

MÀNG MỎNG GRAPHENE: SỰ HÌNH THÀNH TRỰC TIẾP TỪ VẬT LIỆU ĐẾ NỀN SIC THƯƠNG MẠI

● ĐẶNG QUỐC TUẤN - TRƯƠNG HỮU LÝ
- NGUYỄN THANH PHƯƠNG - TRẦN DUY HOÀI - NGUYỄN THỊ HỒNG THẨM
- NGUYỄN VĂN DŨNG - TRẦN THỤY TUYẾT MAI

TÓM TẮT:

Vật liệu màng mỏng graphene trên đế nền SiC đã được chế tạo khi áp dụng phương pháp nhiệt thăng hoa trên nền vật liệu SiC thương mại. Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM và phân tích thành phần nguyên tố trên bề mặt vật liệu bằng đầu dò EDX ghi nhận sự hiện diện đáng kể của vật liệu carbon khi sử dụng dòng điện cường độ 45 mA cho quá trình thăng hoa Si. Cụ thể, tỷ số mol n_C/n_{Si} là vào khoảng ~ 2.8 trên mẫu I45; giá trị này cao gấp 2.5 lần so với giá trị ~ 1.1 của tỷ số n_C/n_{Si} được ghi nhận đế nền SiC thương mại. Kết quả phân tích Raman trên mẫu I45 ghi nhận sự xuất hiện các dao động đặc trưng của G band và 2D band lần lượt tại 1583 và 2700 cm^{-1} với tỷ số cường độ I_{2D}/I_G là ~ 0.72 phản ánh có khoảng 4 lớp màng mỏng graphene đã phát triển từ vật liệu thương mại SiC.

— **Từ khóa:** graphene, SiC wafer, 4H-SiC, Graphen/4H-SiC, phương pháp nhiệt thăng hoa.

1. Tổng quan

Graphene là một dạng thù hình của carbon cấu tạo từ đơn lớp của các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 [1]. Trong đó, các nguyên tử carbon được sắp xếp liên kết chặt chẽ với nhau tạo mạng lưới tổ ong hai chiều. Do mỗi nguyên tử C có 4 e lớp ngoài cùng, nên khi liên kết với 3 nguyên tử C lân cận sẽ có dư một e tự do đóng góp cho cả mạng graphene, chính các e tự do này tạo nên các tính chất dẫn và siêu dẫn, giúp cho lớp màng mỏng graphene trở thành ứng viên sáng giá cho các ứng dụng điện tử tiên tiến. Graphene có nhiều tính

chất nổi bật như mật độ dòng điện cực cao (gấp 1 triệu lần Cu) và độ linh động điện tử nội tại lớn (gấp 100 lần so với Si), điện trở màng đơn lớp graphene thấp hơn bất kỳ vật liệu nào ở nhiệt độ phòng, bao gồm cả Ag [2]. Graphene có độ dẫn nhiệt cao hơn 5.000 W/mK ở nhiệt độ phòng, thuộc hàng cao nhất so với bất kỳ vật liệu nào được biết đến [3]. Graphene cực mỏng, hấp thụ 2.3% ánh sáng khả kiến làm cho graphene trong suốt đối với mắt người, điều này có thể được áp dụng cho nhiều ứng dụng, chẳng hạn như chất dẫn điện trong suốt [4]. Graphene được ứng dụng làm

transistor dùng trong đóng ngắt các mạch cao tần, dùng làm vật liệu cảm ứng, vật liệu nhạy quang, pin mặt trời do dung lượng lớn, vật liệu dùng trong sản xuất máy bay, đèn led chiếu sáng, mực in dẫn điện dùng thay thế gắn kết các vi mạch điện tử và cảm biến hóa học như vật liệu cảm biến khí như cảm biến ethanol, acid uric, paracetamol, cảm biến H_2O_2 sinh học, cảm biến NO_x ,...

Có nhiều phương pháp tổng hợp màng mỏng graphene như phương pháp bóc tách lớp vi cơ học, lắng đọng hơi hóa học, tách mở than ống nano, phương pháp nhiệt thăng hoa,... Trong đó, phương pháp nhiệt thăng hoa thường được tiến hành khi sử dụng chùm electron bắn phá trực tiếp lên bề mặt của đế nền SiC. Quá trình này cung cấp một nguồn năng lượng đủ lớn để giúp Si cũng như một lượng nhỏ Si_xC_x thăng hoa để lại nguyên tố carbon trên bề mặt. Việc tái tổ hợp các carbon sau quá trình Si thăng hoa sẽ tạo thành lớp màng mỏng graphene trên đế nền SiC ban đầu. Khi so sánh với các phương pháp khác (tách lớp vi cơ học, lắng đọng hơi hóa học, tách mở than ống nano,...) thì phương pháp nhiệt thăng hoa đã được báo cáo với nhiều ưu điểm như màng mỏng carbon tạo thành từ vài lớp graphene được phát triển trực tiếp trên đế nền SiC và vì vậy sản phẩm có thể được sử dụng làm vật liệu cảm biến ngay sau khi chế tạo. Các báo cáo chỉ ra rằng, lớp màng mỏng graphene tạo thành từ đế nền SiC có độ bền cơ học, bền hóa học cao; cũng như mức độ đồng đều bề mặt khá ổn định. Đối với các phương pháp khác, việc chế tạo graphene trên đế nền [5] đòi hỏi nhiều công cụ và hóa chất phức tạp khi thu gom vật liệu graphene thành phẩm. Hơn nữa bột graphene sau khi chế tạo cần phải được phân tán lên một bề mặt đế nền khác nhằm ứng dụng trong các thiết bị kỹ thuật cao như đèn led, điện cực trong suốt cho màn hình cảm ứng [5]. Đây là một trong những phân đoạn phức tạp và gây hạn chế ứng dụng màng mỏng graphene trong sản xuất công nghiệp. Một số báo cáo khác cũng cho thấy phương pháp bóc tách giúp mở ống nano tạo bề mặt graphene không ổn định, với nhiều khuyết tật. Hơn nữa, hiệu suất tổng hợp graphene từ phương pháp này không cao và chất

lượng cảm biến khí chế tạo từ graphene tổng hợp theo phương pháp mở ống nano rất hạn chế [6]. Vật liệu đế nền trong phương pháp khác như phương pháp lắng đọng hơi hóa học là các kim loại Cu, Ni,...[7], chúng có khả năng dẫn điện tốt. Trong khi đó, SiC là hợp chất ổn định hóa học duy nhất chỉ chứa Si và C và là vật liệu bán dẫn; có độ bền nhiệt, bền cơ học, bền hóa học cao; và là loại vật liệu có thể hoạt động trong môi trường khắc nghiệt [8]. SiC có nhiều ưu điểm được chọn làm vật liệu đế nền tổng hợp graphene (bằng phương pháp nhiệt thăng hoa) để ứng dụng trong lĩnh vực công nghệ bán dẫn. Vì vậy, trong bài viết này, chúng tôi sẽ chứng minh sự phát triển màng mỏng graphene từ đế nền wafer 4H-SiC thương mại thông qua việc thay đổi cường độ dòng điện áp vào trong quá trình thăng hoa. Các phân tích ảnh chụp SEM, phân tích thành phần nguyên tố và phân tích phổ Raman sẽ được sử dụng nhằm giúp đặc trưng sự phát triển của màng mỏng graphene.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất và nguyên liệu

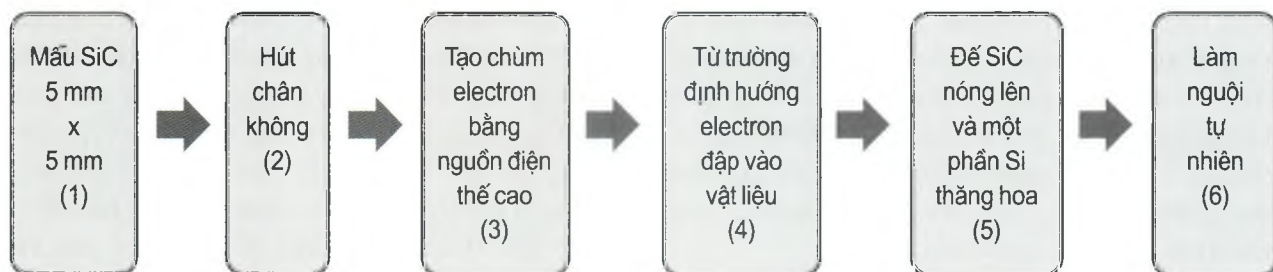
Vật liệu đế nền SiC (Wafer 4H-SiC 4 inch) đường kính 10 mm, bề dày $500 \pm 25 \mu m$ (xuất xứ từ Đài Loan); dung dịch NH_4OH 25%, dung dịch H_2O_2 30%, dung dịch HCl 37% (xuất xứ từ Đức).

2.2. Quy trình chế tạo màng mỏng graphene trên đế nền SiC bằng phương pháp nhiệt thăng hoa

Việc chế tạo lớp màng mỏng graphene từ đế nền SiC bằng phương pháp nhiệt thăng hoa sẽ được tiến hành theo quy trình như Hình 1.

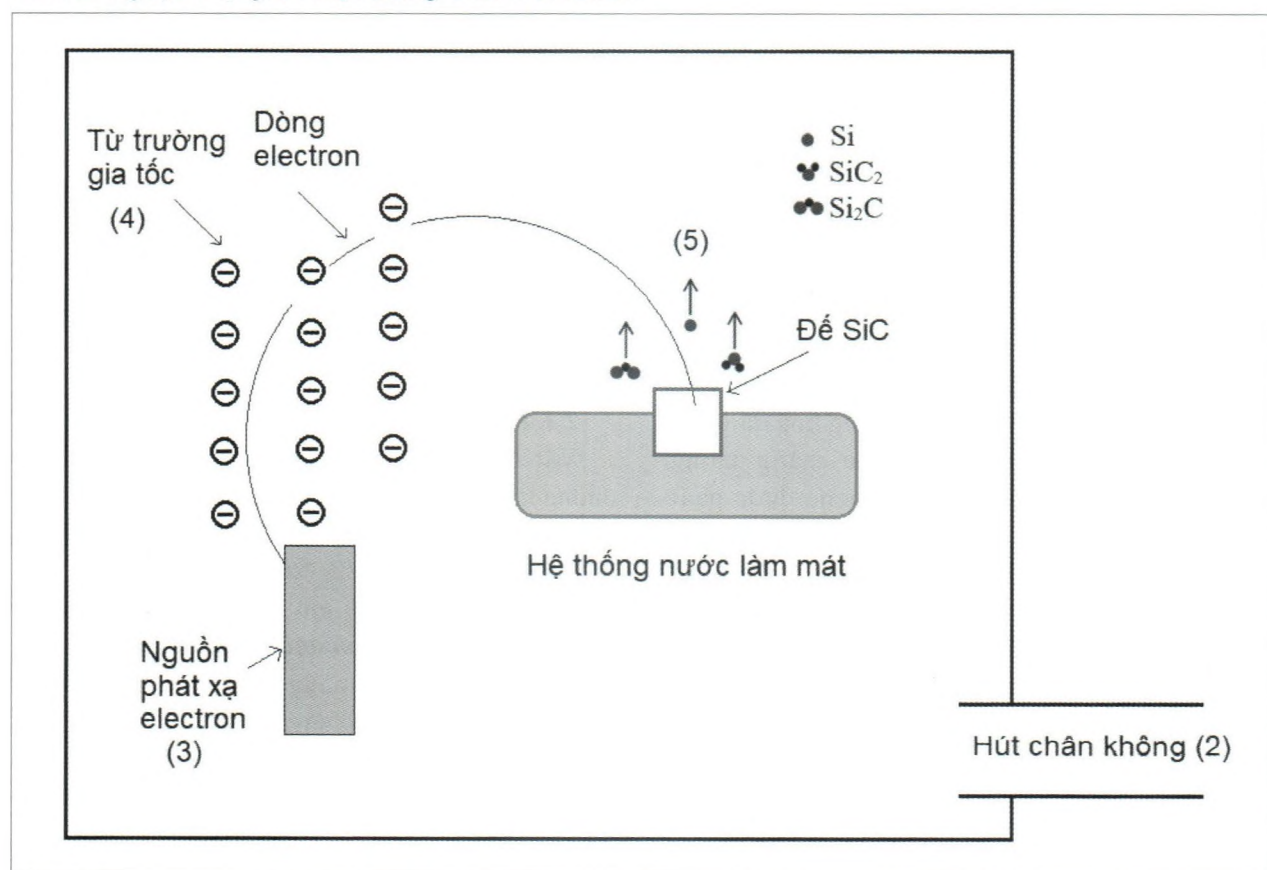
Mẫu SiC thương mại với kích thước 5 mm x 5 mm sau khi đã được xử lý bề mặt [9] sẽ được đặt vào buồng thiết bị Ebeam, hút chân không đến áp suất 10^{-6} torr. Chùm electron được tạo từ nguồn điện thế cao sẽ được định hướng đập trực tiếp vào bề mặt SiC thương mại bởi từ trường (Hình 2). Tấm nền SiC khi nhận được động năng từ chùm electron sẽ được gia nhiệt và một phần Si sẽ bị thăng hoa. Khi ngừng cung cấp chùm electron, buồng thiết bị Ebeam vẫn được duy trì hút chân không đến khi nhiệt độ trong buồng hạ xuống nhiệt độ phòng. Sau đó dòng khí N_2 99.999% sẽ được dẫn vào buồng nhằm tăng áp suất trong hệ

Hình 1: Quy trình chế tạo màng mỏng graphene trực tiếp từ đế nền SiC



Nguồn: Nhóm tác giả thực hiện

Hình 2: Nguyên lý gia nhiệt bằng chùm electron

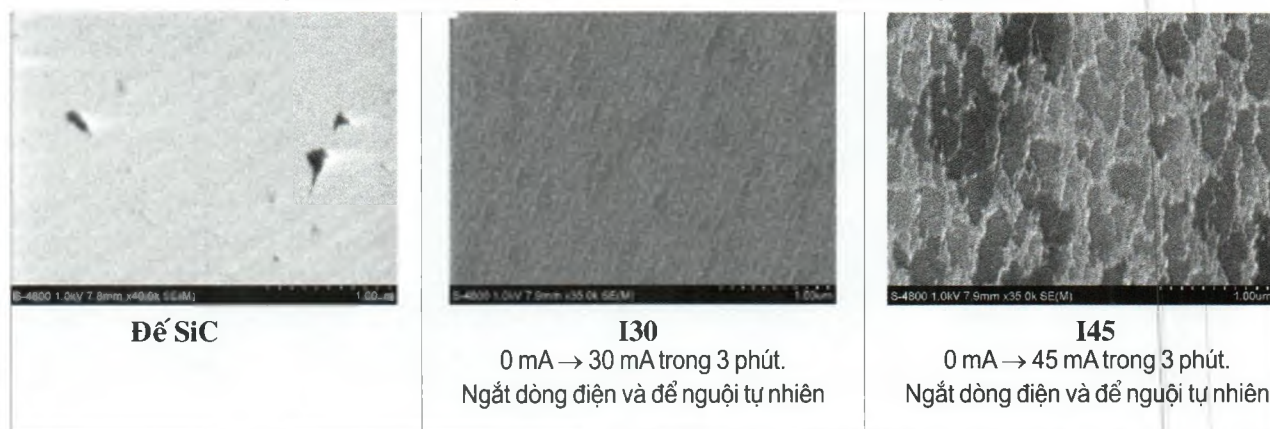


Nguồn: Nhóm tác giả thực hiện

về áp suất thường. Trong báo cáo này, nguồn điện thể cao sẽ được điều chỉnh ở 2 chế độ tương ứng khi cường độ dòng điện cấp vào dây tóc lần lượt là 30 mA và 45 mA. Vì vậy, vật liệu bao gồm màng mỏng carbon được phát triển trực tiếp từ đế nền SiC thương mại sẽ được ký hiệu lần lượt là I30 và I45 tương ứng với cường độ dòng điện áp vào là 30 và 45 mA.

Sự hình thành màng mỏng sau quá trình thăng hoa Si từ đế nền SiC thương mại sẽ được quan sát thông qua ảnh chụp AFM với thiết bị SPM 5500 và ảnh chụp SEM với thiết bị kính hiển vi điện tử quét FE-SEM S4800. Thành phần nguyên tố C, Si cũng sẽ được phân tích thông qua đầu dò SEM-EDX. Phương pháp quang phổ Raman sẽ được tiến hành trên thiết bị Raman Horiba XploRA

Bảng 1. Điều kiện thí nghiệm và ảnh SEM của các mẫu graphene



Nguồn: Nhóm tác giả thực hiện

PLUS nhằm khẳng định sự hình thành của màng mỏng graphene cũng như đánh giá số lớp graphene đã được tạo thành từ vật liệu đế nền SiC thương mại.

3. Kết quả và bàn luận

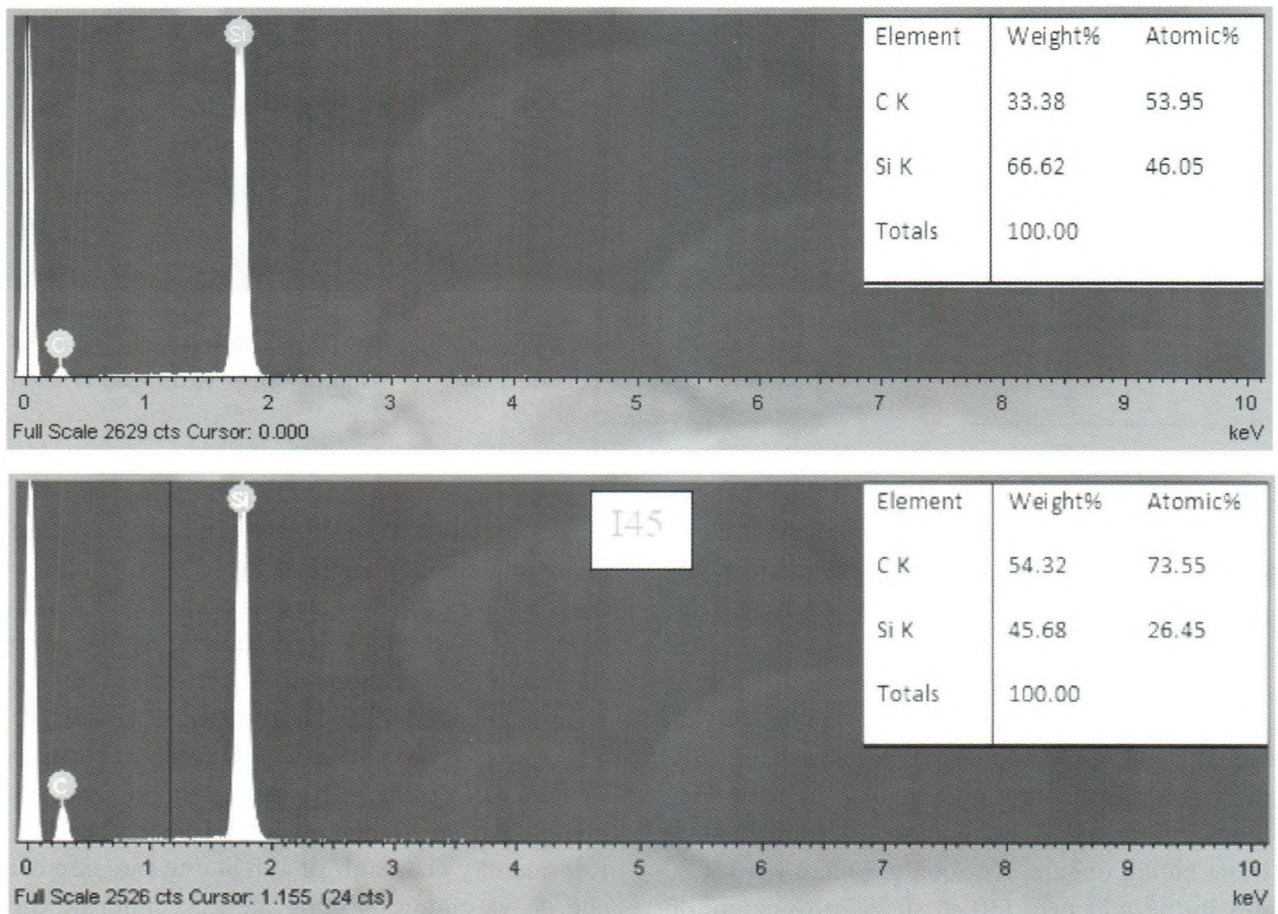
Bảng 1 trình bày điều kiện thí nghiệm và kết quả ảnh chụp SEM của bề mặt vật liệu đế nền SiC thương mại trước và sau khi thay đổi cường độ dòng điện áp vào (I, mA) nhằm tạo chùm electron trong buồng ebeam. Kết quả ghi nhận khi I = 30 mA thì bề mặt mẫu I30 có sự giảm rõ rệt về độ sáng khi so sánh với bề mặt mẫu SiC thương mại. Tuy nhiên, các vùng sáng tối trên mẫu I30 chưa được ghi nhận rõ rệt từ ảnh chụp SEM. Ảnh chụp SEM trên mẫu I45 cho thấy có các vùng sáng tối rõ rệt nằm xen lẫn vào nhau. Vùng tối màu hơn phản ánh độ sâu ở các khu vực vì mô này đáng kể hơn khi so sánh với các khu vực sáng màu hơn trên cùng bề mặt vật liệu I45. Khi so sánh với mẫu đế SiC thương mại và mẫu I30, ảnh SEM của mẫu I45 phản ánh cường độ dòng điện áp vào đã ảnh hưởng đáng kể đến quá trình thăng hoa Si thông qua độ sáng tối của bề mặt tạo thành.

Hình 3 trình bày kết quả phân tích EDX của mẫu SiC thương mại và mẫu I45 đã tổng hợp. Kết quả phân tích chỉ ghi nhận sự hiện diện của Si và C trên các mẫu đo kiểm. Tỷ lệ mol của C và Si (n_C/n_{Si}) trên đế nền SiC thương mại là ~ 1.1. Báo cáo của Bea và các cộng sự [10] đã chỉ ra rằng khi tăng nhiệt độ thăng hoa từ 850 lên 950°C, %C trên

bề mặt vật liệu tăng dần đi kèm với việc giảm tương ứng thành phần của nguyên tố Si. Tại nhiệt độ 850°C, giá trị tỉ số này vào khoảng 1.4. Tuy nhiên khi nhiệt độ thăng hoa tăng lên 950°C, toàn bộ bề mặt SiC bị che phủ bởi carbon khi %C ghi nhận từ phân tích EDX là 100%. Đối với mẫu I45, tỉ lệ n_C/n_{Si} là vào khoảng ~ 2.8 (Hình 3) cho thấy sự tăng vọt của hàm lượng carbon trên bề mặt mẫu I45 khi so với bề mặt đế nền SiC thương mại. Kết quả này phản ánh sự ảnh hưởng trực tiếp của chế độ và cường độ dòng điện gia nhiệt đế SiC đến sự tạo thành mật độ carbon trên bề mặt thông qua quá trình thăng hoa Si và các Si_xC_x .

Hình 4 mô tả kết quả phổ Raman của vật liệu đế nền SiC và mẫu tổng hợp I45. Mẫu SiC cho thấy dao động đặc trưng với cường độ lớn tại số sóng ~ 770 và ~ 970 cm^{-1} cùng với một số dao động với cường độ nhỏ tại ~ 1515 và ~ 1710 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết Si-C từ hệ vật liệu 4H-SiC [11]. Kết quả phổ Raman của mẫu I45 thể hiện 3 mũi dao động đặc trưng tại số sóng ~ 1350 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} và 2700 cm^{-1} tương ứng dao động của D band, G band và 2D band (còn gọi là G band) của vật liệu graphene [12]. Các dao động đặc trưng tại số sóng ~ 770 và ~ 970 cm^{-1} trên vật liệu thương mại SiC không được phát hiện trên mẫu I45. Điều này minh chứng bề mặt mẫu I45 đã bị thay đổi đáng kể và dấu vết của liên kết Si-C không còn được ghi nhận sau quá trình thăng hoa ở chế độ cường độ dòng điện

Hình 3: Kết quả phân tích EDX mẫu đế SiC và mẫu I45



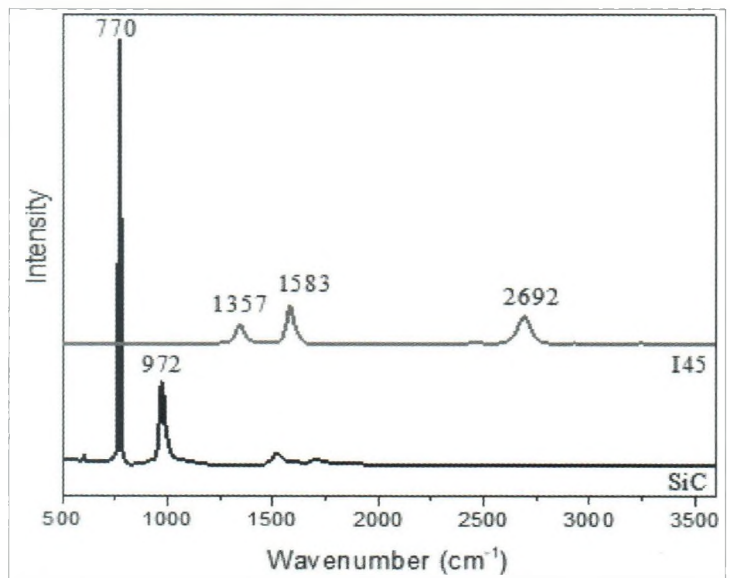
Nguồn: Nhóm tác giả thực hiện

áp vào là 45 mA. Người ta báo cáo rằng, cường độ và chiều rộng tương đối của dao động 2D liên quan đến thông tin về số lớp trong các ngăn xếp graphene. Kết quả phân tích phổ Raman trên mẫu I45 ghi nhận tỷ số cường độ 2D band và G band là 0.72 tương ứng 4 lớp graphene đã hình thành trên nền SiC thương mại [13].

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, lớp màng mỏng graphene đã được chế tạo trên đến nền SiC với kích thước 5 mm x 5 mm bằng phương pháp nhiệt thăng hoa. Hai chế độ cung cấp nhiệt với cường độ dòng điện áp vào là 30 và 45 mA đã được sử dụng. Kết quả khảo sát đặc

Hình 4: Raman Shift của đế SiC và mẫu I45



Nguồn: Nhóm tác giả thực hiện

trung vật liệu từ ảnh chụp SEM, SEM-EDX, phân tích Raman shift phản ánh mẫu I45 có sự hình thành một vài lớp màng mỏng graphene trên đế nền SiC thương mại. Tỷ số mol n_C/n_{Si} là ~ 2.8 và

tỷ số I_{2D}/I_G là 0.72 đối với mẫu I45. Vì vậy, có khoảng 4 lớp màng mỏng graphene đã được phát triển từ quá trình thăng hoa Si trên đế nền SiC thương mại ■

Lời cảm ơn:

Công trình này được tài trợ bởi quyết định phê duyệt nhiệm vụ khoa học và công nghệ số 1360/QĐ-SKHCN ngày 07 tháng 12 năm 2020; và Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu công nghệ cao, theo Hợp đồng nghiên cứu khoa học số 105/2020/HĐ-QPTKHCN ngày 10 tháng 12 năm 2020. Nhóm tác giả cũng xin cảm ơn Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh đã hỗ trợ thời gian và phương tiện vật chất cho nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. I. Shteplyuk, et al. (2016). Combining graphene with silicon carbide: Synthesis and properties-a review. *Semiconductor Science and Technology*, 31(11), 113004.
2. Electronics. Graphene-info. Retrieved from: <https://www.graphene-info.com/tags/Graphene-applications/electronics>.
3. Graphene thermal conductivity - introduction and latest news. Graphene-info. Retrieved from: <https://www.graphene-info.com/Graphene-thermal>.
4. Photonics. Graphene-info. Retrieved from: <https://www.graphene-info.com/tags/Graphene-applications/photonics>.
5. J. Kang, et al. (2012). Graphene transfer: Key for applications. *Nanoscale*, 4(18), 5527-5537.
6. S. S. Varghese, et al. (2015). Recent advances in graphene based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 218, 160-183.
7. R. Rudrapati (2020). Graphene: Fabrication methods, properties, and applications in modern industries. *Graphene Production and Application*, 9-22.
8. N. L. Kazanskiy, et al. (2021). Carbon dioxide gas sensor based on polyhexamethylene biguanide polymer deposited on silicon nano-cylinders metasurface. *Sensors*, 21(2), 378.
9. X. Liang, et al. (2011). Toward clean and crackless transfer of graphene. *ACS nano*, 5(11), 9144-9153.
10. H. T. Bae, et al. (2010). The effect of reaction temperature on the tribological behavior of the surface modified silicon carbide by the carbide derived carbon process. *Materials and Manufacturing Processes*, 25(5), 345-349.
11. H. Y. Sun, et al. (2013). Temperature dependence of Raman scattering in bulk 4H-SiC with different carrier concentration. *Optics Express*, 21(22), 26475-26482.
12. A. Ben Gouider Trabelsi, et al. (2020). Raman Spectroscopy Imaging of Exceptional Electronic Properties in Epitaxial Graphene Grown on SiC. *Nanomaterials*, 10(11), 2234.
13. V. Kumar, et al. (2021). Estimation of number of graphene layers using different methods: A focused review. *Materials*, 14(16), 4590.

Ngày nhận bài: 8/6/2022

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 8/7/2022

Ngày chấp nhận đăng bài: 18/7/2022

Thông tin tác giả:

1. KS. ĐẶNG QUỐC TUẤN^{1,2,3}
2. ThS. TRƯƠNG HỮU LÝ¹
3. CN. TRẦN DUY HOÀI¹
4. CN. TRẦN THANH PHƯƠNG¹
5. ThS. NGUYỄN THỊ HỒNG THẨM¹
6. TS. NGUYỄN VĂN DŨNG^{2,3}
7. TS. TRẦN THUY TUYẾT MAI^{2,3,*}

¹Trung tâm Nghiên cứu triển khai Khu công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh

²Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh

³Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

EPITAXIAL GRAPHENE GROWN ON SILICON CARBIDE BY USING THE SUBLIMATION PROCESS AND INVESTIGATION OF GASEOUS NO₂ SENSITIVITY

- DANG QUOC TUAN^{1, 2, 3}
- Master. TRUONG HUU LY¹
- TRAN DUY HOAI¹
- NGUYEN THANH PHUONG¹
- Master. NGUYEN THI HONG THAM¹
- PhD. NGUYEN VAN DUNG^{2,3}
- PhD. TRAN THUY TUYET MAI^{2,3}

¹Saigon Hitech Park Labs Ho Chi Minh City

²Ho Chi Minh City University of Technology

³Vietnam National University - Ho Chi Minh City

ABSTRACT:

Few-layer graphene is grown on commercial SiC by using the sublimation process under the alternation of applied electric current. Scanning electron microscope (SEM) and surface element analysis from EDX detector present the major existence of carbon under applying 45 mA of electric current for the sublimation. The molar ratio of carbon and silicon elements (n_C/n_{Si}) for the synthesized-I45 sample is about 2.8, 2.5 times higher than that of commercial SiC. Raman shift spectrum show that there are two typical bands at 1583 and 2700 cm^{-1} assigned for the G mode and 2D mode vibrations, respectively. The achieved intensity ratio of 2D and G bands is ~ 0.72 revealing about 4 graphene layers developed from the commercial SiC.

Keywords: graphene, SiC wafer, 4H-SiC, graphen/4H-SiC, sublimation process.