดับ และจะเห็นได้ชัดเจนว่ากราฟีนแบบสองชั้นให้ค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานและการลดลงของ energy gap reduction มากที่สุด จึงเป็นผลทำให้กราฟีนแบบสองชั้นสามารถตอบสนองต่อโมเลกุลของ NO_2 ได้ดีที่สุด สอดคล้องกับผลการทดลองเป็นกลไกการตอบสนองที่เราได้เสนอไว้ตามหัวข้อด้านบน



รูปที่ 13 รูปการจำลองการตอบสนองของโมเลกุล NO₂ ต่อเซ่นเซอร์กราฟีนแบบ (a) ชั้นเดียว (b) สองชั้น และ (c) หลายชั้น



รูปที่ 14 กราฟพลังงานอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุล NO₂ ต่อเซ่นเซอร์กราฟีนแบบต่างๆ

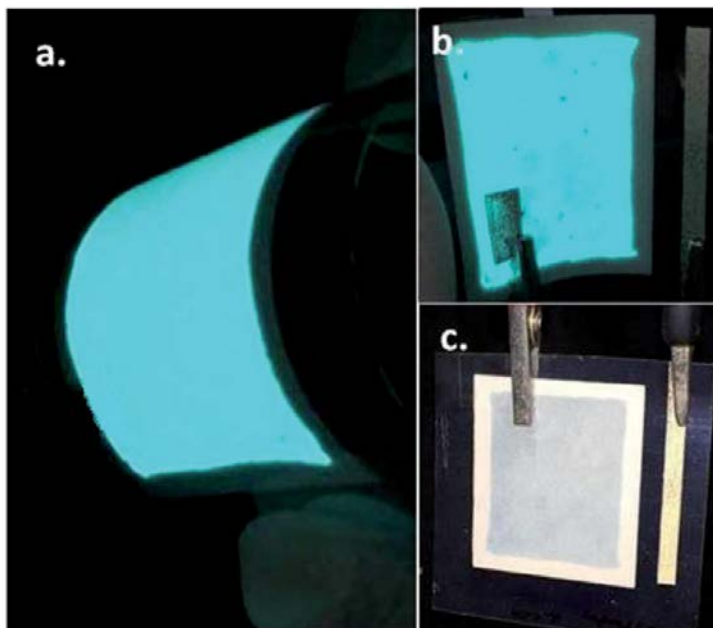


รูปที่ 15 พลังงานรอบๆ frontier molecular orbitals ของกราฟีนแบบต่างๆ ก่อนและหลัง
ทำอันตรกิริยากับโมเลกุล NO_2

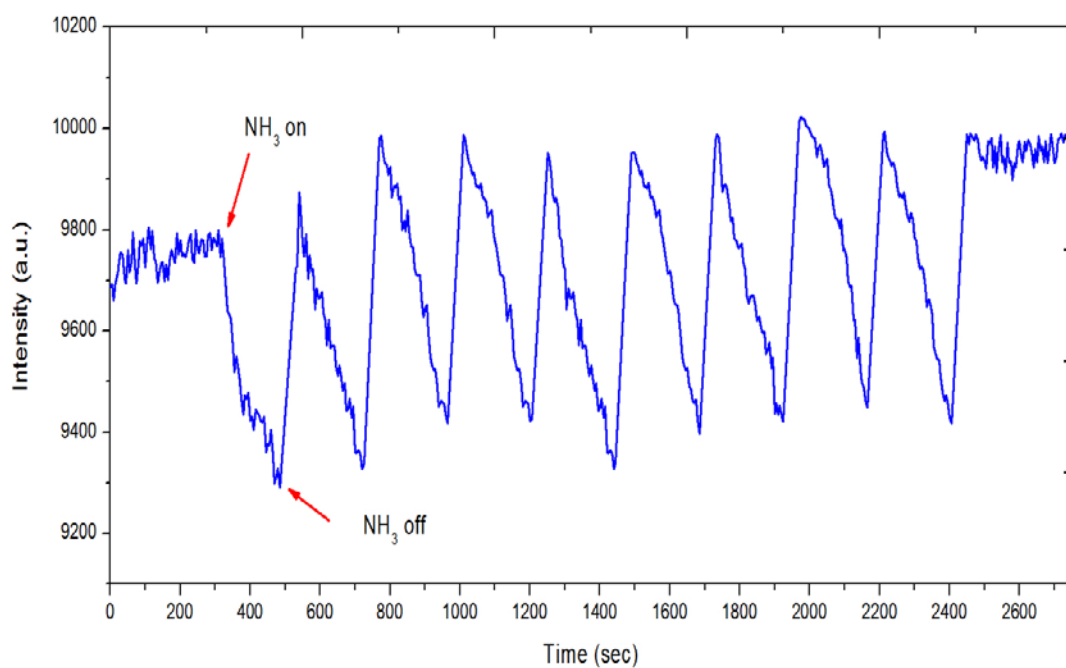
5.5 การประดิษฐ์ก๊าซเซนเซอร์เชิงแสงแบบโค้งงอได้

จากการประดิษฐ์ก๊าซเซนเซอร์กราฟีนด้านบนที่ได้ผลดีมากในการตอบสนองต่อ NO_2 ที่ใช้หลักการตรวจวัดการเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้า เพื่อให้ได้ก๊าซเซนเซอร์หลากหลาย ทีมวิจัยจึงได้คิดเซนเซอร์ลักษณะใหม่ที่เอาหลักการเปล่งแสงของจอภาพกับหลักการทำงานของก๊าซเซนเซอร์ทั่วไปมารวมกันจึงได้เป็น ก๊าซเซนเซอร์ electroluminescent แบบโค้งงอได้ เซนเซอร์ที่ประดิษฐ์ขึ้นถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 16 เซนเซอร์ที่ผลิตขึ้นนี้จะสามารถเปล่งแสงได้ทั้งสองด้าน โดยด้านหนึ่งจะมีวัสดุตอบสนองต่อก๊าซเคลือบอยู่ โดยหลักการทำงานหากโมเลกุลก๊าซหรือไอระเหยเข้ามาเกาะยังวัสดุตอบสนองนั้นๆแล้ว จะทำให้ค่าความต้านทานมีผลต่อวัสดุเปล่งแสง มีผลโดยตรงต่อการรวมกันของคู่ electron-hole ซึ่งจะทำให้เกิดค่าการเปล่งแสงของจอที่ผลิตขึ้นมีค่าเปลี่ยนแปลงไป ด้วยหลักการนี้การจะสามารถสร้างก๊าซเซนเซอร์แบบใหม่ที่ไม่จำเป็นต้องอาศัยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ หรือจอแสดงผลแยก

เพียงสังเกตค่าการเปล่งแสงที่ต่างไปจากเดิมก็จะทำให้รู้ว่ามีก๊าซหรือไอระเหยนั้นอยู่บริเวณดังกล่าว



รูปที่ 16 รูปถ่ายของก๊าซเซนเซอร์ electroluminescent ที่ผลิตขึ้น (a) ภายใต้การโค้งงอ (b) ด้านแผ่น gas sensing (c) แบบไม่จ่ายกระแสไฟ



รูปที่ 17 แสดงความสามารถ reversible ของก๊าซเซนเซอร์ electroluminescent กับ NH_3 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิห้อง

ค่าการเปลี่ยนแปลงของความเข้มแสงของ ก๊าซเซนเซอร์ electroluminescent แบบโค้งงอต่อ ไอร์เรเหย NH_3 ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิห้องลักษณะ real time ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 17 จะเห็นได้ว่าการสลับกันระหว่างอากาศปกติ และ ไอร์เรเหย NH_3 มีผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความเข้มแสงของ ก๊าซเซนเซอร์ electroluminescent แบบกลับไปกลับมา โดยการกลับไปกลับมาของค่าความเข้มแสงนี้มีลักษณะที่ดี มากกว่านั้นการทดสอบคุณสมบัติการโค้งงอยังพบว่า ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มแสงที่มีนัยยะสำคัญ เมื่อมีการ bending กับมุมต่างๆตั้งแต่ 10° ถึง 50° และมีค่าการตอบสนองต่อก๊าซ NH_3 แบบเชิงเส้น

6. สรุปและข้อเสนอแนะสำหรับงานวิจัยในอนาคต

โครงการวิจัยนี้ได้สำเร็จลุล่วงเป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงานวิจัยเป็นอย่างดี ได้มีผลงานตีพิมพ์ในวารสารนานาชาติที่อยู่ในฐาน ISI มีค่า Impact factor มากกว่า 3 จำนวน 2 เรื่อง และมีผลงานเสนอยังที่ประชุมระดับชาติและนานาชาติรวม 6 เรื่อง โดยโครงการวิจัยนี้เป็นการสร้างเซนเซอร์ที่ทำมาจากกราฟีน ฟิลลาเรตกราฟีน และ ฟิลลาเรตกราฟีน เจือด้วยโลหะกึ่งตัวนำ ZnO วิธีการสังเคราะห์ของกราฟีนและฟิลลาเรตกราฟีนจะอาศัยการเคลือบด้วยไปความร้อน ที่ทั้งสองวัสดุนาโนจะใช้อุณหภูมิและสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน สำหรับก๊าซเซนเซอร์กราฟีนพบว่าจำนวนชั้นของกราฟีนมีผลต่อการตอบสนองต่อก๊าซโดยตรง โดยจำนวนกราฟีนสองชั้นจะให้ผลการตอบสนองต่อก๊าซ NO_2 ได้ดีที่สุด เพราะกราฟีนสองชั้นมีค่าพลังงาน และจำนวนพาหะที่เหมาะสมกับการทำอันตรกิริยากับโมเลกุล NO_2 สำหรับฟิลลาเรตกราฟีนเซนเซอร์พบว่าให้ผลการตอบสนองต่อไอร์เรเหยและก๊าซอื่นๆได้ค่อนข้างต่ำเพราะสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีเกินไป ทำให้จำเป็นต้องเจือด้วยโลหะออกไซด์ และเมื่อเจือด้วย ZnO พบว่าสามารถให้ผลการตอบสนองและเลือกตอบสนองต่อไอร์เรเหยเมทานอลได้ดี มากกว่านั้นโครงการวิจัยนี้ยังได้นำเสนอวิธีประดิษฐ์เซนเซอร์ทางแสงที่โค้งงอได้ที่สามารถตอบสนองต่อไอร์เรเหยของแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้องได้อย่างดี สำหรับงานวิจัยในอนาคตสามารถนำองค์ความรู้จากโครงการวิจัยนี้ไปต่อยอดเป็นเซนเซอร์แบบใหม่ ที่ผู้ใช้จะสังเกตอันตรายจากไอร์เรเหยหรือก๊าซพิษจากสีของแสงเซนเซอร์ที่เปล่งออกมาที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อตรวจจับไอร์เรเหยหรือก๊าซพิษ ณ ค่าความเข้มข้นที่ตั้งค่าไว้ได้

7. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

7.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่ม ที่ เลขที่ และหน้า)

- J. En-on, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, **C. Wongchoosuk***, Flexible alternating current electroluminescent ammonia gas sensor, RSC Advances, Vol. 7, 2017, pp. 16885–16889. **(Impact Factor 2016 = 3.108)**

- Y. Seekaew, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, **C. Wongchoosuk***, Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene, Applied Surface Science, Vol. 404, 2017, pp. 357–363. **(Impact Factor 2016 = 3.387)**

7.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์ (มีการนำไปผลิต/ขาย/ก่อให้เกิดรายได้ หรือมีการนำไปประยุกต์ใช้โดยภาคธุรกิจ/บุคคลทั่วไป)
 -
- เชิงนโยบาย (มีการกำหนดนโยบายอิงงานวิจัย/เกิดมาตรการใหม่/เปลี่ยนแปลงระเบียบข้อบังคับหรือวิธีทำงาน)
 -
- เชิงสาธารณะ (มีเครือข่ายความร่วมมือ/สร้างกระแสความสนใจในวงกว้าง)
ได้สร้างกระแสความสนใจในวงกว้างเกี่ยวกับงานวิจัยด้านเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซพิษ ทั้งสื่อวิทยุ หนังสือพิมพ์ และทีวี เช่น
 1. รายการ Be my Guest ทางช่อง NBT WORLD (ภาษาอังกฤษ) ตอน Nano gas watch ถ่ายรายการวันที่ 27 มกราคม 2561
 2. ช่อง NationTV, รายการ ร้อยข่าว เล่าเรื่อง ตอน นาฬิกาเซ็นเซอร์ นวัตกรรมช่วยชีวิต (18 มกราคม 2561)
<https://www.youtube.com/watch?v=bOnPgiyr7w0>
 3. ช่อง 3,รายการ คนเฝ้าข่าว ตอนนาฬิกานาโน ตรวจก๊าซพิษก่อนคร่าชีวิต (11 มกราคม 2561)
<https://www.youtube.com/watch?v=W1aQfpWBae4>
 4. ช่อง PPTVHD ข่าว นวัตกรรมใหม่“นาฬิกาข้อมือ”แจ้งเตือนภัยสารพิษ (10 มกราคม 2561)
<https://goo.gl/buio81>
 5. Science-Manager Online (17 January 2018)
<https://mgronline.com/science/detail/9610000004874>
 6. Bangkok Biz News (12 January 2018)
<http://www.bangkokbiznews.com/news/detail/788399>

7. สถานีวิทยุ FM 89.5 MHz สัมภาษณ์วันที่ 7 กุมภาพันธ์ 2561 เวลา 10.30 น.

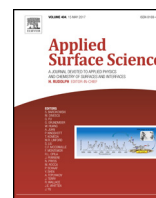
- **เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)**

ได้มีการสร้างนักวิจัยใหม่เกี่ยวกับด้านการผลิตเซนเซอร์ ทั้งระดับปริญญาตรีและบัณฑิตศึกษา จำนวน 2 คนและใช้เป็นองค์ความรู้สำหรับวิชาเรียนระดับบัณฑิตศึกษาในภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์ เช่น รายวิชา 01420696 Selected Topics in Physics และ 01420598 Special Problems เป็นต้น

7.3 อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

- **C. Wongchoosuk***, State-of-the-Art Room-Temperature Gas Sensors Technology, The First Materials Research Society of Thailand International Conference, October 31 - November 3, 2017, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand.
- O. Arayawut, S. Arunragsa, **C. Wongchoosuk***, "Effect of vacancy defects in pillared graphene", The First Materials Research Society of Thailand International Conference, October 31 - November 3, 2017, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand.
- Y. Seekaew, K. Timsorn, O. Arayawut, **C. Wongchoosuk***, "Adsorption Study of Gas Molecules on ZnO Decorated Carbon Nanotubes", Siam Physics Congress 2017, 24 - 26 May 2017, Rayong Marriott Resort & Spa, Rayong, Thailand.
- O. Arayawut, **C. Wongchoosuk***, Electronic properties of the pillared graphene nanostructures by self-consistent charge density functional based tight binding, Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017), February 2-3, 2017, Centra Government Complex Hotel & Convention Center Chaeng Watthana, Bangkok, Thailand.
- Y. Seekaew, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, **C. Wongchoosuk***, Room temperature sensing of ZnO decorated carbon nanotube-based gas sensors, Pure and Applied Chemistry International Conference 2017 (PACCON 2017), February 2-3, 2017, Centra Government Complex Hotel & Convention Center Chaeng Watthana, Bangkok, Thailand.
- O. Arayawut, **C. Wongchoosuk***, Geometric and Electronic Properties of Defective Bilayer Graphene Quantum Dot Using SCC-DFTB method, the 42nd Congress on Science and Technology of Thailand (STT42), November 30 - December 02, 2016. Centara Grand at Central Plaza Ladprao Bangkok, Thailand.

ภาคผนวก



Full Length Article

Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene



Yotsarayuth Seekaew^a, Ditsayut Phokharatkul^b, Anurat Wisitsoraat^b,
Chatchawal Wongchoosuk^{a,*}

^a Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand

^b Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 September 2016

Received in revised form

24 December 2016

Accepted 29 January 2017

Available online 31 January 2017

Keywords:

Bilayer graphene

NO₂ sensor

CVD

Band diagram

ABSTRACT

This work presents a highly sensitive room-temperature gas sensor based on bilayer graphene fabricated by an interfacial transfer of chemical vapor deposited graphene onto nickel interdigitated electrodes. Scanning electron microscopic and Raman spectroscopic characterizations confirm the presence of graphene on interdigitated nickel electrodes with varying numbers of graphene layers. The NO₂ detection performances of bilayer graphene gas sensor have been investigated in comparison with those of monolayer and multilayer graphene gas sensors at room temperature. From results, the bilayer graphene gas sensor exhibits higher response, sensitivity and selectivity to NO₂ than monolayer and multilayer graphene. The sensitivity of bilayer graphene gas sensor is 1.409 ppm⁻¹ towards NO₂ over a concentration range of 1–25 ppm, which is more than twice higher than that of monolayer graphene. The NO₂-sensing mechanism of graphene sensing film has been explained based on the direct charge transfer process due to the adsorption of NO₂ molecules.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Graphene has become one of the most popular materials for gas-sensing applications due to its unique properties such as large specific surface area, high electrical conductivity, high carrier mobility and excellent electron transfer rate [1]. Recently, gas sensors based on graphene synthesized by several methods including reduction of graphene oxide [2], chemical vapor deposition (CVD) [3,4], mechanical exfoliation [5], epitaxial growth and chemical functionalization [6,7] as well as graphene composites with various materials particularly polymers and metal oxides [8–10] have been extensively investigated for detections of numerous gases especially air pollutants such as NO₂, CO, CO₂, and NH₃ at different operating temperatures [11–14]. In particular, graphene is highly attractive for NO₂ sensing due to the ability to operate at room temperature but its room-temperature sensitivity is still limited. Thus, recent research has been focusing on enhancing the NO₂-sensing performances of graphene gas sensors. For examples, flexible and sensitive NO₂ gas sensors based on reduced graphene oxide were

fabricated by sequential electrostatic adsorptions of ionized polyelectrolytes [15]. In addition, epitaxial graphene grown on 6H-SiC substrates was demonstrated as highly selective NO₂ sensors using amperometric and potentiometric measurements [16]. Moreover, NO₂ sensing performances of graphene could be enhanced by forming oxygen-functional groups on surface using ozone treatment [17].

The performances of graphene gas sensors are observed to be highly dependent on synthesis and fabrication processes, which affect the number of sp² layer, physical morphology and surface chemistry of graphene. The number of sp² layer should be one of the most influential factors that affect gas sensing behaviors of graphene since it is directly related to electronic structure and specific surface area for gas interaction. Graphene with single, few and multiple sp² layers have been widely employed for gas sensing. However, the layer effects on sensing mechanisms particularly toward NO₂ are still not well understood. In particular, there are still few studies on gas-sensing properties and mechanisms of bilayer and few-layer graphene. Bilayer graphene has received increasing attention in future electronics applications due to electrical-field tunable band gap [18,19]. In addition, bilayer graphene not only exhibits unique two-dimensional properties similar to monolayer graphene but also provides a superior electrical quality with Bernal AB stacking order, which is the thinnest possible limit of an interca-

* Corresponding author.

E-mail addresses: chatchawal.w@ku.ac.th, boy_nanotube@yahoo.com (C. Wongchoosuk).

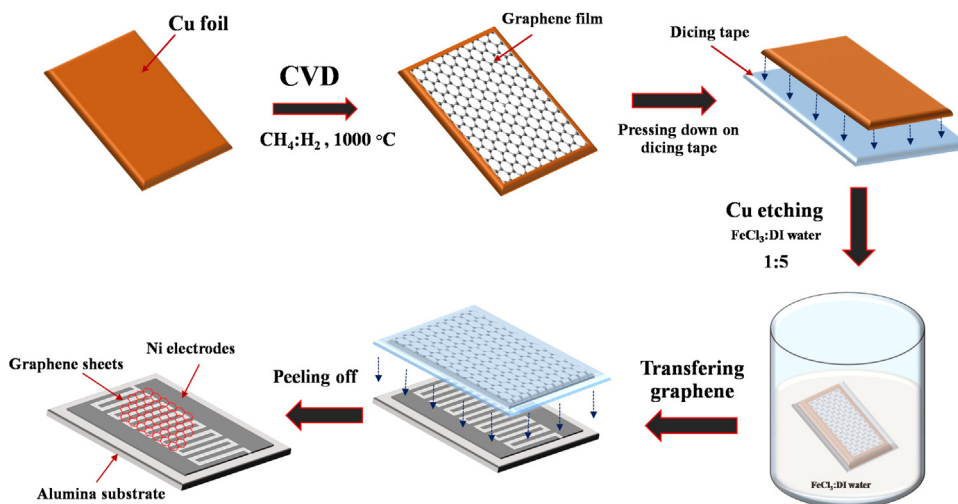


Fig. 1. Schematic diagram of graphene gas sensor fabrication process.

lated material [20,21]. These features may enhance the gas-sensing properties. Moreover, theoretical and modelling studies foretell that bilayer graphene will display particularly high NO_2 sensing performances [22]. In this work, we report a simple realization of bilayer graphene gas sensor based on chemical vapor deposition (CVD) process and investigate its NO_2 -sensing performances in comparison with monolayer and multilayer graphene gas sensors. In addition, the layer effect on NO_2 -sensing mechanisms of few-layer graphene gas sensor is proposed.

2. Experimental details

2.1. Synthesis of graphene on Cu foil

Copper (Cu) foil (0.025 mm thick, 99.999% metals basis) was purchased from Sigma-Aldrich Co. LLC. The graphene film was grown on the Cu foil by CVD using methane (CH_4) as a carbon source. The Cu foil ($6 \times 12 \text{ cm}^2$) was loaded in a 4" horizontal quartz tube CVD furnace. The CVD reactor was evacuated to a base pressure of 10^{-2} Torr. 450 sccm of hydrogen gas (H_2) was flowed while the reactor was heated to at 1000°C . Graphene film was then synthesized at a working pressure of 5 Torr for 30 min in the mixture of CH_4 and H_2 at flow rates of 60 sccm and 300 sccm, respectively. After the graphene growth stage, the quartz tube of CVD chamber cooled down to room temperature under H_2 flow at 450 sccm. With this growth condition, the obtained graphene was primarily monolayer graphene.

2.2. Fabrication of graphene gas sensor

The graphene film on Cu foil was transferred to interdigitated Ni electrodes on an alumina substrate by the transfer process as depicted in Fig. 1. The interdigitated Ni electrodes with $0.5 \mu\text{m}$ thickness, $100 \mu\text{m}$ interdigit spacing and $4 \times 4 \text{ mm}^2$ electrode area were prefabricated on an alumina substrate by standard photolithography, radio-frequency (rf) sputtering and lift-off processes. Firstly, the graphene film on Cu foil was attached on an adhesive tape by pressing. The adhesive tape (0.095 mm thick, light blue color) was commonly used for wafer dicing (Advanced Dicing Technologies Ltd.). The graphene/Cu foil/tape structure was immersed in iron chloride (FeCl_3) solution for selective etching of Cu foil. After Cu foil was removed, the graphene film on tape was washed with DI water to clean remaining FeCl_3 and dried in air at room temperature. The graphene film on tape was then

transferred to interdigitated Ni electrodes on an alumina substrate by physical pressing and the tape was carefully peeled off, yielding a monolayer graphene film deposited on the alumina substrate with interdigitated Ni electrodes. The number of graphene layers was increased to 2–4 by repeating the transfer process. The transferred graphene films were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM: SU8030, Hitachi) and Raman spectroscopy (InVia Raman Microscope, Renishaw). The Raman measurement was conducted using laser with the excitation wavelength of 785 nm.

2.3. Gas sensing measurement

The gas sensing properties of graphene gas sensors were measured using a standard flow-through system. A flux of synthetic air was mixed with a target gas source at different flow rates to various desired concentrations using mass flow controllers while the total gas flow rate was fixed at 2000 sccm. The target gases including nitrogen dioxide (NO_2), carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), ammonia (NH_3), hydrogen (H_2) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) were introduced at different concentrations to assess the sensitivity and selectivity of fabricated gas sensors. The gas sensor was exposed to a gas sample for ~ 10 min at each gas concentrations and the air flux was restored for ~ 30 min. All experiments were performed at room temperature ($26 \pm 2^\circ\text{C}$) in dry air. The resistances of gas sensors were continuously monitored by the voltage-amperometric technique at 0.5 V using a digital multimeter (8846, Fluke). The data were recorded every second by a computer system for subsequent analyses. The gas-sensing performances were evaluated in terms of gas response, sensitivity and selectivity. The gas response is defined as $S(\%) = [(R_{\text{air}} - R_{\text{gas}})/R_{\text{air}}] \times 100$, where R_{air} and R_{gas} are the baseline resistance of sensor in air and the resistance of sensor in a target gas, respectively. The sensitivity is the linear slope of gas response versus gas concentration plot. The selectivity is the relative response compared between different gases.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of graphene sensing film

The surface morphologies of interdigitated Ni electrodes without and with graphene nanosheets are illustrated in Fig. 2. It shows a portion of interdigitated electrode comprising Ni and alumina stripes as dark and bright fringes (Fig. 2a), respectively. The actual

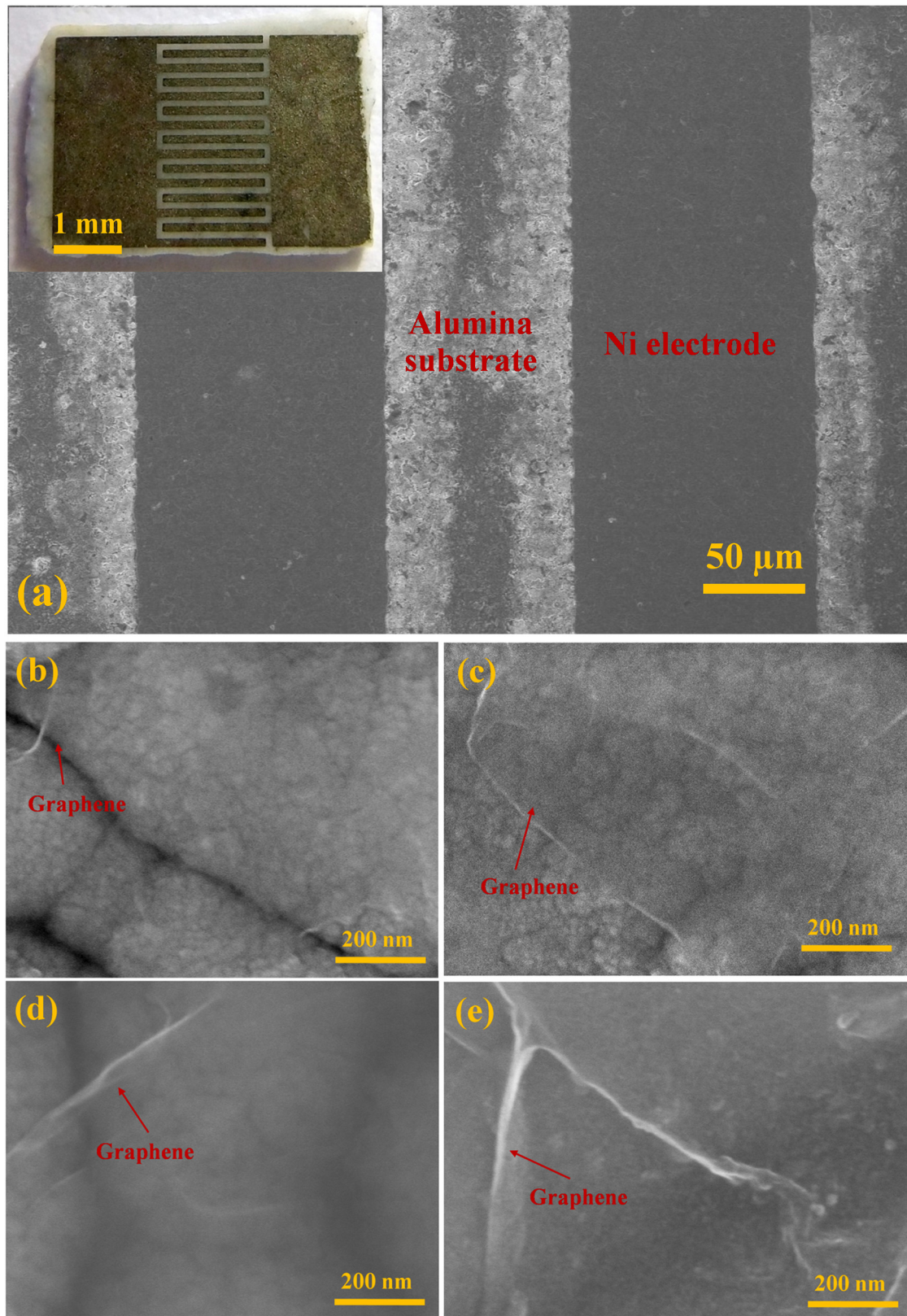


Fig. 2. SEM images of (a) Ni interdigitated electrodes on alumina substrate (Inset shows the photograph of fabricated electrode) and (b) monolayer, (c) bilayer, (d) 3-layer and (e) multilayer graphene sensing films on alumina substrate.

widths of Ni and alumina stripes, corresponding to electrode width and interdigit spacing are estimated from the scale to be ~ 130 and ~ 90 μm , respectively. After transferring monolayer and bilayer

graphene onto the substrate, polygonal nanosheets with several hundred nanometers in width are seen to scatter on the porous alumina substrate between Ni electrodes as illustrated in Fig. 2b

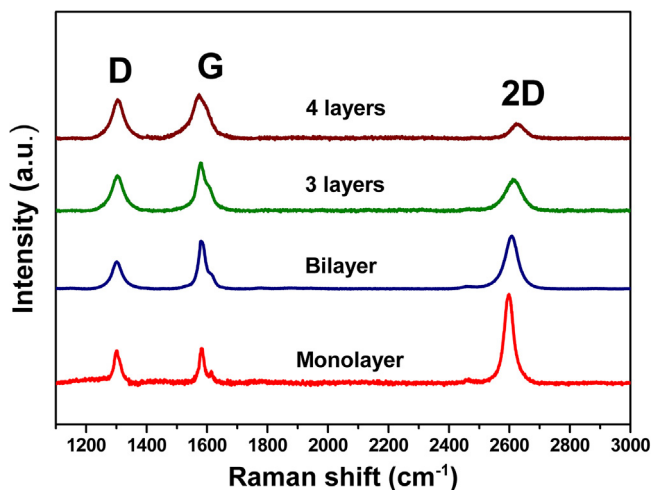


Fig. 3. Raman spectra of monolayer, bilayer, 3 layers and 4 layers of graphene on Ni interdigitated electrodes deposited on alumina substrates.

and c respectively. It can be noticed that the porous alumina surface behind the sheets can be seen through, confirming the ultrathin feature of monolayer and bilayer graphene structures. However, the porous alumina surface cannot be obviously seen for 3-layer and multilayer graphene sheets as shown in Fig. 2d and e, respectively.

The number of graphene layers transferred to Ni interdigitated electrodes can be inferred from Raman spectra as presented in Fig. 3. It is evident that all graphene films exhibit D, G and 2D peaks at around 1300, 1580 and 2600 cm^{-1} , respectively. D peak arises from edge as well as lattice defects of graphene structure while G peak corresponds to primary sp^2 -hybridized carbon bonds in graphene and 2D peak, the second order of D band, is related to zone boundary defects [23,24]. The number of layers of graphene can be correlated to the intensity ratios between 2D and G peaks, the peak sharpness and the shift in peak positions [25–31]. The monolayer graphene (one-time transfer) displays very high, sharp and symmetric 2D peak whose intensity is about 2.4 times as high as that of G peak. For the bilayer graphene, 2D peak becomes relatively broad and its peak intensity becomes comparable with that of G peak. As the number of graphene layer increases further to 3 and 4, 2D peaks are increasingly broader and lower in magnitude with 2D/G intensity ratio of less than one. In addition, the 2D peak position is up-shifted from 2600 cm^{-1} to 2608 cm^{-1} , 2615 cm^{-1} and 2627 cm^{-1} as the number of graphene layer increases from 1 to 2, 3 and 4, respectively. The observations are in good agreement with other studies of single and few-layer graphene [30,32,33]. Moreover, it is observed that D peaks for all graphene layers show similar relative magnitude compared with G peaks. It indicates that graphene sheets in all cases have similar size so that the relative contributions of edge defects are not significantly different.

3.2. Gas sensing properties

Fig. 4 shows the change in resistance of graphene gas sensors upon exposure to NO_2 gas with different concentrations ranging from 1 to 25 ppm at room temperature. It is seen that the sensor resistance decreases monotonically with increasing number of graphene layers. The resistance decrement is expected since the resistance of a thin film is inversely proportional to the film thickness. However, it is observed that the factor of resistance decrement is considerably larger than the number of graphene layers. For instance, the resistance of bilayer graphene is 5–6 times lower than that of monolayer graphene. This observation will be explained in the next section. Upon exposure to NO_2 , the resistance of the

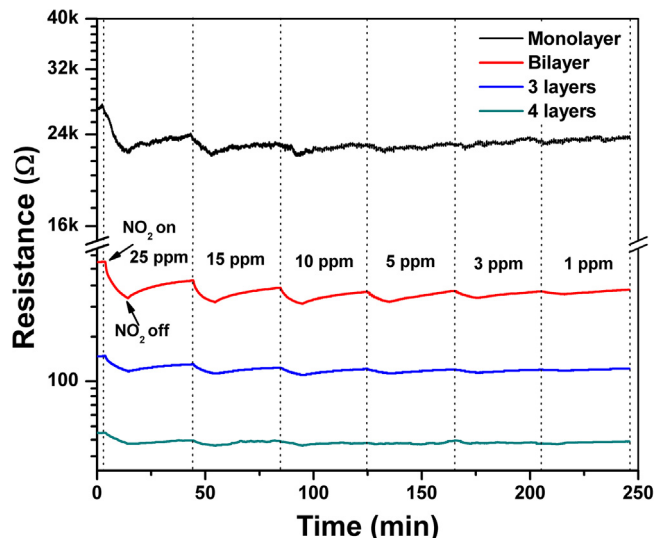


Fig. 4. Change in resistances of graphene gas sensors with different numbers of graphene layers to various NO_2 concentrations between 1 and 25 ppm at room temperature.

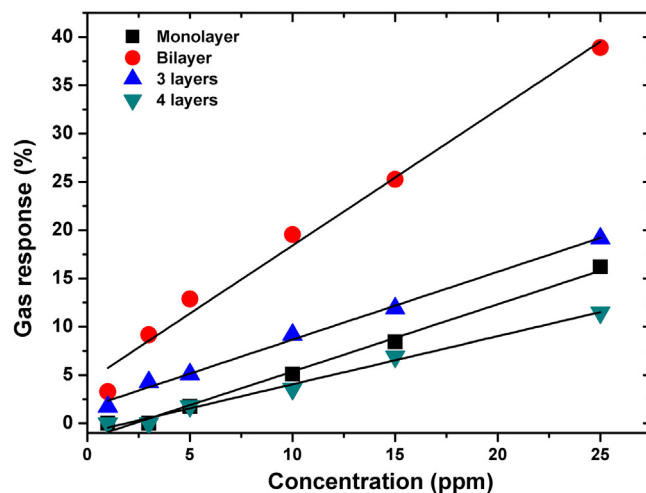


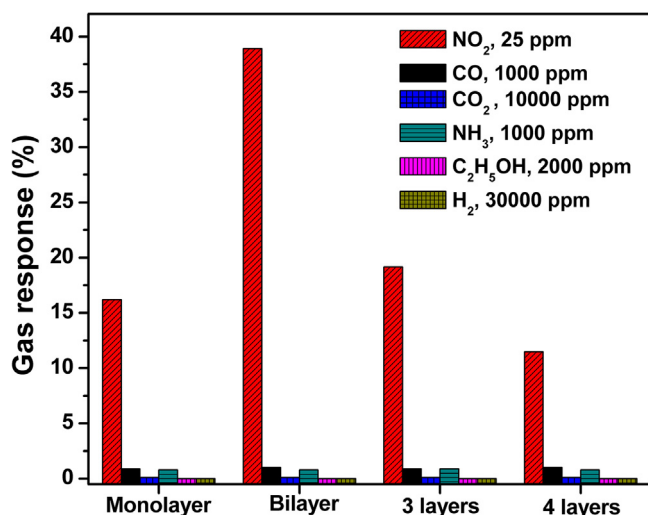
Fig. 5. Gas response of monolayer, bilayer, 3 layers and 4 layers of graphene gas sensors as a function of NO_2 concentration at room temperature.

graphene gas sensor decreases rapidly and then slowly recovers after restoration of dry air, indicating a p -type sensing characteristic to an oxidizing gas. In addition, the bilayer graphene sensor displays relatively high change in resistance compared with monolayer, 3-layer and 4-layer ones. The sensing mechanism and layer effect for graphene gas sensor will be discussed in the next section.

Fig. 5 demonstrates the gas response of sensors based on monolayer, bilayer, 3-layer and 4-layer graphene as a function of NO_2 concentration at room temperature. It can be seen that the gas response at a fixed NO_2 concentration initially increases as the number of graphene layer increases from 1 to 2 and then decreases monotonically when the number graphene layer increases further to 3 and 4. Thus, the bilayer graphene sensor shows optimal response compared with those of monolayer, bilayer, 3-layer and 4-layer ones. In particular, the bilayer graphene sensor exhibits a high response of 38.9% to 25 ppm NO_2 at room temperature. In addition, the gas response of graphene sensors increases linearly over the NO_2 concentration range of 1–25 ppm. The linear sensitivity of monolayer, bilayer, 3-layer and 4-layer graphene gas sensors estimated from the linear regression lines in Fig. 5 are 0.696, 1.409, 0.703 and 0.498 ppm^{-1} , respectively. Hence, the sen-

Table 1Comparison between the present study and the literatures about graphene-based gas sensors for NO₂ detection.

Sensing material	Sensitivity/Response	NO ₂ (ppm)	Operating temperature	Ref.
Epitaxial graphene	~0.115 ($\Delta I/I_a$)	18	300 °C	[16]
Mechanically exfoliated HOPG	~0.09 ($\Delta R/R_a$)	100	RT.	[5]
Ozone-treated graphene	~0.037 ($\Delta R/R_a$)	5	RT.	[17]
Epitaxial grown graphene	~0.025–0.01 ($\Delta G/G_a$)	8–1.5	–	[45]
Reduce graphene oxide	~0.0195 ($\Delta R/R_a$)	21	RT.	[47]
Porous graphene	0.0432 ppm ⁻¹ /–	–	–	[45]
Chemically modified graphene	0.443 ppm ⁻¹ /–	5–45	–	[6,45]
Al-decorated graphene	~0.0289 ($\Delta R/R_a$)	1.2	150 °C	[10,46]
3D reduce graphene oxide	~0.0374 ($\Delta R/R_a$)	10	22 °C	[11]
Bilayer graphene	1.409 ppm ⁻¹ /0.1287 ($\Delta R/R_a$)	1–25/5	RT.	This work

**Fig. 6.** Selectivity histogram of bilayer graphene gas sensor to various gases at room temperature.

sitivity of bilayer graphene sensor is more than twice as high as those of single-layer, 3-layer and 4-layer ones. The NO₂ sensing performance of the bilayer graphene gas sensor is compared with other recently reported graphene-based NO₂ sensors as listed in Table 1. It is seen the bilayer graphene gas sensor exhibits relatively high NO₂ response and sensitivity (12.87% at 5 ppm and 1.409 ppm⁻¹) compared with most other graphene-based gas sensors, whose response to 5 ppm NO₂ and sensitivity are less than 10% and 0.5 ppm⁻¹, respectively.

The selectivity of the bilayer graphene gas sensor has been characterized towards NO₂, CO, CO₂, NH₃, C₂H₅OH and H₂ at their nominal concentrations as shown in Fig. 6. It is evident that all graphene gas sensors show high response to NO₂ (25 ppm) and very low response to CO (1000 ppm), CO₂ (1,0000 ppm), NH₃ (1000 ppm), C₂H₅OH (2000 ppm) and H₂ (3,0000 ppm) at room temperature. In addition, the NO₂ response changes considerably with varying the number of graphene layers and is optimal for the bilayer graphene while the responses to other gases remain low and almost unchanged. Thus, the NO₂ selectivity of graphene gas sensor is also maximized for the bilayer graphene. The high NO₂ selectivity of graphene gas sensor may be explained based on the differences among theoretically determined adsorption energies of NO₂ and other gas molecules [34,35]. The adsorption energies calculated by local density approximation with CA-PZ method for NO₂, CO and NH₃ molecule on graphene surface were –0.48, –0.12 and –0.11 eV, respectively [34]. Additionally, the adsorption energies of NO₂, CO, CO₂ and NH₃ molecules around the sites of dangling-bond edge defects on graphene estimated by spin-polarized generalized gradient approximation with PW91 functional code were –2.70 eV, –1.34 eV, –0.31 eV and –0.18 eV, respectively [35]. The more neg-

ative adsorption energies of NO₂ on graphene basal plane as well as its edge defect sites indicates higher adsorption rate of NO₂ on graphene than those of other gas molecules, implying high NO₂ selectivity against these gases.

3.3. Sensing mechanism of bilayer graphene gas sensor

From the results, all graphene gas sensors exhibit p-type gas sensing characteristics and bilayer graphene displays considerably higher NO₂ response than monolayer, 3-layer and 4-layer graphene. The NO₂ sensing mechanism of graphene at low temperature may generally be explained based on (I) reducing reaction and (II) direct charge transfer processes. In the case of the reducing reaction process, chemisorbed oxygen species (O₂⁻) could be formed on graphene surface even at low or room temperature. NO₂ may react with O₂⁻ to generate NO, O₂ and electrons. However, this reaction should not occur at low temperature (<100 °C) due to insufficient activation energy. Thus, direct charge transfer process appears to be the most probable dominant process for NO₂ sensing of graphene gas sensor at room temperature. Direct charge transfer occurs between NO₂ molecules and graphene surface when NO₂ molecules are adsorbed on the graphene surface as NO₂⁻ by chemisorption. Fig. 7 shows the schematic diagram of NO₂ sensing mechanism of monolayer, bilayer and multilayer graphene gas sensors based on the direct charge transfer principle. Before gas adsorption, the Fermi level energy lies at the K point where valence and conduction bands of graphene meet. The monolayer graphene exhibits the unique massless conical band electronic structure while bilayer and multilayer graphene structures have typical parabolic bands associated with finite charge carrier effective mass, which increases with increasing number of graphene layers. In air, O₂⁻ species adsorbed on graphene surface at room temperature will accept electrons from the valence band of graphene, inducing holes and p-type conductivity. In addition, the amount of holes will increase with increasing number of graphene layers because more electronic states are available in the wider valence bands of bilayer and multilayer graphene, leading to lower p-type electrical resistivity. This could explain the observed large decrease of resistance with increasing the number of graphene layers. Upon exposure to NO₂, NO₂ molecules are adsorbed on graphene as NO₂⁻, extracting more electrons from the valence band as illustrated in Fig. 7 [36,37]. This leads to the increase of hole density, the lowering of Fermi level and the increase of p-type conductivity of graphene sensing film [22,38–44]. For monolayer graphene (Fig. 7a), the amount of charge transfer to NO₂ molecules may be quite limited due to less available electronic state at high energy in valence band compared with bilayer one. Thus, the bilayer graphene, which has comparable accessible active surface area as monolayer one, could exhibit more charge transfer due to NO₂⁻ adsorption leading to a larger change in resistance and higher NO₂ response as depicted in Fig. 7b. The result is supported by the theoretical prediction of NO₂ sensing by bilayer graphene [22]. When the number of graphene

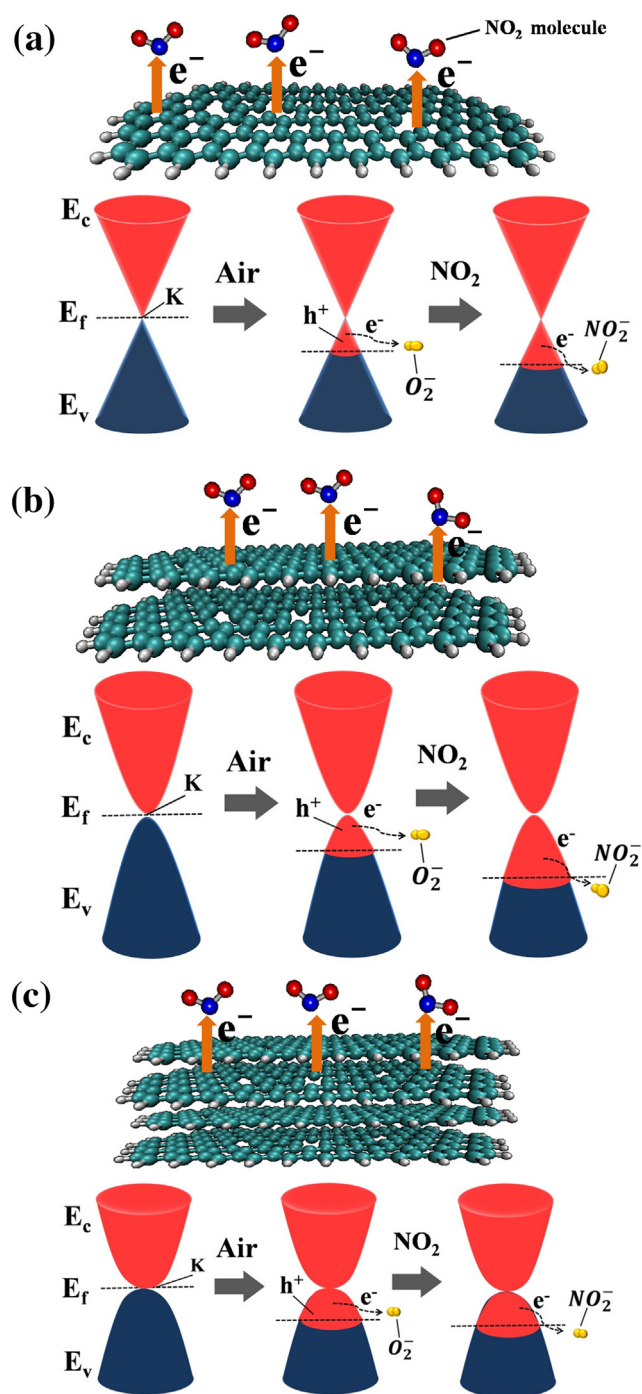


Fig. 7. Schematic and band diagrams of NO_2 -sensing mechanism of (a) monolayer, (b) bilayer and (c) multilayer graphene gas sensors.

layers increases further (Fig. 7c), the relative amount of transferred charges will be reduced substantially since NO_2 molecules can only extract electrons from graphene surface while there are very large number of hole charge carriers internally present in multilayer graphene (the low resistance value of $\sim 60 \Omega$ for 4 graphene layers). This leads to small increase of p-type conductivity and low NO_2 response for multilayer graphene.

To support the proposed NO_2 -sensing mechanism models of graphene gas sensors (Fig. 7), we have employed self-consistent charge density functional tight-binding (SCC-DFTB) method (DFTB+ simulation package) [48,49] including van der Waals dispersion corrections [50] to investigate the electronic structures of graphene

gas sensors before and after NO_2 adsorption. The SCC-DFTB is an approximate quantum chemical method derived from density functional theory (DFT) by a second-order expansion of the Kohn-Sham energy functional from DFT and utilizes the optimized LCAO basis set [51]. It should be noted that DFTB can well predict the geometries and electronic properties corresponding to DFT with a lower computational cost [52,53]. The simulated models of NO_2 adsorptions on monolayer, bilayer and multi-layer graphene gas sensors are displayed in Fig. S1 in the Supplementary information. Graphene edges are assumed to be terminated by hydrogen atoms in order to avoid boundary effects. To find the most favorable adsorption configuration, a NO_2 molecule is placed at various distances (d) above single vacancy defect site on graphene [34] and its interaction energy (ΔE) is calculated by the following equation: $\Delta E = E_{(\text{NO}_2+\text{graphene})} - E_{(\text{graphene})} - E_{(\text{NO}_2)}$. Where $E_{(\text{NO}_2+\text{graphene})}$, $E_{(\text{graphene})}$, and $E_{(\text{NO}_2)}$ are the total energies of NO_2 -graphene, graphene and NO_2 systems, respectively. The calculated interaction energies of the NO_2 molecule on graphene gas sensors are displayed in Fig. S2 in the Supplementary information. The highest interaction of NO_2 -bilayer graphene is found to be -1.63 eV at the distance of $1.62 \text{ \AA}$ while those of NO_2 -monolayer graphene and NO_2 -multilayer graphene are -0.92 eV and -0.76 eV at the same optimum distance of around $1.6 \text{ \AA}$, respectively. The simulated energy diagram around frontier molecular orbitals of monolayer, bilayer and multilayer graphene gas sensors before and after NO_2 adsorption at the optimum distance is shown in Fig. S3 in the Supplementary information. Before NO_2 adsorption, the Fermi energy levels relative to the vacuum level of monolayer, bilayer, and multilayer graphene are -4.485 eV , -4.369 eV and -4.254 eV , respectively. After NO_2 adsorption, the corresponding Fermi energy levels move downward to -4.518 eV , -4.412 eV and -4.261 eV , respectively. It is seen that the bilayer graphene exhibits the largest shift of Fermi level and energy gap reduction, leading to the largest NO_2 response in accordance with the experimental results and the proposed NO_2 -sensing mechanism of graphene gas sensors as shown in Fig. 7.

4. Conclusion

In conclusion, graphene gas sensors with different number of graphene layers were successfully fabricated by the facile transfer of monolayer CVD graphene sheets grown on Cu foil and systematically characterized for NO_2 sensing. SEM and Raman characterizations confirmed the presence of graphene with various numbers of graphene layer on interdigitated Ni electrodes. From gas-sensing results, all graphene sensors demonstrated the p-type sensing behaviors under the adsorption of NO_2 molecules. In addition, the bilayer graphene gas sensor showed the highest response and highest sensitivity to NO_2 at room temperature. Furthermore, the response of bilayer graphene gas sensor increased linearly with NO_2 concentration over the range of 1–25 ppm and had a high linear sensitivity of 1.409 ppm^{-1} . Moreover, the bilayer graphene gas sensor exhibited high selectivity to NO_2 against CO, CO_2 , NH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2 at room temperature. The NO_2 sensing mechanism of graphene was primarily explained based on direct charge transfer process, which was optimal for bilayer graphene prepared by the transfer of CVD graphene onto interdigitated Ni electrodes.

Acknowledgments

This work was financially supported by a grant (TRF-CHE Research Grant for New Scholar) from Thailand Research Fund and Commission on Higher Education (MRG5980019). Y.S. acknowledges the Ph.D. Graduate Program Scholarship from the Graduate School, Kasetsart University.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.286>.

References

- [1] T. Wang, D. Huang, Z. Yang, S. Xu, G. He, X. Li, N. Hu, G. Yin, D. He, L. Zhang, A review on graphene-based gas/vapor sensors with unique properties and potential applications, *Nano-Micro Lett.* 8 (2016) 95–119.
- [2] G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen, Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors, *Nanotechnology* 20 (2009) 445502.
- [3] A. Lipatov, A. Varezchnikov, M. Augustin, M. Bruns, M. Sommer, V. Sysoev, A. Kolmakov, A. Sinitski, Intrinsic device-to-device variation in graphene field-effect transistors on a Si/SiO₂ substrate as a platform for discriminative gas sensing, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 013114.
- [4] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Large area few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 1.
- [5] G. Ko, H.-Y. Kim, J. Ahn, Y.-M. Park, K.-Y. Lee, J. Kim, Graphene-based nitrogen dioxide gas sensors, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1002–1004.
- [6] W. Yuan, A. Liu, L. Huang, C. Li, G. Shi, High-performance NO₂ sensors based on chemically modified graphene, *Adv. Mater.* 25 (2013) 766–771.
- [7] R. Pearce, T. Iakimov, M. Andersson, L. Hultman, A. Lloyd Spetz, R. Yakimova, Epitaxially grown graphene based gas sensors for ultra sensitive NO₂ detection, *Sens. Actuators B* 155 (2011) 451–455.
- [8] H. Tai, Z. Yuan, W. Zheng, Z. Ye, C. Liu, X. Du, ZnO nanoparticles/reduced graphene oxide bilayer thin films for improved NH₃-sensing performances at room temperature, *Nanoscale Res. Lett.* 11 (2016) 130.
- [9] H. Zhang, J. Feng, T. Fei, S. Liu, T. Zhang, SnO₂ nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ sensing at low operating temperature, *Sens. Actuators B* 190 (2014) 472–478.
- [10] W. Yang, P. Wan, X. Zhou, J. Hu, Y. Guan, L. Feng, Additive-free synthesis of In₂O₃ cubes embedded into graphene sheets and their enhanced NO₂ sensing performance at room temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 21093–21100.
- [11] J. Wu, K. Tao, J. Miao, L.K. Norford, Improved selectivity and sensitivity of gas sensing using a 3D reduced graphene oxide hydrogel with an integrated microheater, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 27502–27510.
- [12] G. Lu, L.E. Ocola, J. Chen, Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 083111.
- [13] J. Sun, M. Muruganathan, H. Mizuta, Room temperature detection of individual molecular physisorption using suspended bilayer graphene, *Sci. Adv.* 2 (2016) e1501518.
- [14] R.K. Joshi, H. Gomez, F. Alvi, A. Kumar, Graphene films and ribbons for sensing of O₂, and 100 ppm of CO and NO₂ in practical conditions, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6610–6613.
- [15] P.-G. Su, H.-C. Shieh, Flexible NO₂ sensors fabricated by layer-by-layer covalent anchoring and in situ reduction of graphene oxide, *Sens. Actuators B* 190 (2014) 865–872.
- [16] M.W.K. Nomania, R. Shishira, M. Qazia, D. Diwana, V.B. Shieldsb, M.G. Spencerb, G.S. Tompac, N.M. Sbrockeyc, G. Koleya, Highly sensitive and selective detection of NO₂ using epitaxial graphene on 6H-SiC, *Sens. Actuators B* 150 (2010) 301–307.
- [17] M.G. Chunga, D.H. Kimb, H.M. Leec, T. Kima, J. Ho Choia, D. k. Seoa, J.-B. Yooc, S.-H. Hongb, T.J. Kanga, Y.H. Kima, Highly sensitive NO₂ gas sensor based on ozone treated graphene, *Sens. Actuators B* 166–167 (2012) 172–176.
- [18] E.V. Castro, K.S. Novoselov, S.V. Morozov, N.M.R. Peres, J.M.B. Lopes Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A.K. Geim, A.H.C. Neto, Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 216802.
- [19] Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M.C. Martin, A. Zettl, M.F. Crommie, Y.R. Shen, F. Wang, Direct observation of a widely tunable band gap in bilayer graphene, *Nature* 459 (2009) 820–823.
- [20] Y.F. Hao, L. Wang, Y.Y. Liu, H. Chen, X. Wang, C. Tan, S. Nie, J.W. Suk, T. Jiang, T. Liang, J. Xiao, W. Ye, C.R. Dean, B.I. Yakobson, K.F.M. Carty, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, R.S. Ruoff, Oxygen-activated growth and band gap tunability of large single-crystal bilayer graphene, *Nat. Nanotechnol.* 11 (2016) 426–431.
- [21] E.M. Cann, M. Koshino, The electronic properties of bilayer graphene, *Rep. Prog. Phys.* 76 (2013) 056503.
- [22] E. Akbari, R. Yusof, M.T. Ahmadi, A. Enzevaea, M.J. Kiani, H. Karimi, M. Rahmani, Bilayer graphene application on NO₂ sensor modelling, *J. Nanomater.* 2014 (2014), 7 p.
- [23] P. Wang, D. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, The SERS study of graphene deposited by gold nanoparticles with 785 nm excitation, *Chem. Phys. Lett.* 556 (2013) 146–150.
- [24] P. Klar, E. Lidorikis, A. Eckmann, I.A. Verzhbitskiy, A.C. Ferrari, C. Casiraghi, Raman scattering efficiency of graphene, *Phys. Rev. B* 84 (2013) 205435.
- [25] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano Res.* 1 (2008) 273–291.
- [26] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B.H. Hong, Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nature* 457 (2009) 706–710.
- [27] Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy, *Nano Lett.* 7 (2007) 2758–2763.
- [28] Y.Y. Wang, Z.H. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H.M. Wang, Y.H. Wu, W. Chen, A.T.S. Wee, Raman studies of monolayer graphene: the substrate effect, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10637–10640.
- [29] Z.H. Ni, H.M. Wang, Y. Ma, J. Kasim, Y.H. Wu, Z.X. Shen, Tunable stress and controlled thickness modification in graphene by annealing, *ACS Nano* 2 (2008) 1033–1039.
- [30] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.
- [31] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57.
- [32] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, *Nano Lett.* 6 (2006) 2667–2673.
- [33] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Spatially resolved raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, *Nano Lett.* 7 (2007) 238–242.
- [34] Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, Y. Peng, Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study, *Nanotechnology* 20 (2009) 185504.
- [35] B. Huang, Z. Li, Z. Liu, G. Zhou, S. Hao, J. Wu, B.-L. Gu, W. Duan, Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 13442–13446.
- [36] O. Leenaerts, B. Partoens, F.M. Peeters, Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: a first-principles study, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 125416.
- [37] S.Y. Jeong, S. Jeong, S.W. Lee, S.T. Kim, D. Kim, H.J. Jeong, J.T. Han, K.-J. Baeg, S. Yang, M.S. Jeong, G.-W. Lee, Enhanced response and sensitivity of self-corrugated graphene sensors with anisotropic charge distribution, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11216.
- [38] A.D. Bartolomeo, Graphene Schottky diodes: an experimental review of the rectifying graphene/semiconductor heterojunction, *Phys. Rep.* 606 (2016) 1–58.
- [39] H. Yang, J. Heo, S. Park, H.J. Song, D.H. Seo, K.-E. Byun, P. Kim, I. Yoo, H.-J. Chung, K. Kim, Graphene barristor, a triode device with a gate-controlled Schottky Barrier, *Science* 336 (2012) 1140–1142.
- [40] F. Ruffino, G. Meli, M.G. Grimaldi, Nanoscale electrical characteristics of metal (Au, Pd)-graphene-metal (Cu) contacts, *Solid State Commun.* 225 (2016) 1–6.
- [41] Y. An, A. Behnam, E. Pop, A. Ural, Metal-semiconductor-metal photodetectors based on graphene/p-type silicon Schottky junctions, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 013110.
- [42] V.V. Quang, N.V. Dung, N.S. Trong, N.D. Hoa, N.V. Duy, N.V. Hieu, Outstanding gas-sensing performance of graphene/SnO₂ nanowire Schottky junctions, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 013107.
- [43] K. Nagashio, A. Toriumi, Density-of-states limited contact resistance in graphene field-effect transistors, *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (2011) 070108.
- [44] X. Yu, Y. Shen, T. Liu, T. Wu, Q.J. Wang, Photocurrent generation in lateral graphene p-n junction created by electron-beam irradiation, *Sci. Rep.* 5 (2015) 12014.
- [45] W. Yuan, G. Shi, Graphene-based gas sensors, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 10078–10091.
- [46] B. Cho, J. Yoon, M.G. Hahm, D.-H. Kim, A.R. Kim, Y.H. Kahng, S.-W. Park, Y.-J. Lee, S.-G. Park, J.-D. Kwon, C.S. Kim, M. Song, Y. Jeong, K.-S. Nam, H.C. Ko, Graphene-based gas sensor: metal decoration effect and application to a flexible device, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 5280–5285.
- [47] F. Niu, J.M. Liu, L.M. Tao, W. Wang, W.G. Song, Nitrogen and silica co-doped graphene nanosheets for NO₂ gas sensing, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 6130–6133.
- [48] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7260.
- [49] B. Aradi, B. Hourahine, Th Frauenheim, DFTB+, a sparse matrix-based implementation of the DFTB method, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 5678–5684.
- [50] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, W.M. Skiff, Uff, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10024–10035.
- [51] H. Eschrig, I. Bergert, An optimized LCAO version for band structure calculations application to copper, *Phys. Status Solidi B* 90 (1978) 621–628.
- [52] C. Wongchoosuk, Y. Wang, T. Kerchareon, S. Irle, Nonequilibrium quantum chemical molecular dynamics simulations of C₆₀ to SiC heterofullerene conversion, *Carbon* 68 (2014) 285–295.
- [53] W. Song, M. Jiao, K. Li, Y. Wang, Z. Wu, Theoretical study on the interaction of pristine defective and strained graphene with Fe_n and Ni_n (n = 13, 38, 55) clusters, *Chem. Phys. Lett.* 588 (2013) 203–207.

CrossMark
click for updatesCite this: *RSC Adv.*, 2017, 7, 16885

Flexible alternating current electroluminescent ammonia gas sensor†

Jaruwan En-on,^a Adisorn Tuantranont,^b Teerakiat Kerdcharoen^c
and Chatchawal Wongchoosuk^{*a}

In this work, the fabrication and performance of flexible alternating current electroluminescent (AC-EL) devices for ammonia (NH₃) detection at room temperature are presented for the first time. The AC-EL gas sensor was fabricated by the screen-printing of a ZnS:Cu,Cl phosphor and PEDOT:PSS sensing layers. The effects of parameters including applied voltage, excitation frequency and waveform on light emission and luminance intensity of the AC-EL gas sensor were systematically investigated. From gas-sensing characterization, the AC-EL gas sensor exhibited very high selectivity and a linear response to NH₃ in the concentration range of 100–1000 ppm at room temperature. A sensing mechanism of the EL gas sensor was proposed based on the resistance change of the PEDOT:PSS sensing layer via a charge-transfer process.

Received 31st January 2017
Accepted 13th March 2017

DOI: 10.1039/c7ra01318c

rsc.li/rsc-advances

Introduction

Electroluminescence (EL) can be defined as the non-thermal generation of light from the excitation of a phosphor by an electric field, in which the electrical energy is converted into visible radiation. The electroluminescence phenomenon was first discovered by Destriau¹ from the application of a high electric field to inorganic ZnS phosphor powders in 1936. Later in 1963, M. Pope and his co-workers² observed electroluminescence in organic materials such as anthracene crystals. In the late 1980s, organic electroluminescent devices received increasing attention leading to the first commercial electroluminescent product based on molecular organic light-emitting diodes (LEDs) launched by Pioneer.³ In general, electroluminescent devices can be classified into two main groups including high-field electroluminescence and light emitting diodes (LEDs). In comparison with LEDs and organic LEDs, alternating current electroluminescence (AC-EL) is a relatively mature technology for flat and flexible large-area light sources.⁴ AC-EL is a purely capacitive electrical load, in which charges need not to be transported over extended distances. It offers high luminance with high resolution, good contrast and brightness, long lifetime, and lightweight.⁵ The AC-EL device basically comprises a phosphor layer sandwiched between two

flat electrodes. When a sufficiently high voltage is applied across the electrodes, energetic electrons between layers are injected into the conduction band of phosphor resulting in the creation of electron-hole pairs, the activation of luminescent centers and the emission of photons.⁶ Moreover, the electron-hole injection and light emission efficiencies of AC-EL devices can be enhanced by employing additional layers or some modified electrodes such as FeCl₃-intercalated few-layer graphene,⁷ tetrapod-like ZnO whiskers,⁸ graphene coated Cu-Ni,⁹ SiC whiskers,¹⁰ Al/MWCNT¹¹ and PEDOT:PSS.¹²

Electroluminescent devices can be used not only for flexible flat display panels but also for pressure measurements. Y. Matsuda and his co-workers¹³ reported the fabrication of electroluminescent pressure sensors based on oxygen quenching of electroluminescence. Its oxygen detection capability leads to an interesting question whether electroluminescent devices can be applied to detect other gases or volatile organic compounds like gas sensors? In principle, gas sensors can be classified based on their transduction principles into five types including optical, thermal, chemoresistive, electrochemical and gravimetric.¹⁴ Among these, chemoresistive gas sensors have been most widely employed in gas measurement systems because the setup is more straightforward and less expensive than other transduction methods. In addition, chemoresistive properties can be found in electrode materials of electroluminescent devices such as graphene and PEDOT:PSS.¹⁵ Therefore, it should be possible to design and construct an electroluminescent device for gas-sensing applications. In this paper, a flexible electroluminescent NH₃ gas-sensing device is designed and developed for the first time. Additionally, the relationships between applied voltage, waveform as well as excitation frequency and the light-emitting efficiency of the designed EL

^aDepartment of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Chatuchak, Bangkok 10900, Thailand. E-mail: chatchawal.w@ku.ac.th

^bThailand Organic and Printed Electronics Innovation Center, National Electronics and Computer Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

^cDepartment of Physics, Center of Nanoscience and Nanotechnology, Faculty of Science, Mahidol University, Bangkok 10400, Thailand

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7ra01318c

sensors have been systematically investigated. Furthermore, the gas-sensing mechanism of this EL sensor has been proposed and discussed in details.

Experimental

Fabrication of electroluminescent gas sensor

The fabrication process of the proposed EL gas sensor is displayed in Fig. 1. The EL gas sensor consists of a transparent conductive layer, a phosphor layer, a gas sensing layer and contact electrodes. It was fabricated by multilayer thick film coatings based on the screen-printing method. Firstly, 0.25 g of ZnS:Cu,Cl phosphor was screen-printed on indium tin oxide (ITO) coated polyethylene terephthalate (PET) film and baked at 130 °C for 10 minutes. Next, the gas sensing layer comprising PEDOT:PSS (solid content 1.3–1.7%) mixed with dimethyl sulfoxide (DMSO) at a weight ratio of 94 : 6 wt% was coated on the phosphor layer and baked at 90 °C for 5 minutes. A silver electrode was then screen-printed over the gas sensing layer and baked at 130 °C for 10 minutes. Finally, the EL gas sensor was soaked in acetone for 30 minutes in order to activate the PEDOT:PSS gas sensing layer.

Optical measurement

The EL devices were driven by an AC voltage with excitation frequencies in the range of 100–3000 Hz. The luminance (cd m^{-2}) and optical properties of EL devices were measured by TES 137 luminance meter and Avaspec-2048 spectroscopy equipped with a 2048-pixel CCD linear array (sensitivity of 310 000 counts per μW per ms). The effects of driving parameters including excitation frequency, applied voltage and waveform on light emission and luminance intensity were investigated. All experiments were repeated three times and average values were reported.

Gas sensing measurement

Sensing properties of the fabricated EL gas sensor were tested in a dark borosilicate 15 L glass chamber. Various volatile organic

compounds (VOCs) including ammonia, ethanol, methanol, and toluene with various concentrations were individually introduced into the chamber. In addition, the effect of oxygen content on sensor response was evaluated by adding oxygen gas to increase oxygen concentration up to 80 vol%. Fiber optic probe connecting to Avaspec-2048 spectroscopy was mounted above the EL gas sensor device for measurement of light intensity. All experiments were performed in air at room temperature (26 ± 2 °C) and the relative humidity of $55 \pm 2\%$. The data were recorded every second using LabVIEW *via* a USB DAQ device for subsequent analyses.

Results and discussion

The photographs of the fabricated EL gas sensor are illustrated in Fig. 2. When a high voltage ($>100V_{\text{rms}}$) is applied across the Ag electrodes, electrons accelerated by ballistic energies¹⁶ are injected into the conduction band of the ZnS:Cu,Cl phosphor. The electrons excite the electrons of luminescent impurities from their ground state to their excited states by ionization and impact excitation resulting in the generation of photons by radiative recombination^{17,18} as demonstrated in Fig. 2a. In this device structure, light can emit from both sides (ITO and PEDOT:PSS) due to their good transparent properties. However, some dark spots are observed on the PEDOT:PSS side when the power is on and become invisible when the power is off as shown in Fig. 2b and c, respectively. These spots may come from some surface defects on the PEDOT:PSS layer produced by the low cost screen-printing process. To evaluate the effect of the imperfection of PEDOT:PSS layer on the gas-sensing performances, three EL gas sensors with different dark spots sites were tested towards 100 ppm NH_3 as displayed in Fig. S1 of the ESI.† It was found that the measured EL sensor responses of three sensors were insignificantly different. Therefore, the influence of dark spots on the EL sensing performances is

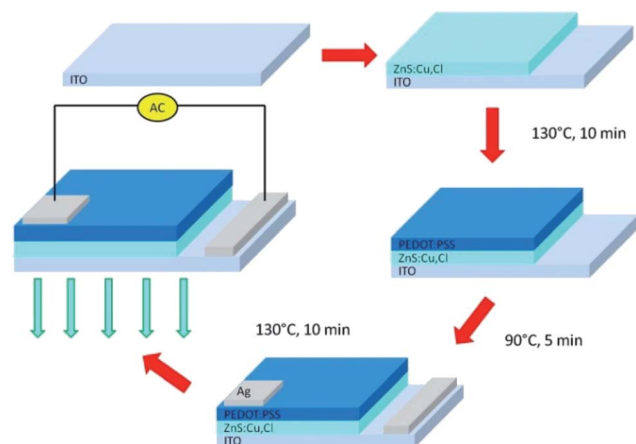


Fig. 1 Fabrication process of the proposed electroluminescent gas sensor.

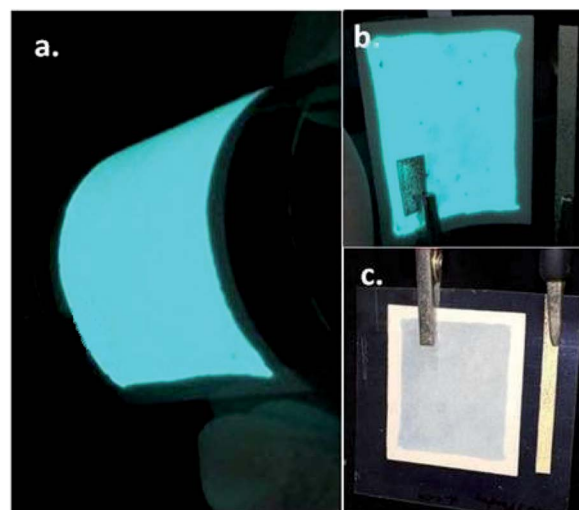


Fig. 2 Photographs of an electroluminescent gas sensor: (a) under bending on ITO side and without bending on PEDOT:PSS side with (b) power-on and (c) power-off.



negligible and the reproducibility of screen-printed EL sensor is acceptable for practical applications.

Fig. 3 shows the dependence of average luminance of EL gas sensor devices under various applied voltages, frequencies and waveforms. Three EL gas sensors were fabricated and optical measurements were repeated three times, yielding nine luminance values for each condition. It is found that the standard deviations of luminance represented as error bars in Fig. 3 are in the range of 5–10% of mean values. It can be seen that the luminance rises monotonically with increasing frequency for all applied waveforms as seen in Fig. 3a. In addition, the luminance increases nonlinearly with increasing applied voltage (V_{rms}) for different applied waveforms as shown in Fig. 3b. The luminous emission characteristics of the EL gas sensors are similar to those of standard AC electroluminescence devices comprising an insulating buffer layer.^{19–21} An increase of applied frequency enhances the rate of injected electrons from the interface states into the phosphor layer while a higher applied voltage creates a higher electric field that can cause more ionization and impact excitation by accelerated electrons in the luminescent center generating more electron-hole pairs. Therefore, the luminance of EL gas sensor increases with increasing frequency and applied voltage (V_{rms}). Moreover, it can be observed that the luminance of EL gas sensor excited by triangle waveform is higher than those excited by sine and

square ones, respectively. The results can be related to the difference of peak voltage at a given root-mean-square (rms) voltage for distinct waveforms. At the same rms voltage value (V_{rms}), the peak voltage values of triangle waveform are higher than those of sine and square ones, respectively.

The EL spectra of EL gas sensor excited at various frequencies exhibit a single emission band as demonstrated in Fig. 4. In addition, the peak wavelength shifts from green color (494 nm) to blue color (476 nm) as the frequency increases from 100 to 3 kHz. It is well known that the ZnS:Cu,Cl phosphor can generate blue-green emission from transitions between dopants Cu (acceptors), Cl (donors) and host material (ZnS).^{4,22,23} When a low excitation frequency is applied (<1500 Hz), the green emission arises from the transition from Cl at the S site to Cu at the Zn site. At a high excitation frequency, there are sufficient energies to activate blue emission due to the transition from Cl at the S site to the interstitial Cu site.²⁴

Fig. 5 shows the dynamic response of the EL gas sensor towards 100 ppm NH_3 at room temperature. It is seen that the EL intensity decreases upon exposure to NH_3 and returns to the initial value upon the removal of NH_3 in air. In addition, the EL gas sensor exhibits good reversibility for several sensing cycles. The reversibility of EL gas sensor up to 9 cycles is displayed in Fig. S2 of the ESI.† The EL response behavior can be attributed to the adsorption and desorption of NH_3 molecules on the PEDOT:PSS layer. The sensing mechanism will be discussed subsequently. Moreover, the EL intensity does not significantly change upon exposure to other VOCs such as ethanol, methanol, and toluene as well as oxygen at a high concentration (80 vol%) (see Fig. S3 of the ESI†). Thus, the EL sensor exhibits excellent NH_3 selectivity against ethanol, methanol, toluene and oxygen.

The performance of the EL gas sensor is primarily evaluated in term of the sensor response defined as $((I_0 - I_g)/I_0) \times 100\%$ where I_0 and I_g represent the EL intensities in air and target gas, respectively. The gas response of EL sensor as a function of NH_3 concentration at room temperature is displayed in Fig. 6a. It can be seen that the gas response of EL sensor increases linearly with increasing NH_3 concentration in the range of 100–

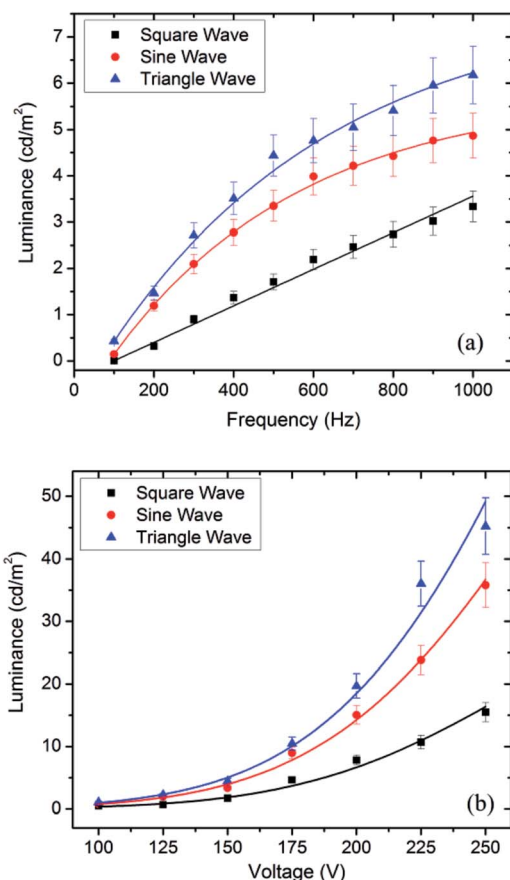


Fig. 3 Luminance as a function of (a) frequency ($V_{\text{rms}} = 150$ V) and (b) voltage ($f = 500$ Hz) with different waveforms.

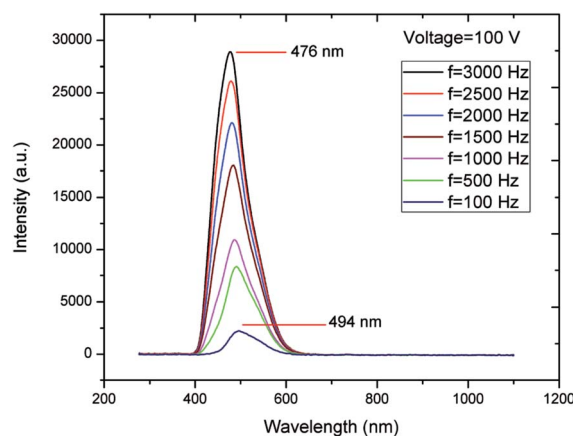


Fig. 4 EL spectra of an EL gas sensor depending on the applied frequency.



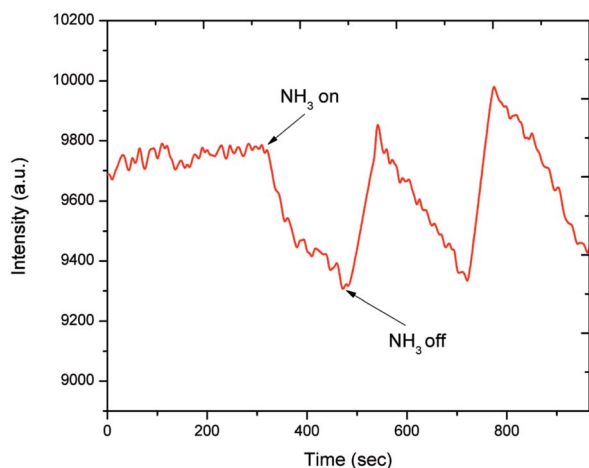


Fig. 5 Dynamic response of an EL gas sensor to 100 ppm NH_3 at room temperature ($V_{\text{rms}} = 150 \text{ V}$, $f = 500 \text{ Hz}$).

1000 ppm. At 1000 NH_3 ppm, the EL intensity reduces more than 14% with no change of frequency. In order to investigate the influence of bending on the sensing properties of EL gas sensor, the sensor response to 100 ppm NH_3 was measured under bending with varying angle (θ) from 10° to 50° as demonstrated in Fig. 6b. It is evident that the sensor response of EL gas sensor remains almost unchanged even when the bending angle increases to 50%. Hence, the EL gas sensor is highly flexible and can consistently operate under large bending conditions.

To study the influence of PEDOT:PSS thickness on the sensor response, the PEDOT:PSS thickness was varied from 1 to 3 layers by repeating the screen printing process. With increasing the PEDOT:PSS thickness, the conductivity of gas sensing layer increases proportionally to the number of screen-printing cycles. The sensor response of the AC-EL device is improved as the number of printing cycles increases from 1 to 2 but then decreases when the number increases further to 3 as shown in Fig. S4 of the ESI.† The reduction of sensor response at 3 layers may arise from a decreased luminescent efficiency due to lower film porosity when PEDOT:PSS thickness is too high.²⁵

Sensing mechanism of the EL gas sensor for NH_3 detection may be based on the resistance change of PEDOT:PSS sensing layer *via* direct charge transfer between NH_3 molecules and PEDOT:PSS surface. It is well-known that an AC-EL device electrically behaves as an RC equivalent circuit.²⁶ When the sheet resistance increases, the emission intensity will decrease due to lower exciting electric field on the EL phosphor.²¹ When NH_3 molecules are adsorbed on the PEDOT:PSS surface by physisorption, the holes of PEDOT:PSS interact with the electron-donating NH_3 molecules. This interaction is specifically strong because the NH_3 molecules can directly bind to H atoms of PEDOT:PSS *via* the lone-pair electrons of the N atoms with a binding distance of 2.00 Å and the interaction energy of 6.596 kcal mol⁻¹ according to a theoretical study using the self-consistent charge density functional tight-binding method.²⁷ As a result of the charge transfer from the adsorbed NH_3 molecules to PEDOT:PSS, the number of holes decreases and the depletion

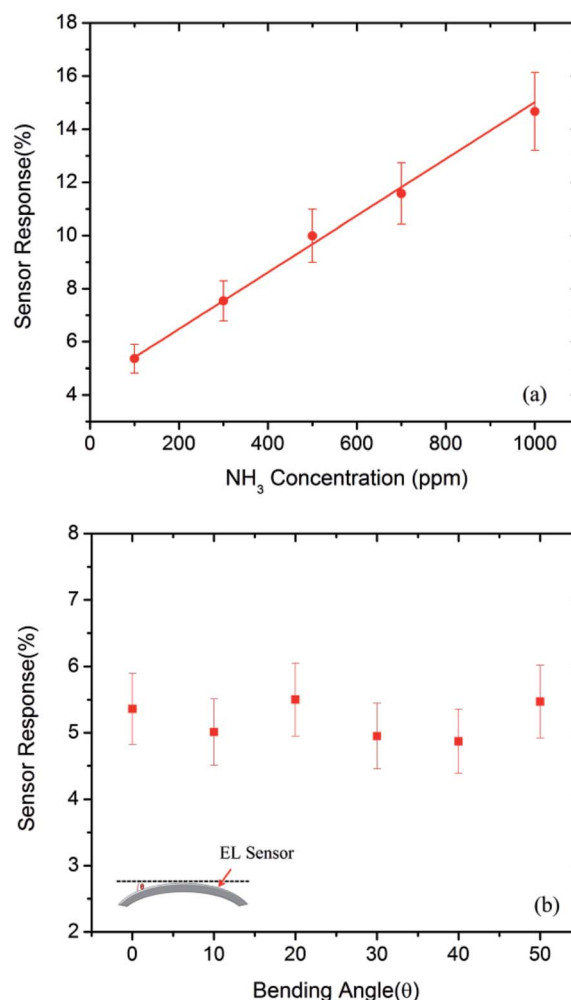


Fig. 6 Sensor response of EL gas sensors to (a) various NH_3 concentrations between 100 and 1000 ppm and (b) 100 ppm NH_3 as a function of bending angle at room temperature ($V_{\text{rms}} = 150 \text{ V}$, $f = 500 \text{ Hz}$).

region thickness of the PEDOT:PSS layer increases, leading to the expansion of the neutral polymer backbone region and the increase in the resistance. Thus, the EL intensity of sensor reduces in the presence of NH_3 and recovers to its initial value in the absence of NH_3 molecules.

To verify our proposed mechanism, the PEDOT:PSS layer was deposited on a transparent plastic substrate (PET) having pre-patterned Ag interdigitated electrodes by the screen printing method. The resistance of PEDOT:PSS layer was then continuously measured while subjected to various NH_3 pulses. The relationship of PEDOT:PSS resistance as a function of NH_3 concentration is displayed in Fig. S5 of the ESI.† It demonstrates a linear dependence of PEDOT:PSS resistance on the NH_3 concentration in accordance with the sensor response behavior of EL gas sensor as previously shown in Fig. 6a.

Conclusions

In summary, an innovative flexible AC electroluminescent device for NH_3 detection was successfully fabricated by the



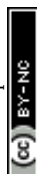
screen-printing method. The luminous emission behavior of the AC-EL gas sensor was found to be similar to that of the standard AC-EL device comprising an insulating buffer layer. In addition, the luminance of EL gas sensor device was considerably dependent on excitation frequency, applied voltage and waveform signal. At the same excitation frequency and applied rms voltage, the triangle waveform signal offered higher luminance than sinusoidal and square ones. Additionally, the luminance increased monotonically as the excitation frequency and applied voltage increased. Moreover, the emitted color from ZnS:Cu,Cl phosphor turned from green to blue when the excitation frequency increased from 100 to more than 1500 Hz. Regarding the gas-sensing behaviors, the EL device based on the PEDOT:PSS sensing layer with ZnS:Cu,Cl phosphor exhibited high selectivity and good response to NH₃ in the concentration range of 100–1000 ppm. The sensing mechanism was proposed based on the resistance change of PEDOT:PSS sensing layer due to charge transfer interaction with NH₃ molecules. The results presented in this work may thus open the door to the new applications of EL, which combine display and gas sensor technologies into one smart wearable device in the future.

Acknowledgements

This work was financially supported by a grant (TRF-CHE Research Grant for New Scholar) from Thailand Research Fund and Commission on Higher Education (MRG5980019). T. K. expresses his gratitude to Mahidol University.

References

- 1 G. Destriau, *J. Chem. Phys.*, 1936, **33**, 587–588.
- 2 M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnante, *J. Chem. Phys.*, 1963, **38**, 2042–2043.
- 3 S. Thomas, K. Joseph, S. K. Malhotra, K. Goda and M. S. Sreekala, *Polymer Composites, Nanocomposites*, WILEY-VCH, 2013, p. 259, ISBN 978-3-527-65240-2.
- 4 M. Bredol and H. S. Dieckhoff, *Materials*, 2010, **3**, 1353–1374.
- 5 Y. A. Ono, *Electroluminescent Displays*, World Scientific, River Edge, NJ, 1995, ISBN 981-0-219-210.
- 6 V. Wood, J. E. Halpert, M. J. Panzer, M. G. Bawendi and V. Bulovic, *Nano Lett.*, 2009, **9**, 2367–2371.
- 7 E. T. Alonso, G. Karkera, G. F. Jones, M. F. Craciun and S. Russo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 16541–16545.
- 8 L. Wen, N. Liu, S. Wang, H. Zhang, W. Zhao, Z. Yang, Y. Wang, J. Su, L. Li, F. Long, Z. Zou and Y. Gao, *Opt. Express*, 2016, **24**, 23419–23428.
- 9 Z.-D. Liu, Z.-Y. Yin, Z.-H. Du, Y. Yang, M.-M. Zhu, L.-H. Xie and W. Huang, *Nanoscale*, 2014, **6**, 5110–5115.
- 10 B. Wagstaff and A. Kitai, *J. Lumin.*, 2015, **167**, 310–315.
- 11 J. Xu, G. M. Smith, C. Dun, Y. Cui, J. Liu, H. Huang, W. Huang and D. L. Carroll, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 4397–4404.
- 12 J. H. Lee, S. H. Cho, R. H. Kim, B. Jeong, S. K. Hwang, I. Hwang, K. L. Kim, E. H. Kim, T. Woo Lee and C. Park, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 4434–4441.
- 13 Y. Matsuda, K. Ueno, H. Yamaguchi, Y. Egami and T. Niimi, *Sensors*, 2012, **12**, 13899–13906.
- 14 D. James, S. M. Scott, Z. Ali and W. T. O'Hare, *Microchim. Acta*, 2005, **149**, 1–17.
- 15 Y. Seekaew, S. Lokavee, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, T. Kerdcharoen and C. Wongchoosuk, *Org. Electron.*, 2014, **15**, 2971–2981.
- 16 M. A. Berding, S. Krishnamurthy, A. Sher and A.-B. Chen, *J. Cryst. Growth*, 1988, **86**, 33–38.
- 17 J. F. Wager and P. D. Keir, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1997, **27**, 223–248.
- 18 A. N. Krasnov, *Displays*, 2003, **24**, 73–79.
- 19 W. Kaiser, R. P. Marques and A. F. Correa, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 2013, **49**, 2361–2369.
- 20 Z. G. Wang, Y. F. Chen, P. J. Li, X. Hao, J. B. Liu, R. Huang and Y. R. Li, *ACS Nano*, 2011, **5**, 7149–7154.
- 21 C. Schrage and S. Kaskel, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 1640–1644.
- 22 Y. Y. Chen, J. G. Duh, B. S. Chiou and C. G. Peng, *Thin Solid Films*, 2001, **392**, 50–55.
- 23 G. Sharma, S. D. Han, J. D. Kim, S. P. Khatkar and Y. W. Rhee, *Mater. Sci. Eng., B*, 2006, **131**, 271–276.
- 24 J. Y. Kim, M. Jong Bae, S. H. Park, T. Jeong, S. Song, J. Lee, I. Han, J. B. Yoo, D. Jung and S. G. Yu, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 529–533.
- 25 B. Hu, D. Li, O. Ala, P. Manandhar, Q. Fan, D. Kasilingam and P. D. Calvert, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 305–311.
- 26 S. Tiwari, S. Tiwari and B. P. Chandra, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2004, **15**, 569–574.
- 27 A. Marutaphan, Y. Seekaew and C. Wongchoosuk, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, **12**, 90.



State-of-the-Art Room-Temperature Gas Sensors Technology

Asst. Prof. Dr. Chatchawal Wongchoosuk

Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Chatuchak, Bangkok 10900 Thailand

Abstract

Gas sensor technology has been developed more than 40 years since Naoyoshi Taguchi successfully invented a semiconductor gas sensor device that could detect reducing gases with a simple electrical circuit in 1972. Nowadays, Taguchi gas sensor often called "TGS gas sensor" has become one of the best and well-known gas sensor that widely used in real world applications. However, high energy requirement and low selectivity are still the main problems of such sensors. In this work, we present highly sensitive and selective room-temperature gas sensors based on graphene with controllable number of layer, pillared graphene and metal oxides doped pillared graphene for gases and volatile organic compounds detection. Moreover, we present a new type of gas sensor called as electroluminescent gas sensor (EL gas sensor). The concept of EL gas sensor is to combine the display and gas sensor technologies into one smart flexible device. The sensing properties and sensing mechanisms of the above mentioned gas sensors will be highlighted and discussed in details.

Effect of vacancy defects in pillared graphene

Onsuda Arayawut^a, Sarun Arunragsa^a, Chatchawal Wongchoosuk^{a*}

^a*Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Thailand*

*Corresponding Author's E-mail: chatchawal.w@ku.ac.th

Abstract

Pillared graphene (PG) is a novel three dimension nanostructure consisting of the two parallel single-layer graphene as floors with vertical carbon nanotubes acted as the pillars. This 3D structure offers high stable structure, light weight, high volume, stiffness, strength, high performance capacitance and excellent electrical conductivity. However, in real experiment, vacancy defects normally appear during growth or processing leading to dramatically alter its pristine properties. They may cause the undesirable electrical properties. In this work, we investigate the electronic properties of vacancy defects on PG nanostructures based on self-consistent charge density functional based tight binding (SCC-DFTB) method including van der Waals dispersion corrections. The PG model consists of an armchair (6, 6) single-walled carbon nanotube (SWCNT) connected at each end to a sheet of graphene with zigzag edge. The defective pillared graphene (DPG) structures were made by removing C atoms near the edge of the graphene layer. The length of the SWCNTs was varied from 1-8 unit cells. The results demonstrate that the perfect junction is comprised of six hexagonal rings and six heptagonal rings. The vacancy defects strongly affect on stability property of PG. The energy gap of DPGs exhibits lower value than the PGs. The SWCNT length from 1-8 unit cells does not significantly change the energy gap and stability but it can affect the flat band structure and band dispersion existed nearby the Fermi level.

Keyword; Pillared Graphene, vacancy defect, DFTB

P-NN07-218

Adsorption Study of Gas Molecules on ZnO Decorated Carbon Nanotubes

Yotsarayuth Seekaew, Kriengkri Timsorn, Onsuda Arayawut and Chatchawal Wongchoosuk

Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

E-mail: yotsarayuth@yahoo.com

Abstract

Carbon nanotubes (CNTs) and zinc oxide (ZnO) are one of the most popular materials for gas sensing applications due to its their high electron transfer rate, large specific surface area, promising electronic and structure properties. However, gas sensor based on ZnO nanocluster decorated CNTs is still limited. In this work, we have simulated the models the formation of ZnO nanocluster decorated CNTs and investigated the theoretical study of adsorption of gas molecules (such as methanol, ethanol and isopropanol) on ZnO nanocluster decorated CNTs gas sensor for the first time by using self-consistent charge density functional tight-binding (SCC-DFTB) method. To find the most favorable adsorption configuration, gas molecules were placed at various distances (d) above ZnO surface decorated CNTs. Its interaction energy (E) is calculated by the following equation: $E = E(\text{gas molecules} + \text{ZnO-CNTs}) - E(\text{ZnO-CNTs}) - E(\text{gas molecules})$, where $E(\text{gas molecules} + \text{ZnO-CNTs})$, $E(\text{ZnO-CNTs})$ and $E(\text{gas molecules})$ are the total energies of gas molecules+ZnO-CNTs, ZnO-CNTs and gas molecules systems, respectively. The highest interaction of methanol-ZnO decorated CNTs is found to be -13.28 eV at the distance of 2.60 Å while those of isopropanol-ZnO decorated CNTs and ethanol-ZnO decorated CNTs are -12.75 eV and -12.72 eV at the distance of ~2.40 Å and ~2.60 Å, respectively. It can suggest that the ZnO decorated CNTs sensor owns high selectivity to methanol comparing with isopropanol and ethanol. The electronic structures of the ZnO nanocluster decorated CNTs gas sensor before and after gas adsorption will be discussed in more details. The sensing mechanism related to methanol detection will be highlighted.

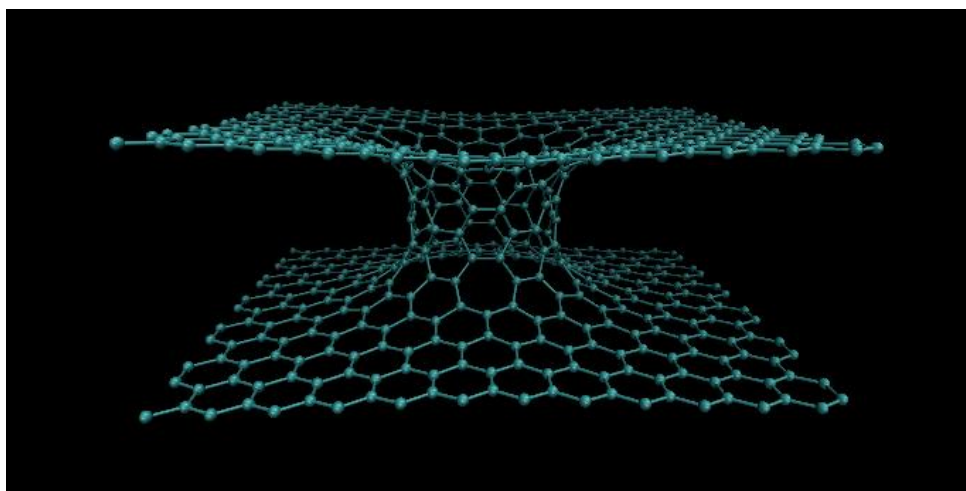
Electronic properties of the pillared graphene nanostructures by self – consistent charge density functional based tight binding

Onsuda Arayawut and Chatchawal Wongchoosuk*

Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Thailand

*e-mail: chatchawal.w@ku.ac.th

Pillared graphene nanostructure is the combination of carbon nanotubes (CNTs) and graphene sheets. Placing of vertical CNTs between the parallel graphene layers results in a more stabilization of a 3D nanostructure. In this way, CNTs act like a pillars to enhance strength, stiffness and out-of-plane ductility of graphene. In this work, we have investigated the structural and electronics properties of the pillared graphene. The pillared graphene was modeled from two graphene with zigzag edge and one armchair (6, 6) single-walled CNT (SWNT). The optimum vacancy defects of graphene were studied for perfect joining of SWNT. All pillared graphene models were fully optimized based on self – consistent charge density functional based tight binding (SCC - DFTB) method including van der Waals dispersion corrections. The primary results demonstrate that the perfect junction between defect graphene and (6, 6) SWNT consists of six hexagonal rings and six heptagonal rings. The energy gap of pillared graphene with SWNT length of 2.459 Å exhibited 0.277 eV that is quite similar to energy gap of pristine bilayer graphene (1.200 eV). The energy gap decreased when SWNT length increased. The effects of SWNT length on electronics properties of pillared graphene have been investigated and discussed in more details.



Keywords: Pillared graphene; DFTB, bilayer graphene, Electronic properties, QM simulation



Room temperature sensing of ZnO decorated carbon nanotube-based gas sensors

Yotsarayuth Seekaew¹, Ditsayut Phokharatkul², Anurat Wisitsoraat² and Chatchawal Wongchoosuk^{1,*}

¹ *Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Chatuchak, Bangkok 10900 Thailand*

² *Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand*

*e-mail: chatchawal.w@ku.ac.th

Carbon nanotube (CNT) is one of the most popular materials used for gas sensing applications due to their high electron transfer rate, high structural porosity and high specific area. In this work, we have reported the fabrication of CNT-based gas sensor and improved sensitivity and selectivity of such CNT by decoration of ZnO nanoparticles on CNT surface. CNT was grown on Au interdigitated electrodes by direct chemical vapor deposition (CVD) method. Au interdigitated electrode on alumina substrate was immersed in ethanol solution with iron chloride (FeCl_3) (5 mg/ml) for 10 s and loaded in a 4" horizontal quartz tube CVD furnace. The CNT growth was carried out at 700 °C with a $\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ flow of 100:250 sccm under vacuum at 100 torr. Then, ZnO nanoparticles were decorated on CNT surfaces by sparking process. The sparking time was varied for 10-30s. The sensing films were characterized by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The ZnO decorated carbon nanotube gas sensor was exposed to volatile organic compounds (VOCs) such as ethanol, methanol, and isopropanol in concentration of 2000 ppm at room temperature. From results, it indicates that the resistance of sensor increases upon exposure to VOCs and the resistance of sensor decreases when remove VOCs in air. The response of sensor ($\Delta R/R_0$) shows the highest selectivity and sensitivity to methanol for sparking time of 30s. The sensing mechanism of ZnO-CNT sensor relies on the formation of n-p depletion layer between n-ZnO and p-CNT when gas molecules are absorbed on ZnO-CNT surface.

Keywords: ZnO sensor, CNT sensor, CVD, Sparking process

B1_051_PA: GEOMETRIC AND ELECTRONIC PROPERTIES OF DEFECTIVE BILAYER GRAPHENE QUANTUM DOT USING SELF-CONSISTENT CHARGE DENSITY FUNCTIONAL TIGHT BINDING METHOD

Onsuda Arayawut, Chatchawal Wongchoosuk*

Department of Physics, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand

*e-mail: chatchawal.w@ku.ac.th

Abstract: Graphene quantum dot represents graphene sheets smaller than 100 nm that owns unique optical and electronic properties due to their quantum confinement and edge effects. Defects in bilayer graphene quantum dot could be extremely useful at the nanoscale level since they could be exploited to modify the properties of nanomaterials for electronic device applications. The study of geometric and electronic properties of the defects in bilayer graphene quantum dot is crucial for understanding the development of electronic devices in the future. In this research, we present a study of the energy gap and formation energy of the defective bilayer graphene quantum dot with hydrogen terminated edges ($C_{192}H_{48}$). The vacancy defects in bilayer graphene quantum dot were made by removing carbon atoms around the central region of graphene quantum dot. All defective bilayer graphene quantum dot models were fully optimized based on self – consistent charge density functional based tight binding (SCC - DFTB) method including van der Waals dispersion corrections. The calculated normalized formation energies represent stability of the defect in bilayer graphene quantum dot. The defect stability trends to be decreased when vacancy atoms increase. The highest formation energy (16.419 eV) was found to be in the single vacancy defect of bilayer graphene quantum dot while the lowest formation energy was 10.380 eV when 24 carbon atoms were removed as shown in Figure 1. The energy gap of pristine bilayer graphene quantum dot exhibited 1.200 eV and the defect bilayer graphene quantum dot was in range of 0.006 to 0.908 eV. The vacancy defects in bilayer graphene play an important role in the enhancement of conductivity.

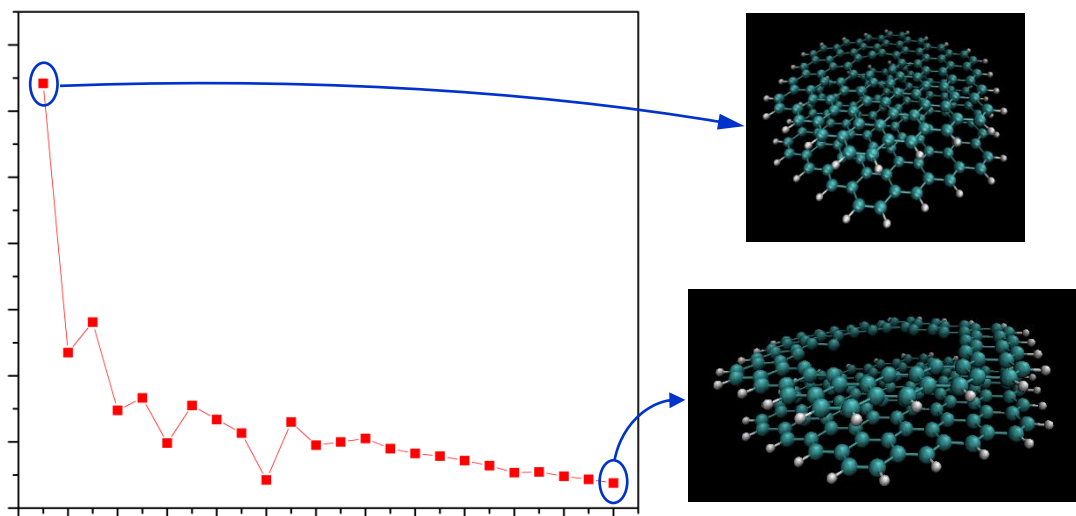


Figure 1. Normalized formation energy of the defective bilayer graphene quantum dot (left) and their relative graphene bilayer graphene quantum dot structures (right).