

# CHẾ TẠO GRAPHENE BẰNG PHƯƠNG PHÁP LẮNG ĐỘNG HƠI HÓA HỌC

Nguyễn Long Tuyền<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Huệ<sup>1</sup>, Cao Huy Phương<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Đình<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Hùng Vương;

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội

Ngày nhận: 21/5/2019; Ngày sửa chữa: 21/6/2019; Ngày duyệt đăng: 28/6/2019

## TÓM TẮT

Graphene được biết đến như một vật liệu có nhiều tính chất hứa hẹn và nhiều ứng dụng mang tính đột phá trong khoa học và công nghệ; được phát hiện lần đầu vào năm 2004. Hiện nay, phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD) được sử dụng như là một phương pháp hữu dụng nhất trong việc sản xuất graphene chất lượng cao, đặc biệt là trên đế đồng (Cu) và đế niken (Ni). Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo hệ CVD nhằm sản xuất graphene trên đế Cu. Chúng tôi cũng làm rõ cơ chế hình thành graphene trên đế Cu và đưa ra được quy trình chi tiết chế tạo graphene bằng phương pháp CVD.

**Từ khóa:** Graphene, lắng đọng hơi hóa học, phổ Raman.

## 1. Mở đầu

Graphene là một mạng lưới hai chiều của các nguyên tử carbon có hình dạng tổ ong được liên kết lai hóa sp<sup>2</sup> với nhau. Vật liệu này, do K. S. Novoselov và A. K. Geim cùng cộng sự [1] phát hiện lần đầu vào năm 2004, đã nhận được sự quan tâm rất lớn của các nhà nghiên cứu do những tính chất đặc biệt của nó. Do có cấu trúc hai chiều kết hợp với liên kết  $\pi$  và trật tự xa nên graphene có các tính chất cơ, nhiệt, điện dị thường, đó là diện tích bề mặt lớn (2630 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), độ linh động hạt tải điện lớn (2,5.10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) [2], độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt cao (lần lượt là 10<sup>4</sup>  $\Omega^{-1}$ s<sup>-1</sup> [3] và 3000W/mK [4]), suất Young đạt đến 1TPa, độ bền đạt được 130 GPa [5]. Vì vậy, graphene được sử dụng để chế tạo các

cảm biến sinh học, cảm biến khí và siêu tụ tích trữ năng lượng.

Mặc dù có nhiều tính chất vượt trội, nhưng những tính chất này ban đầu chỉ có ở những mẫu được sản xuất bằng phương pháp bóc tách. Tuy nhiên, nhược điểm của phương pháp này là sản lượng thấp (hay thời gian để sản xuất một mẫu rất lớn). Một phương pháp khác cũng đạt được graphene với những tính chất tốt là phương pháp lắng đọng hơi hóa học. Phương pháp CVD được thực hiện lần đầu tiên vào năm 2008 [1]. Tuy nhiên, việc thực hiện chế tạo graphene bằng phương pháp CVD khi đó chưa được xem xét một cách đầy đủ. Sau đó, graphene được thực hiện chế tạo trên đế Cu và đế Ni với các cơ chế lắng đọng hoàn toàn khác nhau, khi

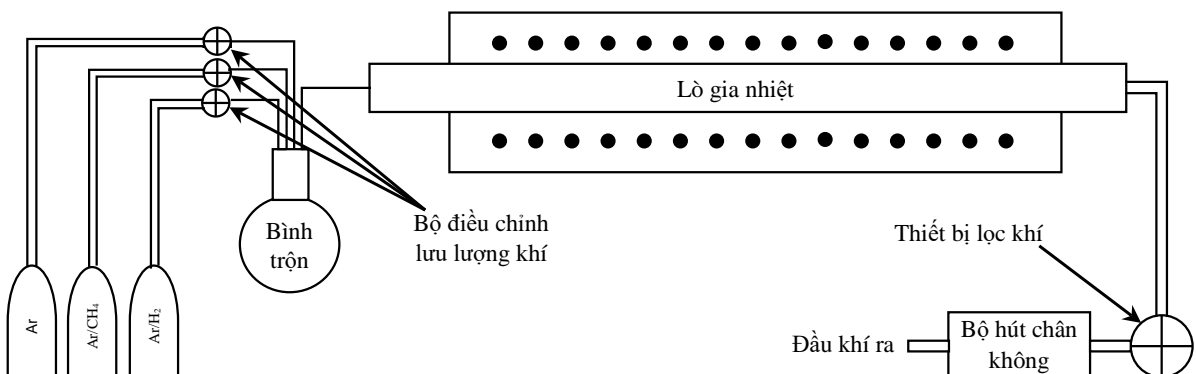
đó đã tạo ra sự bùng nổ trong nghiên cứu graphene được chế tạo bằng phương pháp này. Có thể nói, phương pháp CVD để sản xuất graphene là một phương pháp phức tạp, phụ thuộc vào nhiều thông số như lưu lượng khí, tỉ lệ khí, nhiệt độ và áp suất của hệ. Việc kiểm soát tốt các thông số này cho phép thu được các sản phẩm graphene có chất lượng cao.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

Trong quá trình sản xuất graphene bằng phương pháp CVD, các loại khí tiền chất được đưa vào lò phản ứng và đi qua một vùng nung nhiệt, tại đây các hợp chất carbon sẽ bị phân hủy tạo thành gốc carbon và lắng đọng trên bề mặt đế. Một hệ CVD điển hình bao gồm các thiết bị chính là bình đựng khí, hệ dẫn khí, hệ gia nhiệt (lò phản ứng), bộ điều khiển lưu lượng khí, thiết bị lọc khí để ngăn khí độc thải ra ngoài môi trường. Ngoài ra, đối với hệ CVD hoạt động ở áp suất thấp thì phải thêm bơm hút chân không. Mô hình hóa hệ CVD mà chúng tôi chế tạo được thể hiện trên Hình 1.

Ban đầu, màng đồng được phủ lên trên các đế Si/SiO<sub>2</sub> bằng phương pháp phun xạ

cathode, độ dày của màng có thể thay đổi từ 2µm đến 30µm. Các đế Si/SiO<sub>2</sub> sau đó được đặt trong lò gia nhiệt để lắng đọng graphene trên màng đồng. Lưu lượng khí, tỉ lệ khí cũng như tốc độ gia nhiệt, tốc độ hạ nhiệt và nhiệt độ lắng đọng được điều khiển tự động. Đầu tiên, màng đồng sau khi phun được ủ trong khí argon (Ar) để tạo cho màng có độ bám dính tốt với đế, đồng thời làm cho kích thước các hạt đồng lớn hơn. Hơn nữa, quá trình ủ còn làm loại bỏ các oxide bám trên bề mặt của màng. Quá trình ủ được thực hiện tại nhiệt độ khoảng 1000°C; để đảm bảo an toàn, chúng tôi sử dụng hỗn hợp khí Ar/H<sub>2</sub>. Quá trình lắng đọng được thực hiện trong hỗn hợp khí Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> với tỉ lệ xác định (50:1,25:0,15), sau đó hệ được hạ về nhiệt độ phòng. Các đế sau khi lắng đọng được phủ một lớp polymethyl methacrylate (PMMA), sau đó lớp đồng sẽ được ăn mòn bằng vật liệu ăn mòn thích hợp. Lớp PMMA phủ lên graphene còn lại sẽ được tiếp tục phủ lên một đế cách điện (để thạch anh) và được mang đi đo các đặc tính quang bằng phép đo Raman LabRAM HR800 tại trung tâm Khoa học Vật liệu, Khoa Vật lý, trường Đại học Khoa học Tự nhiên.



**Hình 1.** Sơ đồ khối hệ lò CVD

### 3. Kết quả và thảo luận

Hệ lò CVD sử dụng bộ đo lưu lượng khí Tylan FC-260. Sau khi lắp đặt vào lò, chúng tôi kiểm tra độ chính xác của lưu lượng khí và được đưa ra trong bảng 1. Phép đo được thực hiện 5 lần với khí Argon (Ar) rồi lấy giá trị trung bình, sai số toàn thang đo  $\varepsilon$  của bộ đo lưu lượng khí sau khi lắp đặt được tính bằng công thức:

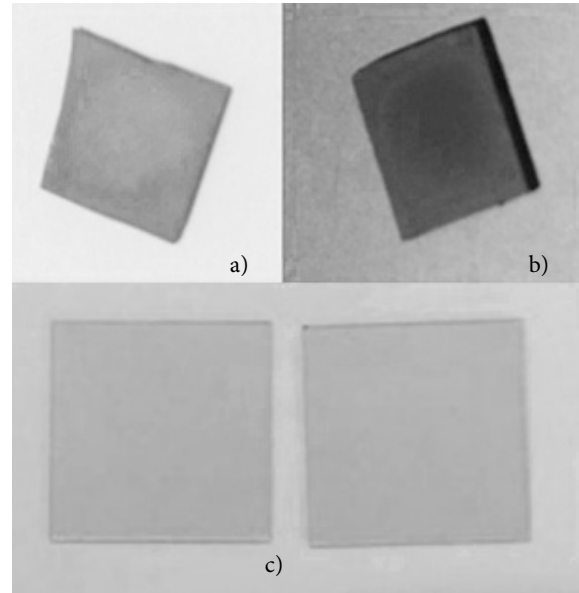
$$\varepsilon = \frac{V_{do} - V_{lt}}{V_t} \times 100\%$$

Với  $V_{do}$  là thể tích khí đo được (tính bằng  $\text{cm}^3$  trong 1 phút – sccm);  $V_{lt}$  (sccm) là thể tích mà nhà sản xuất đưa ra,  $V_t$  (sccm) là thể tích tổng khí bộ đo lưu lượng mở hoàn toàn, ở đây  $V_t = 50\text{sccm}$ . Sai số đo  $\sigma$  được tính như sau:

$$\sigma = \frac{V_{do} - V_{lt}}{V_t} \times 100\%$$

Số liệu ở bảng 1 cho thấy sai số nhỏ hơn 5%, chứng tỏ độ lặp lại của hệ thống khá cao, lưu lượng khí có thể điều khiển được chính xác. Điều này cần thiết với một hệ lò CVD để chế tạo graphene.

Các mẫu lắng đọng trên đế Si/SiO<sub>2</sub> thực hiện ở nhiệt độ 950°C và 1000°C được thể hiện



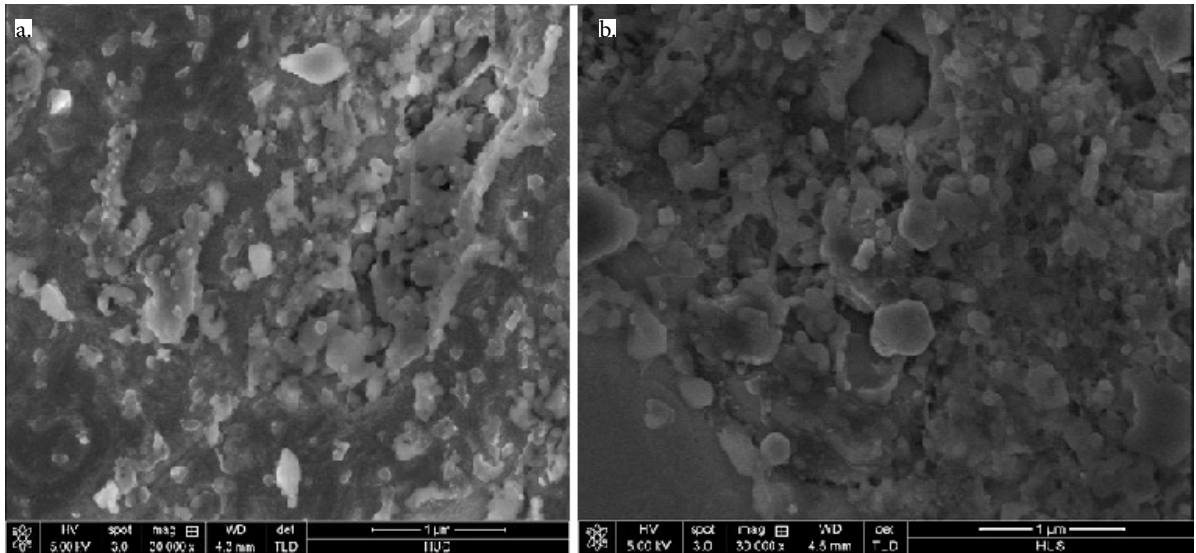
**Hình 2.** Ảnh chụp các mẫu màng graphene.

- a) Mẫu màng trên đế Si/SiO<sub>2</sub> ở 950°C;  
b) Mẫu màng trên đế Si/SiO<sub>2</sub> ở 1000°C;  
c) Mẫu màng sau khi được chuyển lên đế thạch anh

trên hình 2a và 2b. Đánh giá sơ bộ có thể thấy có những vị trí sẫm màu hơn trên đế Si/SiO<sub>2</sub>. Sau khi thực hiện phủ PMMA và ăn mòn lớp đồng còn lại, phần thu được được chuyển lên đế thạch anh. Hình 2c là ảnh của mẫu sau khi đã được chuyển lên đế thạch anh (glass). Một số mẫu màng trên mặt đồng (đế Si/SiO<sub>2</sub>) ở nhiệt độ 950°C được chúng tôi thực hiện chụp SEM trước khi đem chuyển lên đế thạch anh

**BẢNG 1:** Sai số toàn thang đo và sai số đo của bộ lưu lượng khí sau khi lắp đặt

Điện áp (V)	V <sub>do</sub> (sccm)					V̄ <sub>do</sub> (sccm)	V <sub>lt</sub> (sccm)	ε	σ
	L1	L2	L3	L4	L5				
1	10	10	11	11	10	10,4	10	0,8%	4%
1.2	12	12	12	13	13	12,4	12	0,8%	3,33%
1.6	16	16	16	15	15	15,6	16	-0,8%	-2,5%
2.0	21	21	21	20	20	20,6	20	1,2%	3%
2.4	25	24	24	25	25	24,6	24	1,2%	2,5%
2.8	28	28	28	28	29	28,2	28	0,4%	0,71%
3.0	31	31	31	32	31	31,2	30	2,4%	4%
3.2	32	33	33	32	32	32,4	32	0,8%	1,25%
3.4	34	35	34	35	34	34,4	34	0,8%	1,18%

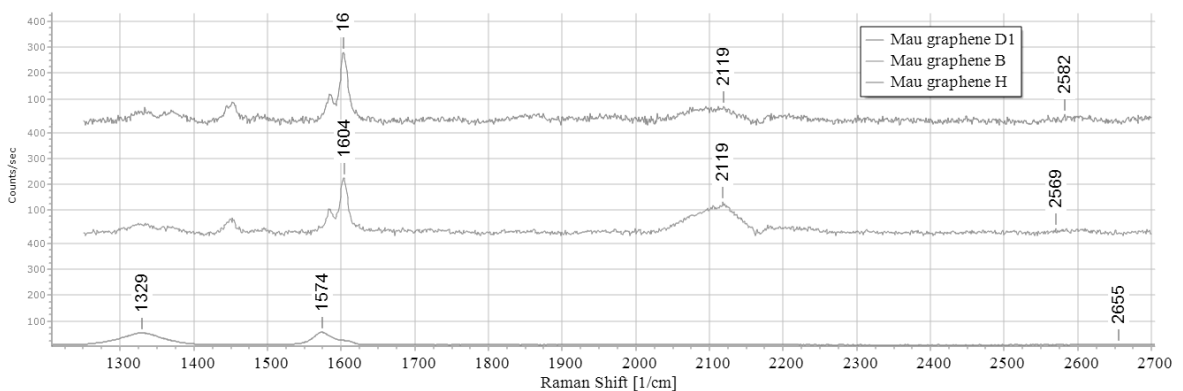


Hình 3. Ảnh SEM của mẫu trên mặt đồng (để Si/SiO<sub>2</sub>)  
a) Mẫu ở đầu lò; b) Mẫu ở giữa lò

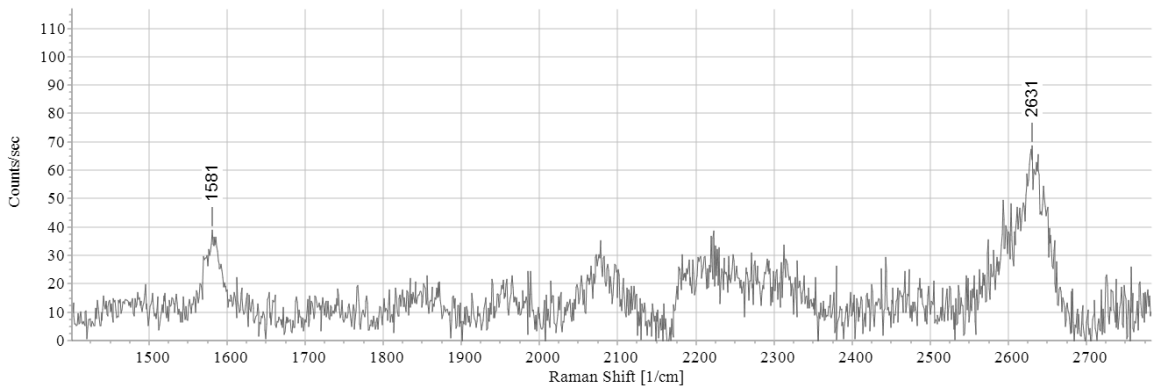
và thu được kết quả như hình 3. Hình 3a và 3b lần lượt là ảnh SEM của các mẫu đặt ở đầu lò (nhiệt độ thấp hơn) và giữa lò. Ta thấy được rằng với mẫu đặt ở giữa lò, bề mặt đồng đều hơn. Chúng tôi đưa ra dự đoán rằng với nhiệt độ đầu lò thấp thì chưa đủ để tạo ra kết tủa carbon đồng đều trên bề mặt.

Phổ Raman của các mẫu được thể hiện trên hình 4 và hình 5. Ở hình 4, các mẫu D1, B, H tương ứng với các mẫu được ủ ở

nhiệt độ 1050°C, 1000°C và 950°C (không hút chân không) lần lượt được hiển thị từ trên xuống dưới. Toàn bộ các mẫu này đều có đỉnh ở khoảng 1329cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho sai hỏng tồn tại bên trong mẫu (đỉnh D) [6]. Có thể thấy rằng với mẫu H, đỉnh D là một đỉnh đơn đặc trưng cho graphene, trong khi đó với các mẫu D1 và B, đỉnh D gồm 2 đỉnh D<sub>1</sub> và D<sub>2</sub> đặc trưng cho graphite. Các đỉnh 2D tương ứng với các mẫu D1, B, H lần lượt ở



Hình 4. Phổ Raman của các mẫu ủ ở nhiệt độ 1050°C, 1000°C và 950°C theo thứ tự lần lượt từ trên xuống dưới



**Hình 5.** Phổ Raman của các mẫu ủ ở nhiệt độ 1000°C (hút chân không)

2582  $\text{cm}^{-1}$ , 2569  $\text{cm}^{-1}$  và 2655  $\text{cm}^{-1}$  có cường độ khá nhỏ. Điều này chỉ ra rằng các mẫu này là đa lớp. Các đỉnh ở 2119  $\text{cm}^{-1}$  chúng tôi cho là do sự hình thành hợp chất chứa silic.

Hình 5 là phổ Raman của mẫu graphene ủ ở 1000°C với áp suất thấp. Ta thấy rằng tồn tại 2 đỉnh đặc trưng cho graphene là đỉnh G (1581  $\text{cm}^{-1}$ ) tương ứng với mode dao động trong mặt phẳng chính và đỉnh 2D (2631  $\text{cm}^{-1}$ ) phù hợp với các kết quả được báo cáo bởi Isaac Childres cùng cộng sự [7]. Chúng tôi đo được đỉnh 2D là đỉnh đơn, nhọn, có cường độ xấp xỉ bằng 2 lần đỉnh G. Căn cứ vào mức độ đối xứng của đỉnh 2D và tỉ số cường độ  $I_{2D}/I_G$ , có thể suy đoán được rằng mẫu màng graphene có từ 2 đến 5 lớp [6].

#### 4. Kết luận

Hệ lò CVD đã được chế tạo thành công với ngưỡng sai số điều khiển lưu lượng khí nhỏ hơn 5%. Kết quả Raman cũng khẳng định màng graphene trên đế đồng phủ lên tấm nền Si/SiO<sub>2</sub> được chế tạo thành công với số lớp của các mẫu có độ dày từ 2 đến 5 nguyên tử. Với nhiệt độ ủ đủ lớn, mẫu màng thu được có độ đồng đều cao.

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004;306(5696):666-9.
- [2] Mayorov AS, Gorbachev RV, Morozov SV, Britnell L, Jalil R, Ponomarenko LA, *et al.* Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano letters*. 2011;11(6):2396-9.
- [3] Enoki T, Suzuki M, Endo M. *Graphite intercalation compounds and applications*: Oxford University Press; 2003.
- [4] Balandin AA. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*. 2011;10(8):569.
- [5] Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*. 2008;321(5887):385-8.
- [6] Ferrari AC, Meyer J, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*. 2006;97(18):187401.
- [7] Saito R, Hofmann M, Dresselhaus G, Jorio A, Dresselhaus M. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Advances in Physics*. 2011;60(3):413-550.

## MANUFACTURING GRAPHENE BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Nguyen Long Tuyen<sup>1</sup>, Nguyen Thi Hue<sup>1</sup>, Cao Huy Phuong, Nguyen Ngoc Dinh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hung Vuong University, <sup>2</sup>University of Science Ha Noi

### ABSTRACT

Graphene is known as a material with many excellent properties; first discovered since 2004 by K.S. Novoselov and A.K. Geim *et al.* Currently, chemical vapor deposition (CVD) method is used as the best method in producing high-quality graphene, especially on Cu and Ni substrates. In this paper, we study the fabrication of CVD systems to produce graphene on Cu substrates. We also clarified the mechanism of graphene formation on Cu substrates and provided a detailed process for making graphene by CVD method.

**Keywords:** *graphene, CVD methods, Raman spectroscopy*