Tạp chí Khoa học Đại học Cần Thơ
Phần A: Khoa học tự nhiên, Công nghệ và Môi trường
ISSN 1859-2333 | e-ISSN 2815-5599

DOI:10.22144/ctujos.2024.422

TỔNG HỢP GRAPHENE ĐƠN LỚP CHẤT LƯỢNG CAO, DIỆN TÍCH LỚN SỬ DỤNG LẮNG ĐỌNG HƠI HOÁ HỌC ÁP SUẤT THẤP TRÊN MẶT TẤM ĐỒNG

Huỳnh Hoàng Trung*, Võ Quốc Khanh, Phí Công Khánh, Nguyễn Long Vũ, Phan Văn Hoàng, Nguyễn Thành Trung Tuyến và Trần Ngọc Sơn
Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam
**Tác giả liên hệ (Corresponding author): trunghh@hcmute.edu.vn*

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 31/07/2024
Sửa bài (Revised): 03/09/2024
Duyệt đăng (Accepted): 15/10/2024

Title: *Synthesis of high-quality, large-area single-layered graphene using low-pressure chemical vapor deposition on copper plate surfaces*

Author(s): *Huynh Hoang Trung*, Vo Quoc Khanh, Phi Cong Khanh, Nguyen Long Vu, Phan Van Hoang, Nguyen Thanh Trung Tuyen and Tran Ngoc Son*

Affiliation(s): *Ho Chi Minh City University of Technology and Education, Viet Nam*

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, phương pháp lắng đọng hơi hóa học áp suất thấp được sử dụng để chế tạo graphene đơn lớp chất lượng cao với diện tích lớn trên bề mặt tấm đồng. Tốc độ hình thành và chất lượng của graphene bị ảnh hưởng đáng kể bởi nhiệt độ và tỷ lệ khí nền CH4:H2. Graphene đơn lớp tối ưu được chế tạo tại nhiệt độ khoảng 1000oC với khoảng thời gian tăng trưởng là 120 phút và tỷ lệ lưu lượng CH4:H2 là 35:6 sccm. Áp suất tổng trong buồng phản ứng thay đổi trong khoảng 1,0 đến 1,2 Torr. Độ rộng giữa đỉnh (FWHM) của đỉnh 2D (~ 63,43 cm-1) và tỷ lệ cường độ đỉnh I2D/IG (~ 3,10) của quang phổ Raman đã xác nhận graphene đơn lớp. Các khuyết tật không đáng kể và tính đồng nhất cao của graphene được xác nhận bởi đỉnh D phổ Raman thấp. Thông số nhiệt độ và áp suất này đã được nhiều nhà kha học đánh giá là tối ưu để tổng hợp graphene đạt chất lượng cao, hứa hẹn mở ra những ứng dụng mới trong các lĩnh vực quang tử, điện hóa, điện tử và cảm biến khí độc.

Từ khóa: *Đơn lớp, graphene, lắng đọng hơi học, quang phổ Raman, tấm đồng*

ABSTRACT

In this work, the low-pressure chemical vapor deposition (LP-CVD) method was used to fabricate high-quality single-layered graphene with a large area on the surface of a copper plate. The development pace and quality of graphene were significantly influenced by temperature and the CH_4:H_2 ratio. The optimal monolayer graphene was produced at around 1000°C with a growth period of 120 minutes and a CH_4:H_2 ratio of 35:6 sccm. The total pressure in the chamber varied from 1,0 to 1,2 Torr. A narrow full width at half maximum (FWHM) value of 2D peak (~ 63,43 cm^{-1}) and high Raman peak ratios I_{2D}/I_G (~ 3,10) confirmed the single-layered graphene. The negligible imperfections and great homogeneity of the graphene were confirmed by the minute Raman D peaks. Many scientists have considered these temperature and pressure parameters to be optimal for synthesizing high-quality graphene, which promises to open up new applications in the fields of photonics, electrochemistry, electronics, and toxic gas sensors.

Keywords: *Chemical vapor deposition, copper plate, graphene, Raman spectroscopy, single-layered*

RUTDAI

1. GIỚI THIỆU

Graphene, vật liệu có cấu trúc đơn lớp nguyên tử carbon liên kết bởi các obitan sp^2 sắp xếp theo hình lục giác trên một mặt phẳng mạng tinh thể, mạng tinh thể tổ ong hai chiều. Trong mạng graphene, mỗi một nguyên tử carbon tạo thành liên kết rất bền với ba nguyên tử kế cận thông qua lai hóa sp^2 trong cùng một mặt phẳng, hình thành các tính chất cơ học của graphene. Trong khi quỹ đạo p còn lại có thể liên kết π với các nguyên tử lân cận, tạo nên các tính chất độc đáo của graphene. Những điều này đã đưa graphene trở thành trung tâm của nghiên cứu trong suốt hơn 10 năm qua. Trên thực tế, graphene thể hiện sự vận chuyển điện tử đạn đạo với độ linh động của điện tử rất cao (~ 15000 cm^2/Vs đối với graphene trên đế SiO_2 (Novoselov et al., 2004), ~ 11000 cm^2/Vs đối với graphene trên 4H-SiC tại ~ 0,3 K (Pallecchi et al., 2014), ~ 200000 cm^2/Vs đối với graphene lơ lửng ở ~ 5 K (Bolotin et al., 2008)) và tính dẫn nhiệt vượt trội (Balandin et al., 2008).

Graphene đơn lớp có thể được chế tạo bằng một số phương pháp khác nhau như bốc tách cơ học (Novoselov et al., 2004; Hernandez et al., 2008), lắng đọng hơi hóa học (CVD) (Pham et al., 2018), tăng trưởng epitaxial ở nhiệt độ cao trên SiC (Emtsev et al., 2009) và khử graphite oxide (GO) để tạo ra graphene biến đổi hóa học (Park & Ruoff, 2009). Phương pháp bốc tách cơ học tạo ra graphene tinh khiết nhất nhưng kích thước, số lượng có hạn và số lớp kiểm soát cực khó. Graphene epitaxial hình thành trên SiC(0001) thông qua sự thăng hoa của các nguyên tử Si tại nhiệt độ cao (De Heer et al., 2010). Graphene epitaxial rất khó để chuyển sang các chất nền khác để ứng dụng chế tạo linh kiện (Mattevi et al., 2011). Phương pháp CVD là một trong những phương pháp được sử dụng nhiều nhất để tổng hợp graphene diện tích lớn trên các chất nền kim loại chuyển tiếp như Ni (Reina et al., 2008; Yu et al., 2008), Ru (Sutter et al., 2008), Ir (Coraux et al., 2008), Co (Ago et al., 2010), Pt (Gao et al., 2012) và Cu (Li et al., 2009). Mặt khác, graphene có thể được chuyển sang các chất nền khác trong các ứng dụng cụ thể sau khi loại bỏ kim loại bằng phương pháp ăn mòn hóa học ướt. Tuy nhiên cho đến nay, Cu là chất xúc tác được nghiên cứu nhiều nhất vì giá thành thấp và được sử dụng rộng rãi. Lắng đọng graphene trên mặt tấm Cu trên diện tích lớn đã cho phép tiếp cận vật liệu chất lượng cao. Mặt khác, Cu có thể giới hạn sự tăng trưởng để tạo nên graphene đơn lớp với chất lượng tinh thể cao so với các kim loại khác. Thực tế, có rất nhiều công bố về tổng hợp graphene sử dụng các loại đế Cu khác nhau như: Cu thương mại hoặc lá Cu nguyên chất, Cu đơn tinh thể, màng mỏng Cu được lắng đọng trên đế silicon, màng mỏng Cu được lắng đọng trên đế sapphire và Cu nóng chảy. Ngoài ra, điều kiện môi trường tăng trưởng của graphene trên đế Cu kéo dài từ môi trường khí quyển, áp suất thấp đến chân không cực cao. Phương pháp CVD áp suất thấp được xem là chìa khóa quan trọng cho quá trình lắng đọng hình thành graphene. Nghiên cứu của Bhaviripudi et al. (2010) đã chỉ ra graphene được tổng hợp bằng kỹ thuật CVD với áp suất đủ thấp (LP-CVD) có độ che phủ đế cao, đồng nhất và tỷ lệ màng đơn lớp có thể đạt trên 95%. Cơ chế tăng trưởng graphene trên Cu được nhấn mạnh bởi vai trò quan trọng của hướng mạng tinh thể Cu trong tương tác giữa khí hydrocarbon và chất nền Cu cũng như trạng thái của bề mặt tấm Cu trong giai đoạn ủ gần nhiệt độ nóng chảy (Pham et al., 2018). Ảnh hưởng của hướng tinh thể của chất nền Cu đến chất lượng tinh thể graphene do sự không khớp mạng giữa ô đơn vị graphene và Cu. Tuy nhiên, điều đó có thể được cải thiện đáng kể bằng cách ủ nhiệt tấm Cu tại nhiệt độ gần nhiệt độ nóng chảy (~ 1085°C) trong khoảng 30 phút trong môi trường khí H_2 trước khi đưa CVD về nhiệt độ tăng trưởng graphene. Các tấm Cu được xử lý nhiệt để tăng kích thước hạt vì tấm Cu có kích thước hạt lớn hơn tổng hợp được màng graphene chất lượng cao hơn (Li et al., 2009).

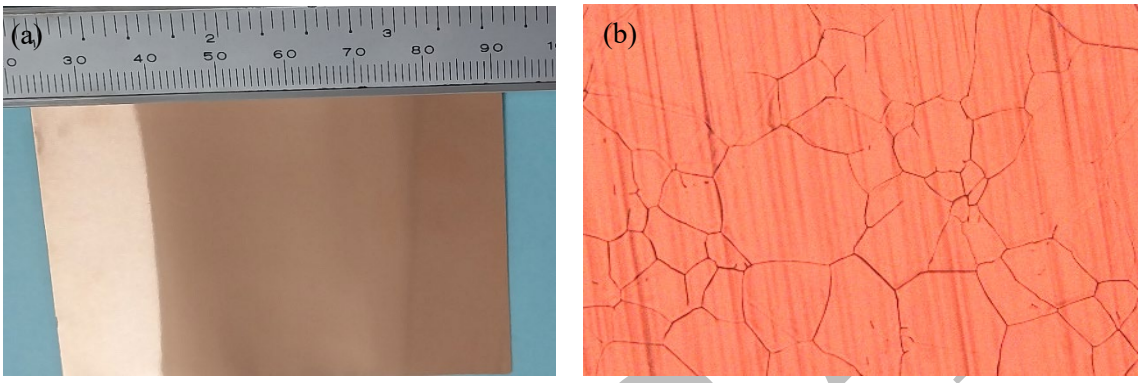
Mục tiêu của nghiên cứu là thực nghiệm để xác định các thông số tăng trưởng ảnh hưởng đến số lớp, chất lượng và độ tinh sạch của màng graphene được tổng hợp trên mặt tấm Cu bằng phương pháp LP-CVD như các công bố của các nhóm nghiên cứu nước ngoài trước đó. Thời gian tăng, nhiệt độ tăng trưởng và tỷ lệ giữa lưu lượng khí CH_4 và H_2 (CH_4:H_2) được nghiên cứu và tối ưu cho chất lượng của graphene đơn lớp. Graphene sau khi tổng hợp được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, kỹ thuật phân tích không phá hủy sử dụng chùm điện tử quét trên bề mặt, độ phân giải thang nm) và quang phổ Raman (kỹ thuật phân tích dựa trên tán xạ không đàn hồi của photon khi mẫu bị kích thích bởi laser). Sau đó, các mẫu graphene đơn lớp diện tích lớn có chất lượng cao và đồng nhất được tổng hợp trên tấm Cu được tách chuyển lên trên đế Si(111) để khảo sát tính nguyên vẹn và xác nhận chất lượng của graphene được tổng hợp bằng kỹ thuật LP-CVD.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Trong nghiên cứu này, kỹ thuật LP-CVD được sử dụng để tổng hợp graphene trên lá Cu, thông qua sự kết hợp hai khí tiền chất CH_4 và H_2 tại nhiệt độ 1000°C bằng thiết bị CVD-OTF-1200X của Tập

BẢN THẢO

đoàn MTI - Mỹ. Tấm Cu (độ tinh khiết 99,99%, dày 25 µm cung cấp bởi Tập đoàn MTI, Mỹ) được cắt nhỏ ra thành tấm có kích thước 5 cm × 7 cm như Hình 1(a) và làm sạch bằng acetone trong thời gian 10 phút, isopropanol (IPA) trong vòng 15 phút trong bể siêu âm và cuối cùng làm khô bằng khí N_2. Oxit Cu bề mặt được loại bỏ bằng cách ăn mòn trong axit acetic (độ tinh khiết 99,5%) ở nhiệt độ phòng trong 30 phút. Và được rửa bằng nước khử ion nhiều lần và sau cùng là IPA trước thổi khô bằng khí N_2. Ngay sau đó, lá Cu được đặt lên thuyền nung thạch anh và đưa vào tâm lò CVD có buồng phản ứng thạch anh đặt nằm ngang tại nhiệt độ phòng.



Hình 1. (a) ảnh mặt tấm Cu thương mại dày 25 µm của MTI được cắt thành tấm (5 cm × 7 cm), phủ 1 lớp oxit tự nhiên, sau đó oxit Cu được loại bỏ bằng cách ăn mòn trong axit acetic và (b) bề mặt tấm Cu sau khi ủ nhiệt tại nhiệt độ 1030°C trong 30 phút

Tấm Cu được gia nhiệt trong môi trường H_2 (tinh khiết 99,999%) đến 1030°C. Khi nhiệt độ lò đạt 1030°C thì giữ trong 30 phút, khi này lá Cu trở nên phẳng hơn và hướng tinh thể Cu(111) được thiết lập, thuận lợi hình thành graphene đơn lớp và chất lượng cao. Kế tiếp, graphene đơn lớp được tăng trưởng trên bề mặt Cu bằng cách cho 35 sccm khí CH_4 (độ tinh khiết 99,999%) vào buồng phản ứng và điều khiển áp suất tổng ~ 1,0-1,2 Torr tại nhiệt độ 1000°C. Quá trình làm nguội được thực hiện nhanh (100 °C/phút) giữa 1000°C và 700°C, sau đó làm nguội chậm từ 700°C về nhiệt độ phòng. Toàn bộ quy trình tổng hợp graphene, khí H_2 được giữ 6 sccm không đổi.

Hình thái bề mặt và cấu trúc vi mô của các mẫu graphene được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (Hệ SEM, Hitachi S-4800, Nhật Bản). Graphene được quan sát rõ ràng khi sử dụng kết hợp tín hiệu điện tử thứ cấp và tán xạ ngược.

Phổ Raman được sử dụng để đánh giá chất lượng và tính đồng nhất của graphene được tổng hợp trên đế Cu hoặc chuyển sang đế Si. Phổ Raman với các dải đỉnh D, G và 2D cung cấp thông tin về mật độ khuyết tật và độ dày của màng graphene. Phổ Raman của graphene được khảo sát tại 3 vị trí ngẫu nhiên trên mỗi mẫu và được tính giá trị trung bình cường độ của các dải phổ tại nhiệt độ phòng bằng hệ máy phân tích Horiba XploRA ONE với bước sóng của laser kích thích 532 nm và vật kính ×100.

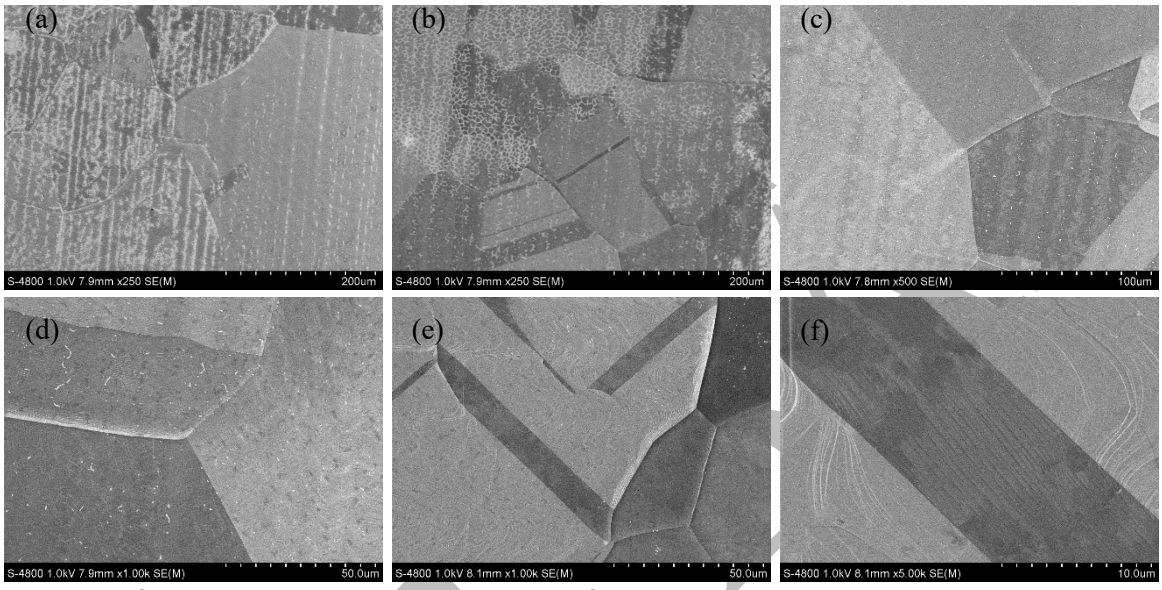
3. KẾT QUẢ KHẢO SÁT

Để bắt đầu quy trình tổng hợp graphene sử dụng kỹ thuật LP-CVD, tấm Cu thương mại được kiểm tra bằng kính hiển vi quang học (OM). Kết quả cho thấy các đường sọc trên bề mặt lá Cu hình thành khi nó được dát mỏng trong quá trình sản xuất tấm. Ngoài ra, bề mặt lá Cu bị ố màu có thể là kết quả của oxit hóa bề mặt sau khi tiếp xúc với không khí. Theo Kaplas et al. (2011), lớp oxit này có thể dày khoảng vài trăm nanomet trên bề mặt tấm Cu. Trước khi tổng hợp graphene, các lớp oxit Cu trên bề mặt tấm Cu được ăn mòn trong dung dịch axit acetic (CH_3COOH) trong khoảng 30 phút rồi rửa lại bằng nước DI nhiều lần và IPA để loại bỏ tạp chất hữu cơ còn lại trên mẫu. Sau khi ăn mòn để làm sạch, tấm Cu được đưa vào trong tâm buồng phản ứng của lò CVD và gia nhiệt dần đến nhiệt độ 1030°C trong môi trường H_2 và duy trì tại nhiệt độ này (giai đoạn ủ nhiệt xử lý tấm Cu) trong 30 phút. Trên mặt tấm Cu hình thành các rãnh biên là giới hạn các hạt Cu (Hình 1(b)). Sau khi ủ nhiệt các mẫu tại nhiệt độ 1030°C trong môi trường H_2, lò CVD được điều khiển đưa về nhiệt độ tăng trưởng và khí CH_4 được bơm vào buồng phản ứng để bắt đầu giai đoạn lắng đọng C hình thành mầm và tăng trưởng graphene trên bề mặt của chất xúc tác Cu.

BÀI BÁO

3.1. Ảnh hưởng của thời gian tăng trưởng

Đầu tiên, chúng ta thảo luận về sự phụ thuộc khoảng thời gian của quá trình tạo mầm và giai đoạn tăng trưởng graphene đơn lớp. Trong thí nghiệm này, nhiệt độ CVD tăng trưởng graphene được cài đặt giữ cố định 1000°C, áp suất tổng buồng phản ứng được điều khiển ~ 1,0-1,2 Torr và tỷ lệ lưu lượng khí nền CH_4 và H_2 là 35:6 sccm. Thời gian tăng trưởng graphene là khoảng thời gian từ khi dòng khí CH_4 bắt đầu được cho vào buồng phản ứng đến khi dòng khí CH_4 được ngắt và CVD được làm nguội về nhiệt độ phòng. Thời gian tăng trưởng graphene được kiểm soát trong khoảng từ 1 phút đến 120 phút.



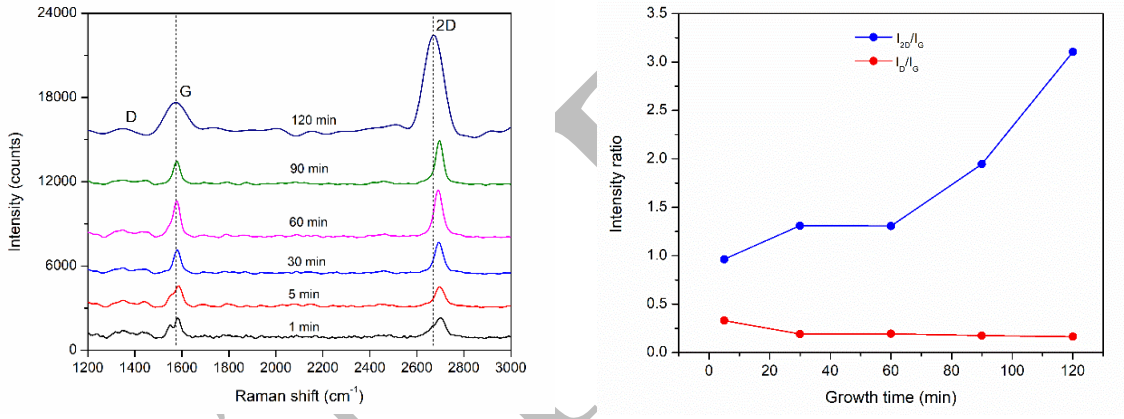
Hình 2. Ảnh SEM của các mẫu graphene được tổng hợp trên tấm Cu với khoảng thời gian tăng trưởng khác nhau: (a) 1 phút, (b) 5 phút, (c) 30 phút, (d) 60 phút, (e) 90 phút và (f) 120 phút

Hình dạng và kích thước của những màng graphene được gọi là miền được khảo sát qua ảnh chụp SEM. Các vùng có đặc điểm tối trong ảnh SEM trong Hình 2(a) và 2(b) tương ứng với các miền graphene và các vùng sáng là Cu trần. Sau khi quá trình tạo mầm diễn ra, các miền graphene tiếp tục phát triển theo phương ngang (lan rộng) trên một mặt phẳng mạng tinh thể. Kích thước của các miền graphene tăng lên cho đến khi các cạnh chạm vào nhau (Hình 2(c) và 2(d)) và khi này quá trình phát triển tiếp theo dường như bị dừng lại (Hình 2(e)). Ảnh SEM được chụp gần của mẫu graphene được tổng hợp với thời gian tăng trưởng 60 phút, vùng sáng của Cu trần được thu nhỏ (Hình 2(d)) và gần như không còn trên mẫu 90 phút (Hình 2(e)). Trong điều kiện tăng trưởng này, lớp graphene che phủ hoàn toàn đế Cu đạt được sau 120 phút tăng trưởng. Hình 2(f) xác nhận phần lớn bề mặt tấm Cu được bao phủ bởi graphene đơn lớp. Và điều này cũng có thể xác nhận khi tách chuyển graphene từ đế Cu sang đế Si(111) chuẩn bị cho những ứng dụng như chế tạo linh kiện điện tử, cảm biến khí hay cảm biến sinh học. Phần ít không phải đơn lớp còn lại bao gồm graphene hai lớp và một vài lớp. Ảnh SEM trong Hình 2(d) và 2(e) cho thấy các miền graphene hai lớp và một vài lớp xuất hiện trước khi lớp đầu tiên được hoàn thành. Các miền hai lớp và miền đa lớp thường xuất hiện ở tại trung tâm của mầm graphene ban đầu và tại các rãnh biên hạt Cu.

Xác nhận quan sát qua ảnh SEM của những mẫu graphene được tổng hợp trên bề mặt tấm Cu, những dao động mạng liên quan đến liên kết C-C trong mạng tinh thể graphene và độ khuyết tất được nghiên cứu bằng quang phổ Raman sử dụng nguồn laser kích thích có bước sóng 532 nm. Chất lượng tinh thể màng graphene được đặc trưng bởi ba dải chính trên phổ Raman là D (~ 1350 cm^{-1}), G (~ 1570 cm^{-1}) và 2D (~ 2670 cm^{-1}). Dải D thể hiện rối loạn hay khiếm khuyết trong mạng graphene. Vì vậy, mạng tinh thể graphene hoàn hảo thì phổ Raman của graphene không hiện diện dải D hay tỷ lệ cường độ đỉnh D so với đỉnh G (I_D/I_G) là rất thấp. Dải G liên quan đến dao động trong mặt phẳng mạng C liên kết sp^2 do co dãn liên kết σ trong cấu trúc mạng graphene. Dải G xác nhận mẫu chứa cấu trúc mạng liên kết lai sp^2 hình lục giác. Trong khi, dải 2D là kết quả của quá trình tán xạ cộng hưởng của hai phonon

ở nhánh quang cao nhất gần điểm K của vùng Brillouin trong không gian đảo của mạng graphene. Dải 2D là hài bậc hai của dải D và nhạy với trật tự xếp chồng của các lớp graphene. Do đó, dải 2D được dùng để xác định số lớp graphen (Li et al., 2009; Milenov et al., 2017; Mattevi et al., 2011).

Nhằm phân biệt các đỉnh phổ, cường độ đỉnh các phổ đã được cộng thêm một giá trị (~ 3000 counts) để tách rời và phân biệt các phổ như Hình 3(a). Phổ Raman của mẫu với thời gian tăng trưởng 1 phút có các dải phổ điển hình của liên kết C sp^2 xuất hiện không rõ ràng. Tất cả các mẫu còn lại các dải liên quan đến liên kết C sp^2 điển hình như các dải G và 2D có cường độ đỉnh như mong đợi. Có thể thấy phổ Raman khá giống nhau đối với tất cả các mẫu như dải D có cường độ đỉnh rất thấp, trong khi cường độ đỉnh của dải G và dải 2D rất cao. Tỷ lệ cường độ I_D/I_G lý tưởng là bằng 0 đối với mạng graphene không khuyết tật và có giá trị thấp biểu thị mật độ sai hỏng thấp trong cấu trúc mạng tinh thể graphene. Tỷ lệ cường độ đỉnh I_D/I_G giảm dần thể hiện mật độ khuyết tật của các màng graphene giảm khi tăng thời gian tăng trưởng graphene. Phổ Raman thể hiện trong Hình 3(a) của mẫu graphene được tổng hợp ở 1000°C, tỷ lệ CH_4:H_2 là 35:6 sccm và áp suất tổng được điều chỉnh là ~ 1,0-1,2 Torr trong thời gian tăng trưởng 120 phút (Hình 2(f)) có tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G ~ 3,10 và giá trị độ rộng giữa đỉnh (FWHM) của dải 2D là ~ 63,43 cm^{-1} xác nhận graphene tăng trưởng là đơn lớp trên 95% diện tích tấm Cu (được thể hiện qua độ tương phản của ảnh SEM ở Hình 2(f) và graphene được tách chuyển sang đế Si(111) ở Hình 6), chất lượng cao và che phủ hoàn toàn bề mặt tấm Cu.

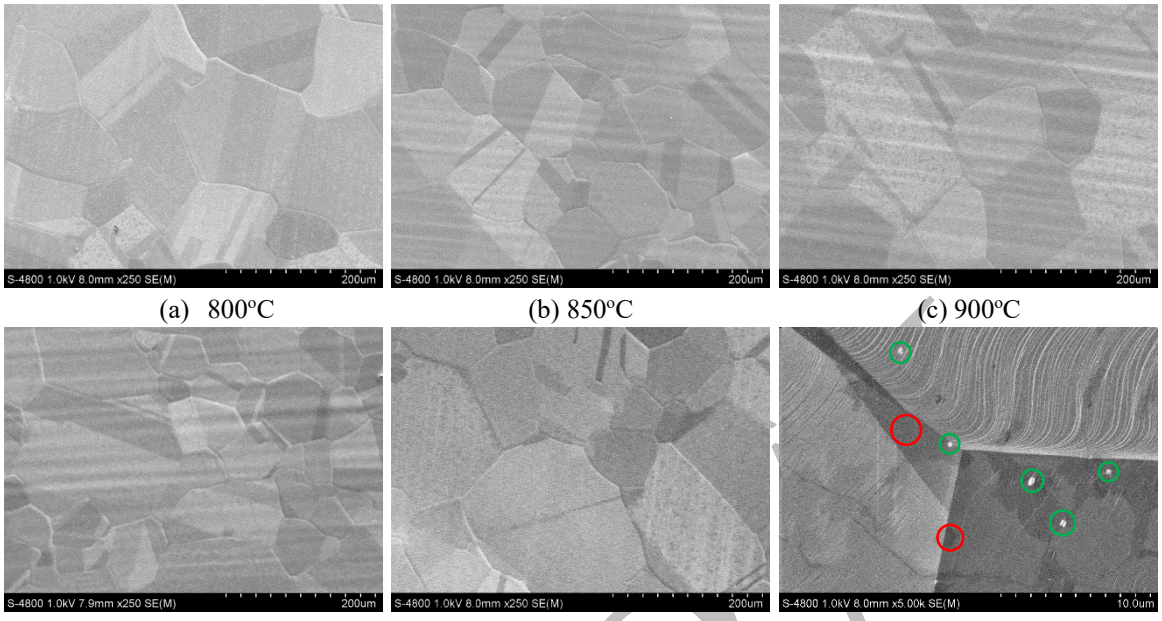


(a) (b)

Hình 3. (a) phổ Raman của các mẫu graphene trên đế Cu được tổng hợp với những khoảng thời gian tăng trưởng khác nhau từ 1 phút đến 120 phút (cường độ đỉnh của các phổ đã được cộng thêm ~ 3000 counts để tách rời và phân biệt các phổ), (b) phân tích phổ Raman của các mẫu graphene theo thời gian tăng trưởng

3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tăng trưởng

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ tăng trưởng graphene được nghiên cứu bằng cách thay đổi nhiệt độ lò CVD từ 800°C đến 1030°C trong giai đoạn tăng trưởng graphene của quy trình tổng hợp graphene trên đế xúc tác Cu. Trong thí nghiệm này, tỷ lệ lưu lượng khí CH_4:H_2 đưa vào buồng được giữ 35:6 sccm, áp suất tổng trong buồng phản ứng được điều khiển ~ 1,0-1,2 Torr và khoảng thời gian tăng trưởng được giữ cố định là 120 phút. Kết quả phân tích ảnh SEM, nhiệt độ CVD 800°C, 850°C và 900°C trên bề mặt đế Cu đã xuất hiện các miền graphene có kích thước nhỏ, chưa che phủ hết tấm Cu. Nếu nhiệt độ trong quá trình tăng trưởng được tăng lên 950°C và 1000°C thì kết quả ảnh SEM cho thấy bề mặt tấm Cu không còn những vùng sáng, xuất hiện ít các nếp gấp hay carbon vô định hình trên bề mặt tấm Cu chứng tỏ graphene được tổng hợp đơn lớp với diện tích lớn, đồng nhất và có độ tinh khiết cao. Tuy nhiên, khi tăng nhiệt độ tăng trưởng đến 1030°C, ảnh SEM của graphene với độ phóng đại × 5K được thể hiện trong Hình 4(f) cho thấy bề mặt của màng graphene xuất hiện những vùng tối màu chứng tỏ đã xuất hiện graphene nhiều lớp (vùng tối màu giới hạn trong vòng tròn đỏ) và xuất hiện carbon vô định (những chấm sáng được chỉ ra trong vòng tròn xanh lá).



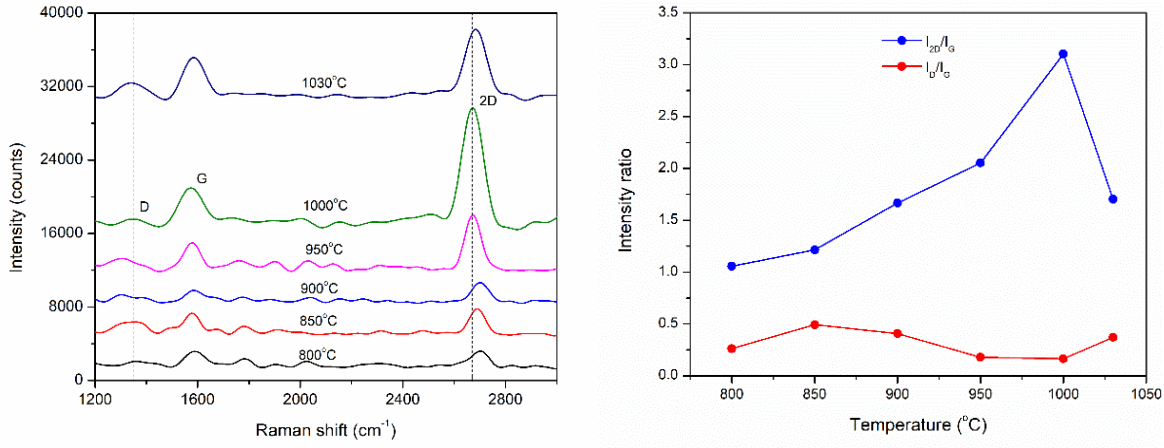
(a) 800°C (b) 850°C (c) 900°C

(d) 950°C (e) 1000°C (f) 1030°C

Hình 4. Ảnh SEM của graphene được tổng hợp với thời gian tăng trưởng 120 phút và nhiệt độ lò CVD thay đổi từ 800°C đến 1030°C

Để đánh giá chính xác chất lượng và tính đồng nhất của graphene các mẫu được tổng hợp tại các nhiệt độ tăng trưởng khác nhau, phổ Raman của các mẫu được tiến hành phân tích và đánh giá. Hình 5 là kết quả khảo sát và phân tích phổ Raman graphene của các mẫu được tổng hợp trên tấm Cu với nhiệt độ lò CVD trong giai đoạn tăng trưởng được điều khiển thay đổi từ 800°C đến 1030°C. Những mẫu tại nhiệt độ tăng trưởng 800°C, 850°C và 900°C có phổ Raman có xuất hiện các dải phổ đặc trưng của graphene gồm dải D, G và 2D nhưng tỷ lệ cường độ của đỉnh D đối với đỉnh G lớn (I_D/I_G ~ 0,26, 0,49 và 0,41) và tỷ lệ cường độ của đỉnh 2D đối với đỉnh G còn thấp (I_{2D}/I_G ~ 1,06, 1,21 và 1,67) xác nhận graphene đã mọc mầm trên bề mặt đế Cu và phát triển lan rộng thành mảng nhưng chưa phát triển đủ lớn che phủ hoàn toàn bề mặt đế nên độ khuyết tật của màng còn cao. Và do nhiệt độ lò CVD thấp (≤ 900°C) không đủ cung cấp năng lượng phân hủy CH_4 thành các nguyên tử C lắng đọng trên bề mặt Cu hình thành graphene. Đồng thời, nhiệt độ lò CVD thấp làm xuất hiện carbon vô định hình trên bề mặt tấm Cu. Như vậy, để tổng hợp được graphene trên bề mặt tấm Cu với khí nền CH_4, H_2 và xúc tác Cu thì nhiệt độ lò CVD tăng trưởng phải lớn hơn 900°C. Kết quả khảo sát phổ Raman là phù hợp với ảnh SEM như chỉ ra trong Hình 4. Các chỉ số đánh giá chất lượng (số lớp, độ đồng nhất, độ khuyết tật hoặc tạp chất) của các mẫu graphene được tổng hợp bằng kỹ thuật LP-CVD với khí nền CH_4 tại các nhiệt độ lò CVD khác nhau như vị trí đỉnh 2D, FWHM của dải 2D, I_{2D}/I_G và I_D/I_G được thể hiện qua phổ Raman trong Bảng 1 và Hình 5.

Tiếp tục thực hiện cộng thêm cường độ như Hình 3, cường độ của phổ Raman được tăng thêm (~ 4000 counts) để phân biệt các phổ Raman của các mẫu graphene được tổng hợp như Hình 5a. Hình 5 và Bảng 1 cho thấy vị trí đỉnh 2D có sự dịch chuyển quanh vị trí 2670 cm^{-1}. Khi nhiệt độ lò CVD tổng hợp graphene tăng từ 800°C lên đến 1000°C thì tỷ số cường độ đỉnh I_D/I_G giảm và I_{2D}/I_G tăng, chứng minh khi nhiệt độ lò CVD tăng thì độ khuyết tật mạng giảm. Và graphene được tổng hợp trên tấm Cu xúc tác với khí nền CH_4 tại nhiệt độ tăng trưởng 1000°C là hoàn hảo như graphene đa phần đơn lớp che phủ toàn bộ bề mặt tấm Cu và đồng nhất. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng trưởng graphene tăng từ 1000°C đến 1030°C thì I_D/I_G tăng mạnh và I_{2D}/I_G giảm mạnh chứng minh rằng khi nhiệt độ tăng trưởng tăng cao thì mật độ khuyết tật cũng sẽ tăng, xuất hiện nhiều sai hỏng trong cấu trúc mạng tinh thể, graphene không đơn lớp mà graphene hai lớp và một vài lớp và có xuất hiện carbon vô định hình trên bề mặt graphene đơn lớp hình thành trước.

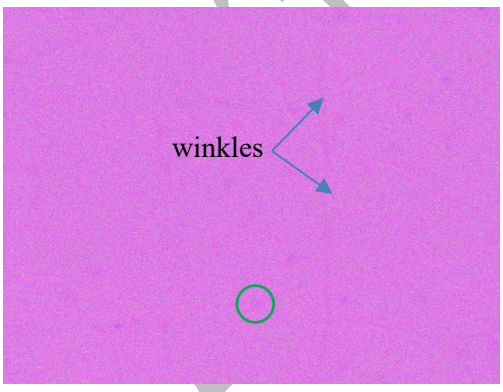


(a) (b)

Hình 5. (a) phổ Raman của các mẫu màng graphene trên đế Cu được tổng hợp tại các nhiệt độ từ 800°C đến 1030°C với thời gian tăng trưởng 120 phút (cường độ phổ Raman đã được cộng thêm để tách rời các phổ), (b) phân tích phổ Raman (I_{2D}/I_G và I_D/I_G) của các mẫu graphene theo nhiệt độ CVD

Bảng 1. Vị trí đỉnh 2D, FWHM của dải 2D, tỷ lệ I_{2D}/I_G và I_D/I_G được phân tích qua phổ tán xạ Raman của các mẫu graphene được tổng hợp tại nhiệt độ lò CVD từ 800°C đến 1030°C

Nhiệt độ (°C)	Dải 2D (cm^{-1})		I_{2D}/I_G	I_D/I_G
	Vị trí	FWHM		
800	2688	53,35	1,06	0,26
850	2686	51,52	1,21	0,49
900	2689	56,70	1,67	0,41
950	2679	58,11	2,05	0,18
1000	2676	63,43	3,10	0,15
1030	2683	65,98	1,70	0,36

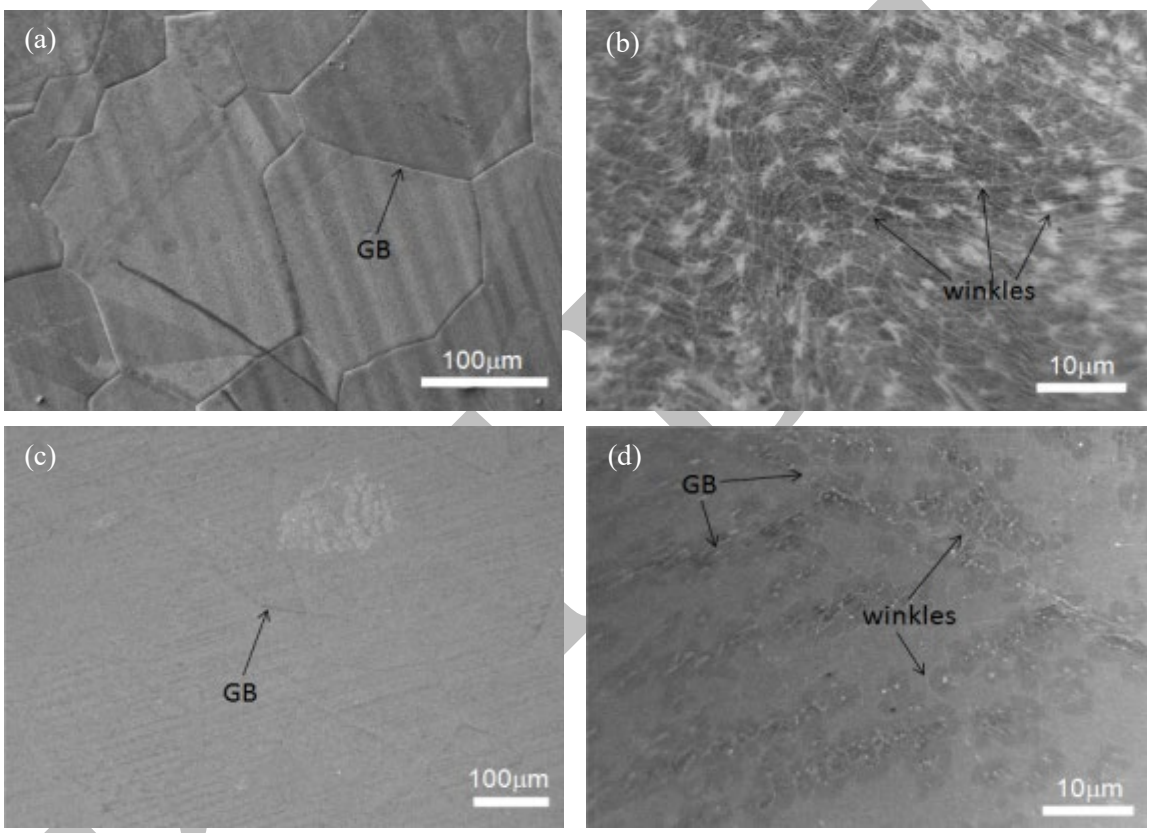


Hình 6. Ảnh OM của graphene được tách chuyển từ đế Cu sang đế Si(111)

Những kết quả phân tích phổ Raman này rất phù hợp với những kết quả đã được công bố của Regmi et al. (2012). Nhóm nghiên cứu này khảo sát nhiệt độ mọc của graphene trên đế Cu từ 600°C đến 1000°C với tiền chất hydrocarbon là khí methane. Kết quả khảo sát cho thấy với nhiệt độ CVD trong quá trình tăng trưởng dưới 850°C không có mầm graphene được tạo nên. Các mầm graphene chỉ xuất hiện trên đế khởi đầu cho quá trình mọc màng graphene, màng hình thành với nhiều sai hỏng tại nhiệt độ lò CVD 850°C. Họ cũng khẳng định rằng nhiệt độ tối ưu để có thể tổng hợp được graphenen ít lớp có độ đồng đều cao và ít sai hỏng trong cấu trúc mạng tinh thể của graphene là 1000°C. Ảnh hưởng của nhiệt độ CVD trong quá trình tăng trưởng đến số lớp nguyên tử C, chất lượng và độ tinh sạch của màng graphene cũng được khảo sát bởi những nhóm nghiên cứu khác (Dathbun & Chaisitsak, 2013; Muñoz & Gómez-Aleixandre, 2013; Ramli et al., 2015). Những nghiên cứu này đều chỉ ra rằng nhiệt độ cung cấp năng lượng phân hủy các khí hydrocarbon thành các nguyên tử C và duy trì hoạt tính của xúc tác. Nếu nhiệt độ lò CVD trong quá trình tăng trưởng thấp (≤ 850°C) thì nhiệt lượng cung cấp không đủ cho việc phân hủy khí CH_4 hoặc CH_4 phân hủy ít, do đó mầm graphene được hình thành ít với diện tích rất nhỏ hoặc hình thành carbon vô định hình trên bề mặt của đế thay cho việc hình thành các mầm graphene. Ngược lại, nếu nhiệt độ lò CVD của quá trình tăng trưởng quá cao (~ 1030°C) thì tốc độ phân hủy khí CH_4 quá nhanh và nồng độ

nguyên tử C được tạo thành quá lớn dẫn đến màng graphene mọc trên đế Cu nhiều lớp, không đồng nhất, xuất hiện sai hỏng trong cấu trúc mạng và lượng nguyên tử C dư dẫn đến hình thành carbon vô định hình trên bề mặt graphene, chất lượng của graphene bị ảnh hưởng. Mặt khác, lượng nhiệt được cung cấp đủ lớn biên của hạt Cu được mở rộng, những vị trí sắc nhọn được giảm bớt làm bề mặt trở nên phẳng hơn tạo điều kiện thuận lợi mọc mầm và phát triển graphene diện tích lớn, chất lượng hơn và đồng nhất hơn.

Như vậy, graphene được tổng hợp trên đế xúc tác Cu với khí nguồn hydrocarbon là CH_4, tỷ lệ lưu lượng khí CH_4:H_2 = 35:6 sccm, áp suất tổng ~ 1.0-1.2 Torr tại nhiệt độ tăng trưởng đủ cao (~ 1000^{o}C) hình thành graphene đơn lớp hay hai lớp diện tích lớn, độ đồng đều cao và ít bị sai hỏng trong cấu trúc mạng và nhiệt độ tăng trưởng graphene đơn lớp tối ưu là 1000^{o}C.



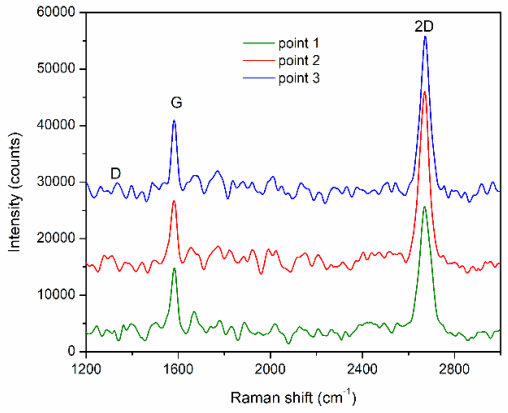
Hình 7. Ảnh SEM của màng graphene trên (a) và (b) đế Cu có ranh giới miền graphene (GB) và nếp nhăn (winkles), (c) và (d) đế Si(111)

4. THẢO LUẬN

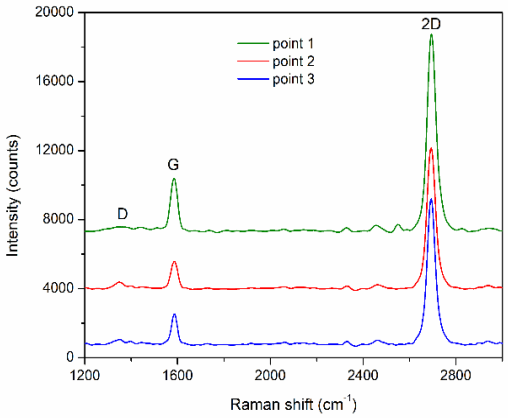
Graphene được tổng hợp trên đế Cu tại nhiệt độ tăng trưởng là 1000^{o}C, tỷ lệ lưu lượng khí CH_4:H_2 là 35:6 sccm và áp suất tổng trong buồng phản ứng được duy trì ~ 1,0-1,2 Torr trong suốt khoảng thời gian tăng trưởng 120 phút. Graphene đơn lớp được tách chuyển từ đế Cu sang đế Si(111) cho những định hướng ứng dụng trong tương lai không sử dụng lớp hỗ trợ bề mặt graphene. Cu được ăn mòn bằng dung dịch ammonium persulphate $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,1M trong khoảng 8 giờ và màng graphene được rửa sạch trong nước DI nhiều lần. Cuối cùng, màng graphene sạch nổi trên mặt nước DI được cẩn thận vớt trực tiếp lên đế Si(111). Chờ màng graphene khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng và sau đó, graphene/Si(111) được sấy ở 115^{o}C trong 30 phút tách nước. Ảnh kính hiển vi quang học OM (Hình 6), ảnh SEM (Hình 7) và phổ Raman (Hình 8 và Hình 9) của graphene đơn lớp được chuyển lên đế Si(111).

Trong phần này, phổ Raman của graphene trên bề mặt đế được khảo sát là tấm Cu và trên đề Si(111) được tách phổ để phân biệt các dải D, G và 2D tại 03 vị trí ngẫu nhiên trên graphene với số sóng Raman dịch chuyển từ 1200 đến 3000 cm^{-1} để đánh

giá chất lượng của graphene được tổng hợp trong điều kiện nhiệt độ, áp suất và thời gian của thực nghiệm này (Hình 8 và Hình 9).



Hình 8. Phổ Raman của graphene trên bề mặt đế là tấm Cu tại 03 vị trí ngẫu nhiên với số sóng Raman dịch chuyển từ 1200 đến 3000 cm^{-1}



Hình 9. Phổ Raman của graphene trên bề mặt đế là tấm Si(111) tại 03 vị trí ngẫu nhiên với số sóng Raman dịch chuyển từ 1200 đến 3000 cm^{-1}

Độ dày và tính đồng nhất của màng graphene được đánh giá thông qua độ tương phản màu dưới kính hiển vi quang học (OM). Từ nền màu hồng nhạt nhất trong Hình 6 cho thấy điển hình của graphene đơn lớp (hơn 95% là graphene đơn lớp), miền có màu hồng nhạt đậm hơn ứng với graphene hai lớp và miền tối nhất (vòng tròn xanh lá) thể hiện graphene ba lớp hay vài lớp. Những đường gân tối màu thể hiện trong Hình 6 (winkles) thể hiện các nếp nhăn (nếp gấp) hình thành trong quá trình tách chuyển hoặc những đường giới hạn của miền graphene do ranh giới của hạt Cu hình thành và phát triển trong giai đoạn ủ nhiệt tại nhiệt độ 1030°C của quy trình tổng hợp graphene trên đế là tấm Cu sử dụng kỹ thuật LP-CVD. Sự thay đổi độ dày màng graphene được thể hiện rõ hơn trong ảnh SEM và phổ Raman.

Cấu trúc mạng, độ khuyết tật và tính đồng nhất của graphene trên đế Si được khảo sát và phân tích bằng phổ Raman. Hình 8 và Hình 9 thể hiện phổ Raman của graphene trước và sau khi chuyển lên trên Si (111). Vị trí khảo sát được thực hiện ngẫu nhiên tại 03 vị trí trên bề mặt mẫu (1 cm × 1 cm). Cường độ đỉnh D trong phổ Raman thể hiện Hình 8 rất thấp chứng minh graphene được tổng hợp bằng kỹ thuật LP-CVD có chất lượng tinh thể cao và không bị mất trong quá trình ăn mòn ướt đế Cu bằng dung dịch $(NH_4)_2S_2O_8$ 0,1M để chuyển màng graphene lên trên đế Si(111) được thể hiện trong Hình 9. Tỷ lệ cường độ đỉnh I_{2D}/I_G cao trong khoảng ~ 3,0-4,0 rất giống với các giá trị được tính toán bởi Milenov et al. (2017) đối với màng graphene đơn lớp hoặc hai lớp. Đỉnh phổ dải 2D đối xứng có tâm ở ~ 2676 cm^{-1} với độ rộng giữa đỉnh hẹp (FWHM ~ 42 cm^{-1}) thể hiện cho graphene đơn lớp.

Bên cạnh đó, các thông số nhiệt độ, áp suất và thời gian tổng hợp graphene bằng công nghệ lắng đọng hơi hóa học áp suất thấp (LP-CVD) cũng được Bae et al. (2010) trước đây sử dụng cho kết quả thu graphene đơn lớp ít hơn nghiên cứu này mặt dù áp suất tổng trong buồng phản ứng LP-CVD thay đổi trong khoảng P ~ 1,0-1,6 Torr tại nhiệt độ tăng trưởng là 1000°C, với khoảng thời gian tăng trưởng là 30 phút và tỷ lệ lưu lượng khí CH_4:H_2 là 24:8 sccm. Lý do chính là thời gian lắng đọng C ít quá để tổng hợp được graphene trên tấm Cu dày 25µm. Do đó, trong nghiên cứu này, thời gian tăng trưởng được kéo dài đến 120 phút tạo điều kiện cho nhiều graphene đơn lớp hơn (Hình 2.f).

5. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, những kết quả khảo sát cho thấy độ hoàn hảo cấu trúc và độ tinh khiết của graphene đơn lớp diện tích lớn tuỳ thuộc điều kiện tăng trưởng. Thời gian và nhiệt độ tăng trưởng là hai thông số được công nhận để kiểm soát chất lượng graphene tăng trưởng trên đế là tấm Cu với khí nền là CH_4 bằng công nghệ LP-CVD. Nhiệt độ ủ (~ 1030°C) xử lý bề mặt Cu gần với nhiệt độ nóng chảy (~ 1080°C) tác động đáng kể đến độ che phủ của graphene trên bề mặt đế Cu do các hạt Cu trở nên phẳng hơn và có hướng tinh thể Cu(111) thuận lợi cho quá trình mọc và phát triển mầm graphene.

Nhiệt độ lò CVD, 1000°C là nhiệt độ tối ưu để tổng hợp graphene đơn lớp diện tích lớn có độ đồng đều cao và ít sai hỏng trong cấu trúc mạng tinh thể. Tuy nhiên, khi nhiệt độ lò CVD được điều khiển tăng cao ~ 1030°C trong giai đoạn tăng trưởng thì tốc độ phân huỷ của hydrocarbon quá nhanh dẫn đến nồng độ nguyên tử C tạo thành quá lớn dẫn đến graphene hình thành không đồng nhất, nhiều lớp và nguyên tử C dư lắng đọng trên bề mặt lớp graphene đầu tiên tạo nên carbon vô định hình ảnh hưởng đến chất lượng màng graphene được tổng hợp. Ngoài ra, khi đế Cu làm nguội đến nhiệt phòng, carbon vô định hình hình thành trên bề mặt của graphene do sự kết tủa của carbon không phải là quá trình xúc tác hay hấp phụ bề mặt của carbon như trong giai đoạn tăng trưởng graphene. Bên cạnh đó, thời gian tổng hợp được kéo dài đến 120 phút sẽ hình thành nhiều graphene đơn lớp hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

Ago, H., Ito, Y., Mizuta, N., Yoshida, K., Hu, B., & Orofeo, C. M. (2010). Epitaxial Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Layer Graphene over Cobalt Film Crystallized on Sapphire. *Acsnano*, *4*(12), 7407–7414. https://doi.org/10.1021/nn102519b

Bae, S., Kim, H., Lee, Y., Xu, X., Park, J. S., Zheng, Y., Balakrishnan, J., Lei, T., Ri Kim, H., Song, Y. Il, Kim, Y. J., Kim, K. S., Özyilmaz, B., Ahn, J. H., Hong, B. H., & Iijima, S. (2010). Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, *5*(8), 574–578. https://doi.org/10.1038/nnano.2010.132

Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, *8*(3), 902–907. https://doi.org/10.1021/nl0731872

Bhaviripudi, S., Jia, X., Dresselhaus, M. S., & Kong, J. (2010). Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area graphene using copper catalyst. *Nano Letters*, *10*(10), 4128–4133. https://doi.org/10.1021/nl102355e

Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, *146*(9–10), 351–355. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024

Coraux, J., N'Diaye, A. T., Busse, C., & Michely, T. (2008). Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, *8*(2), 565–570. https://doi.org/10.1021/nl0728874

LỜI CẢM TẠ

Nghiên cứu về graphene trong báo cáo này đa phần đã sử dụng các thiết bị thực nghiệm tại Phòng thí nghiệm Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Thành phố Hồ Chí Minh. Ảnh SEM của các mẫu graphene được chụp tại Trung tâm Nghiên cứu & Triển khai, Khu Công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh. Phổ Raman của graphene tổng hợp bằng kỹ thuật LP-CVD được đo tại các Phòng thí nghiệm của Khoa Vật lý - Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (ĐHQG-HCM) và Viện Khoa học Ứng dụng (Viện Hàn lâm Khoa học Việt Nam). Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn các Phòng thí nghiệm và các chuyên gia, nhà khoa học đã trao đổi, chia sẻ, thảo luận về kết quả và định hướng ứng dụng.

Dathbun, A., & Chaisitsak, S. (2013). Effects of three parameters on graphene synthesis by chemical vapor deposition. *8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, IEEE NEMS 2013*, *1*, 1018–1021. https://doi.org/10.1109/NEMS.2013.6559895

De Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., Sprinkle, M., Hu, Y., Ruan, M., Stroscio, J. A., First, P. N., Haddon, R., Piot, B., Faugeras, C., Potemski, M., & Moon, J. S. (2010). Epitaxial graphene electronic structure and transport. *Journal of Physics D: Applied Physics*, *43*(37). https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/37/374007

Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G. L., Ley, L., McChesney, J. L., Ohta, T., Reshanov, S. A., Röhrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A. K., Waldmann, D., Weber, H. B., & Seyller, T. (2009). Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature Materials*, *8*(3), 203–207. https://doi.org/10.1038/nmat2382

Gao, L., Ren, W., Xu, H., Jin, L., Wang, Z., Ma, T., Ma, L. P., Zhang, Z., Fu, Q., Peng, L. M., Bao, X., & Cheng, H. M. (2012). Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nature Communications*, *3*. https://doi.org/10.1038/ncomms1702

Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., McGovern, I. T., Holland, B., Byrne, M., Gun'ko, Y. K., Boland, J. J., Niraj, P., Duesberg, G., Krishnamurthy, S., Goodhue, R., Hutchison, J., Scardaci, V., Ferrari, A. C., & Coleman, J. N. (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase

BẢN NỘP

exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, *3*(9), 563–568. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215

Kaplas, T., Zolotukhin, A., & Svirko, Y. (2011). Thickness determination of graphene on metal substrate by reflection spectroscopy. *Optics Express*, *19*(18), 17226. https://doi.org/10.1364/oe.19.017226

Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S. K., Colombo, L., & Ruoff, R. S. (2009). Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, *324*(5932), 1312–1314. https://doi.org/10.1126/science.1171245

Mattevi, C., Kim, H., & Chhowalla, M. (2011). A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(10), 3324–3334. https://doi.org/10.1039/c0jm02126a

Milenov, T. I., Valcheva, E., & Popov, V. N. (2017). Raman Spectroscopic Study of As-Deposited and Exfoliated Defected Graphene Grown on (001) Si Substrates by CVD. *Journal of Spectroscopy*, *2017*. https://doi.org/10.1155/2017/3495432

Muñoz, R., & Gómez-Aleixandre, C. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, *19*(10–12), 297–322. https://doi.org/10.1002/cvde.201300051

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, *306*(5696), 666–669. https://doi.org/10.1016/j.medcli.2015.04.005

Pallecchi, E., Lafont, F., Cavaliere, V., Schopfer, F., Mailly, D., Poirier, W., & Ouerghi, A. (2014). High electron mobility in epitaxial graphene on 4H-SiC(0001) via post-growth annealing under hydrogen. *Scientific Reports*, *4*, 1–7. https://doi.org/10.1038/srep04558

Park, S., & Ruoff, R. S. (2009). Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, *4*(4), 217–224. https://doi.org/10.1038/nnano.2009.58

Pham, T. T., Huynh, T. H., Do, Q. H., & Sporken, R. (2018). Stack of Graphene/Copper Foils/Graphene by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition as a Thermal Interface Material. *Journal of Electronic Materials*, *47*(12), 7476–7483. https://doi.org/10.1007/s11664-018-6689-4

Ramli, N., Nayan, N. A., Lee, H. W., & Embong, S. S. (2015). Analysis of the effect of growth parameters on graphene synthesized by chemical vapor deposition. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, *10*(1), 50–55. https://doi.org/10.1166/jno.2015.1689

Regmi, M., Chisholm, M. F., & Eres, G. (2012). The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu. *Carbon*, *50*(1), 134–141. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.063

Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., & Kong, J. (2008). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *American Chemical Society*, 1–6. https://doi.org/10.1021/nl801827v

Sutter, P. W., Flege, J. I., & Sutter, E. A. (2008). Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature Materials*, *7*(5), 406–411. https://doi.org/10.1038/nmat2166

Yu, Q., Lian, J., Siriponglert, S., Li, H., Chen, Y. P., & Pei, S. S. (2008). Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators. *Applied Physics Letters*, *93*(11), 1–4. https://doi.org/10.1063/1.2982585

RUT BẢN