

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN**  
**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

-----\*\*\*\*\*-----

**LUẬN VĂN THẠC SĨ QUANG HỌC**

**ĐỀ TÀI: CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG  
CỦA MÀNG GRAPHENE TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG  
PHÁP LẮNG ĐỘNG HÓA HỌC PHA HƠI**

Cán bộ hướng dẫn : TS. Nguyễn Văn Chúc

Học viên : Tạ Văn Hiến

Chuyên ngành : Quang học

Mã Số : 8.44.01.10

*Thái Nguyên, tháng 10 năm 2018*

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi. Tất cả các kết quả công bố chung cùng cán bộ hướng dẫn khoa học và các đồng nghiệp đã được sự đồng ý của tác giả khi đưa vào luận văn. Các kết quả nghiên cứu là trung thực và chưa được công bố trong các công trình nghiên cứu khoa học nào khác.

*Thái Nguyên, tháng 10 năm 2018*

**Học viên**

**Tạ Văn Hiến**

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên em xin gửi lời cảm ơn chân thành đến TS. Nguyễn Văn Chúc, TS. Cao Thị Thanh - Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, người hướng dẫn khoa học tận tình chỉ bảo và tạo điều kiện giúp đỡ em có thể hoàn thành tốt bài luận văn với đề tài: “*Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của màng graphene tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi*”

Em xin chân thành cảm ơn NCS. Phan Nguyễn Đức Dược và NCS. Trần Văn Hậu NCS tại Phòng Vật liệu Nano Cacbon, Viện Khoa học vật liệu đã giúp đỡ em trong suốt quá trình làm luận văn.

Em cũng xin gửi lời cảm ơn tới toàn thể các thầy, cô trong Trường ĐH Khoa học - ĐH Thái Nguyên luôn tạo mọi điều kiện thuận lợi cho chúng em trong thời gian làm luận văn cũng như suốt quãng thời gian em học tập tại trường. Do vốn kiến thức còn hạn hẹp và còn nhiều bỡ ngỡ. Vì vậy, chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót, chúng em rất mong nhận được những ý kiến đóng góp quý báu của thầy cô và các bạn.

Luận văn này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí từ các đề tài: Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.99-2016.19 và đề tài cấp VAST mã số: VAST.CTVL.05/17-18 (do TS. Nguyễn Văn Chúc chủ trì), VAST.HTQT.NGA.10/16-17 (do GS. TS. Phan Ngọc Minh chủ trì) .

Kính chúc quý thầy cô và bạn đọc sức khỏe!

*Thái Nguyên, ngày 12 tháng 10 năm 2018*

**Học viên**

**Tạ Văn Hiến**

## MỤC LỤC

<b>LỜI CAM ĐOAN</b> .....	i
<b>LỜI CẢM ƠN</b> .....	ii
<b>MỤC LỤC</b> .....	iii
<b>DANH MỤC HÌNH</b> .....	v
<b>DANH MỤC VIẾT TẮT</b> .....	vii
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	1
Mục đích nghiên cứu.....	2
Phạm vi nghiên cứu.....	3
Phương pháp nghiên cứu.....	3
Đối tượng nghiên cứu .....	3
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU GRAPHENE</b> .....	4
1.1. Cấu trúc vật liệu graphene .....	4
1.2. Một số tính chất của vật liệu graphene .....	6
1.3. Một số phương pháp chế tạo vật liệu graphene .....	8
1.3.1. Phương pháp tách cơ học .....	8
1.3.2. Phương pháp Epitaxi nhiệt.....	8
1.3.3. Phương pháp tách hóa học .....	9
1.3.4. Phương pháp tách pha lỏng.....	9
1.3.5. Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) .....	10
1.4. Một số ứng dụng của vật liệu graphene .....	12
<b>CHƯƠNG 2: PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM</b> .....	14
2.1. Lựa chọn phương pháp, thiết bị chế tạo vật liệu graphene.....	14
2.1. Hệ thiết bị CVD nhiệt .....	14
2.2. Lựa chọn vật liệu để xúc tác .....	18
2.2. Quy trình chế tạo graphene .....	18
2.3.1. Chuẩn bị mẫu .....	18
2.3.2. Qui trình CVD.....	19
2.3. Các phương pháp phân tích tính chất quang của màng graphene .....	21
2.3.1. Kính hiển vi điện tử quét SEM .....	21

2.3.2. Kính hiển vi điện tử truyền qua TEM.....	23
2.3.3. Phổ tán xạ Raman .....	25
2.3.4. Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-VIS.....	27
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA MÀNG GRAPHENE .....</b>	<b>29</b>
3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ CVD tới chất lượng của màng graphene.....	29
3.2. Ảnh hưởng của thời gian CVD tới chất lượng của màng graphene .....	33
3.3. Ảnh hưởng của nồng độ khí phản ứng tới chất lượng của màng graphene .....	39
<b>KẾT LUẬN.....</b>	<b>43</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>44</b>

## DANH MỤC HÌNH

<b>Hình 1.1:</b> Màn hình chụp bằng kính hiển vi điện tử phân giải cao .....	4
<b>Hình 1.2:</b> Mô hình mô tả quá trình lắng đọng pha hơi hóa học trên bề mặt kim loại.....	11
<b>Hình 1.3:</b> Quá trình hình thành graphene trên đế Cu bằng phương pháp CVD nhiệt.....	11
<b>Hình 1.4:</b> Hệ thiết bị CVD nhiệt được sử dụng để chế tạo vật liệu graphene .	12
<b>Hình 2.1:</b> a) Hệ lò CVD nhiệt, b) Sơ đồ nguyên lý hoạt động của lò nhiệt CVD.....	14
<b>Hình 2.2:</b> (a) Lò nhiệt UP 150 và (b) Hình vẽ bộ phận cài đặt.....	15
<b>Hình 2.3:</b> Hệ các van khí và các ống dẫn khí.....	26
<b>Hình 2.4:</b> Bộ điều khiển khí flowmeter GMC 1200 có màn hình hiển thị .....	16
<b>Hình 2.5:</b> Khí H <sub>2</sub> và Ar được sử dụng trong quá trình CVD.....	17
<b>Hình 2.6:</b> a) Van điều khiển chân không và đồng hồ báo áp suất chân không trong ống phản ứng thạch anh .....	17
<b>Hình 2.7:</b> Qui trình xử lý để xúc tác.....	18
<b>Hình 2.8:</b> Máy rung siêu âm.....	18
<b>Hình 2.9:</b> Hệ thiết bị đánh bóng điện hóa .....	19
<b>Hình 2.10:</b> Sơ đồ quá trình tiến hành CVD nhiệt.....	20
<b>Hình 2.11:</b> Hình vẽ mô tả các quá trình xảy ra trong quá trình CVD mẫu Cu để tổng hợp graphene. ....	21
<b>Hình 2.12:</b> Sơ đồ hoạt động của kính hiển vi điện tử quét SEM .....	22
<b>Hình 2.13:</b> Sơ đồ hoạt động của kính hiển vi điện tử truyền qua TEM.....	24
<b>Hình 2.14:</b> Phổ Raman của SWCNT.....	25
<b>Hình 2.15:</b> Minh họa các mode dao động RBM (a) và G (b) trong phổ Raman của CNT .....	25
<b>Hình 2.16:</b> Ảnh chụp thiết bị quang phổ UV- VIS .....	27
<b>Hình 3.1:</b> (a) Ảnh SEM bề mặt đế Cu trước khi CVD và (b) ảnh SEM bề mặt đế Cu sau khi ủ ở nhiệt độ 1000 °C, 30 phút trong môi trường khí H <sub>2</sub> .....	29
<b>Hình 3.2:</b> Ảnh SEM của bề mặt đế Cu sau khi CVD ở (a)850 °C, (b) 900 °C ...	30

<b>Hình 3.3:</b> Ảnh SEM của bề mặt đế Cu sau khi CVD ở 950 °C.....	31
<b>Hình 3.4:</b> Ảnh SEM của bề mặt đế Cu sau khi CVD ở 1000 °C.....	31
<b>Hình 3.5:</b> Phổ Raman của mẫu màng graphene trên đế Cu tổng hợp ở nhiệt độ 850, 900, 950 và 1000 °C .....	32
<b>Hình 3.6:</b> Ảnh AFM mẫu màng graphene tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang đế thủy tinh.....	33
<b>Hình 3.7:</b> Ảnh SEM mẫu Cu sau CVD với thời gian (a) 3 phút, (b) 30 phút.....	34
<b>Hình 3.8:</b> Ảnh hiển vi quang học của mẫu màng graphene mọc trên đế Cu với thời gian CVD: (a) 3 phút, (b) 30 phút. Các điểm a, b, c, d, e, f, g trên các hình (a) và (b) là các điểm ứng với vị trí đo phổ Raman.....	34
<b>Hình 3.9:</b> Phổ Raman tại các vị trí đo khác nhau trên bề mặt của các mẫu với thời gian CVD: (a) 3 phút, (b) 30 phút.....	36
<b>Hình 3.10:</b> Ảnh HRTEM mẫu màng graphene với thời gian CVD 30 phút được đo tại các vị trí khác nhau: (A) 2 lớp, (B) 3 lớp, (C) 4 lớp Khoảng cách giữa các lớp là 0.34 nm.....	37
<b>Hình 3.11:</b> Ảnh chụp bề mặt mẫu Cu (a) trước và (b) sau quá trình CVD.....	39
<b>Hình 3.12:</b> Ảnh SEM của màng graphene được tổng hợp ở lưu lượng khí CH <sub>4</sub> khác nhau (a)1 sccm, (b)5 sccm, (c)10 sccm, (d) 20 sccm .....	39
<b>Hình 3.13:</b> Phổ Raman của màng graphene được tổng hợp với nồng độ khí CH <sub>4</sub> khác nhau: 20 sccm, 10 sccm, 5 sccm.....	40
<b>Hình 3.14:</b> (a) Ảnh chụp mẫu màng graphene tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang đế thủy tinh và (b) phổ truyền qua với mẫu có nồng độ CH <sub>4</sub> 5 sccm.....	41

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

SEM - Hiển vi điện tử quét

HRTEM - Hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao

CVD - Phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học

CNTs - Ống nano cacbon

Gr - graphene

GO - Oxit graphene

AFM - kính hiển vi lực nguyên tử

FET - transistor hiệu ứng trường

ITO - Indium Tin Oxide



## MỞ ĐẦU

Trước năm 1985 hầu hết mọi người đều cho rằng cacbon chỉ tồn tại ở dạng đa thù hình. Dạng phổ biến nhất thường gọi là than. Về cấu trúc, cacbon ở dạng này là dạng vô định hình. Dạng thù hình thứ hai của cacbon hay gặp trong kỹ thuật là graphite (than chì) cấu trúc của graphite gồm nhiều lớp graphene song song với nhau và sắp xếp thành mạng lục giác phẳng. Dạng hình thù thứ ba của cacbon là kim cương. Trong tinh thể kim cương mỗi nguyên tử cacbon ở tâm của một tứ diện đều và liên kết với bốn nguyên tử cacbon khác. Sự hình thành trên là do sự lai hóa  $sp^3$  của các electron hóa trị trong nguyên tử cacbon.

Sự phát triển mạnh mẽ của khoa học và công nghệ trong vài thập kỷ trở lại đây đã khám phá hình thù mới của cacbon, đó là vật liệu cacbon có cấu trúc nanô. Năm 2004 với việc tách thành công những tấm graphene đầu tiên từ bột graphite, đến năm 2010 giải Nobel vật lý đã được trao cho hai nhà khoa học Konstantin S. Novoselov và Andre K. Geim thuộc trường đại học Manchester nước Anh vì đã tách được những đơn lớp graphene đầu tiên và mô tả đặc trưng của chúng [21]. Sự kiện này đánh dấu một mốc quan trọng trong sự phát triển của khoa học về vật liệu. Vật liệu graphene được quan tâm nghiên cứu rộng rãi vì chúng không chỉ có cấu trúc tinh thể đặc trưng tinh tế mà còn bởi vì chúng có những tính chất cơ, nhiệt, điện và quang vô cùng lý thú. Với những tính chất vật lý và hóa học nổi trội, vật liệu graphene (Gr) hứa hẹn nhiều khả năng ứng dụng cho các linh kiện điện tử kích thước nanô. Các tấm graphene với diện tích bề mặt lớn (có thể đạt  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), độ linh động điện tử cao (đạt  $200000 \text{ cm}^2 (\text{V.s})^{-1}$ ), modul đàn hồi cao (đạt  $1000 \text{ GPa}$ ), độ truyền qua cao (lên tới 97-98% đối với màng graphene đơn lớp)[4,5], do đó chúng đã được sử dụng trong các thiết bị quang điện tử [6, 7], pin mặt trời [7], màn hình hiển thị, cảm biến khí, cảm biến điện hóa và cảm biến sinh học [18], v.v...

Để có thể ứng dụng màng graphene trong suốt, đặc biệt cho các tấm pin mặt trời, các panel hiển thị, màn hình hiển thị,... việc tìm kiếm, lựa

chọn và tối ưu công nghệ để tổng hợp màng Gr với diện tích lớn, độ truyền qua cao và chất lượng tốt là hết sức cần thiết. Ngoài phương pháp bóc tách cơ học từ graphite, còn có một số phương pháp khác để tổng hợp vật liệu graphene như phương pháp epitaxy, phương pháp bóc tách hóa học, phương pháp khử graphene oxide, và phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD). Trong số các phương pháp trên, phương pháp CVD nhiệt rất thuận lợi cho việc tổng hợp trực tiếp các màng graphene với diện tích lớn và chất lượng cao trên đế xúc tác kim loại đồng. Bằng phương pháp ăn mòn hóa học, các màng Gr dễ dàng có thể tách ra khỏi đế kim loại như đồng và chuyển sang các đế khác nhau như đế silic, đế thủy tinh, v.v...

Trong những năm gần đây, phòng thí nghiệm Vật liệu cacbon nano của Viện Khoa học vật liệu là một trong những đơn vị tiên phong tại Việt Nam chế tạo thành công vật liệu Graphene bằng phương pháp CVD nhiệt vào năm 2012. Những năm sau đó Viện Khoa học vật liệu đã tổng hợp thành công các màng graphene đa lớp trên đế đồng (từ 2 đến 10 lớp). Tuy nhiên việc kiểm soát chất lượng của các màng graphene tổng hợp trên đế đồng và kỹ thuật tách các màng graphene ra khỏi đế đồng và chuyển sang đế khác với diện tích rộng (cm x cm) vẫn là thách thức lớn đối với nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới. Chất lượng và độ truyền qua của màng mỏng graphene có thể được đánh giá thông qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), kính hiển vi lực nguyên tử (AFM), phổ tán xạ Raman và phổ truyền qua. Trên cơ sở đó chúng tôi lựa chọn đề tài ***“Chế tạo và nghiên cứu tính chất quang của màng graphene tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi”***

### ***Mục đích nghiên cứu***

Nghiên cứu tổng hợp màng graphene chất lượng cao (từ 2-5 lớp) có diện tích lớn (cm<sup>2</sup>) bằng phương pháp CVD nhiệt.

Khảo sát một số tính chất đặc trưng của màng graphene thông qua một số phép đo như phổ tán xạ Raman, phổ truyền qua và hiển vi lực nguyên tử.