

Tổng hợp và đặc trưng tính chất điện, điện hóa của màng graphene pha tạp đồng clorua

Cao Thị Thanh¹, Phan Nguyễn Đức Được², Nguyễn Thị Huyền¹, Phạm Văn Trình¹, Nguyễn Duy Long³, Cao Tuấn Anh⁴, Nguyễn Xuân Nghĩa⁵, Trần Đại Lâm⁶, Phan Ngọc Minh⁷, Elena D. Obratsova⁸, Nguyễn Văn Chúc^{1,7*}

¹Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Trường Đại học Nha Trang, 2 Nguyễn Đình Chiểu, phường Vĩnh Thọ, TP Nha Trang, tỉnh Khánh Hòa, Việt Nam

³Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 144 đường Xuân Thủy, phường Dịch Vọng Hậu, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁴Trường Đại học Tân Trào, km 6, xã Trung Môn, huyện Yên Sơn, tỉnh Tuyên Quang, Việt Nam

⁵Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 10 Đào Tấn, phường Cống Vị, quận Ba Đình, Hà Nội, Việt Nam

⁶Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁷Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

⁸Viện Vật lý Đại cương A.M. Prokhorov, CHLB Nga

Ngày nhận bài 8/10/2021; ngày chuyển phản biện 13/10/2021; ngày nhận phản biện 1/11/2021; ngày chấp nhận đăng 5/11/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các màng mỏng vật liệu graphene (Gr) pha tạp đồng clorua (CuCl) đã được chế tạo trên đế đồng (Cu) bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) ở nhiệt độ 1000°C trong môi trường hỗn hợp các khí (Ar, H₂ và CH₄) kết hợp với phương pháp ủ nhiệt ở 220°C để hóa hơi bột CuCl. Hình thái học bề mặt, cấu trúc và các đặc tính điện, điện hóa của các màng Gr pha tạp CuCl (CuCl-Gr) được khảo sát thông qua các phép đo như kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), phổ tán xạ Raman, điện trở bốn mũi dò và kỹ thuật quét thế vòng. Kết quả nghiên cứu phổ Raman cho thấy có sự dịch vị trí các đỉnh phổ đặc trưng (D, G và 2D) về phía số sóng dài của màng CuCl-Gr so với Gr ban đầu. Kết quả đo điện trở bề mặt bằng phương pháp bốn mũi dò cho thấy màng CuCl-Gr có điện trở bề mặt khoảng 452 ohm/vuông ($\Omega/\square$), thấp hơn 2,02 lần so với Gr (913 $\Omega/\square$). Kết quả đo đặc trưng điện hóa (CV) trong dung dịch 3 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} trong 0,1 M PBS (dung dịch đệm photphat) cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực vàng (AuE) có phủ màng CuCl-Gr là 21,2 μ A, cao hơn gấp 1,6 lần so với điện cực AuE có phủ màng Gr. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy tiềm năng ứng dụng màng CuCl-Gr để phủ lên trên bề mặt các điện cực làm việc giúp tăng độ dẫn và độ nhạy của các cảm biến điện hóa.

Từ khóa: điện, điện hóa, graphene pha tạp CuCl.

Chỉ số phân loại: 1.3

1. Đặt vấn đề

Với diện tích bề mặt lớn (2.630 m²/g) [1], độ linh động điện tử cao (200.000 cm²/Vs) [2], độ dẫn điện lớn (2.700 S/cm) [3], độ truyền qua cao (>96%) [4], độ ổn định nhiệt cao, khả năng tương thích sinh học cao... nên vật liệu Gr đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ của nhiều nhà khoa học trên thế giới trong nhiều lĩnh vực khác nhau như cảm biến điện hóa [4-6], cảm biến khí [7], siêu tụ điện [8], pin mặt trời [9], màng mỏng dẫn điện trong suốt [10]... Tuy nhiên, vật liệu Gr thuần là loại vật liệu không có độ rộng vùng cấm, vì vậy sẽ bị hạn chế trong các lĩnh vực điện tử, quang điện tử... Để tăng khả năng ứng dụng của vật liệu Gr, đặc biệt trong lĩnh vực cảm biến điện hóa, nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới đã tìm cách pha tạp các nguyên tử như ni tơ (N), boron (B), photpho (P), lưu huỳnh (S), clo (Cl)... vào trong mạng nền Gr với mục đích là mở rộng độ rộng vùng cấm. Đối với lĩnh vực cảm biến điện hóa trên cơ sở sử dụng vật liệu Gr phủ trên bề mặt điện cực làm việc, việc pha tạp các nguyên tử như N [11], B [12], P [13], S [14], Cl [15] sẽ giúp cải thiện đáng kể khả năng ưa nước để tăng mức độ tương thích với các chất nhận biết, cải thiện

độ dẫn điện, tăng tốc độ truyền điện tử và khả năng xúc tác của vật liệu Gr. Bên cạnh việc pha tạp các nguyên tử nêu trên, gần đây một số nhóm nghiên cứu trên thế giới cũng đã tìm cách pha tạp một số vật liệu với độ dẫn cao như CuCl, CuCl₂ vào trong mạng nền vật liệu Gr nhằm ứng dụng trong thiết bị quang điện tử [16, 17] và che chắn điện từ [18]. Theo hiểu biết của chúng tôi thì cho đến nay mới chỉ có nhóm nghiên cứu của M.G. Rybin và cs (2018) [17] pha tạp thành công vật liệu CuCl trên màng Gr được phủ trên bề mặt đế thạch anh và khảo sát tính chất điện của chúng, trong khi đó chưa có bất kỳ nhóm nghiên cứu nào trên thế giới thực hiện pha tạp trực tiếp CuCl trên mạng nền Gr trên đế Cu. Ưu điểm của việc tổng hợp trực tiếp CuCl trên mạng nền Gr trên đế Cu so với thạch anh đó là bằng phương pháp ăn mòn hóa học có thể dễ dàng loại bỏ đế Cu và chuyển lớp màng Gr pha tạp CuCl lên trên bề mặt các loại đế khác nhau như silic, vi điện cực cảm biến điện hóa... để phục vụ cho mục đích nghiên cứu và thử nghiệm ứng dụng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung nghiên cứu điều kiện công nghệ CVD để tổng hợp các màng Gr với chất lượng cao (hai lớp), sau đó bằng phương pháp ủ nhiệt để pha tạp vật liệu

*Tác giả liên hệ: Email: chucnv@ims.vast.vn

Fabrication and electrical, electrochemical characteristics of copper chloride-doped graphene films

Thi Thanh Cao¹, Nguyen Duc Duoc Phan²,
Thi Huyen Nguyen¹, Van Trinh Pham¹, Duy Long Nguyen³,
Tuan Anh Cao⁴, Xuan Nghia Nguyen⁵, Dai Lam Tran⁶,
Ngoc Minh Phan⁷, Elena D. Obraztsova⁸, Van Chuc Nguyen^{1, 7*}

¹Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology (VAST),
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

²Nha Trang University, 2 Nguyen Dinh Chieu Street,
Vinh Tho Ward, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam

³University of Engineering and Technology, Vietnam National University - Hanoi,
144 Xuan Thuy Street, Dich Vong Hau Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁴Tan Trao University,
Km 6, Trung Mon Commune, Yen Son District, Tuyen Quang Province, Vietnam

⁵Institute of Physics, VAST,
10 Dao Tan Street, Cong Vi Ward, Ba Dinh District, Hanoi, Vietnam

⁶Institute of Tropical Technology, VAST,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁷Graduate University of Science and Technology, VAST,
18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam

⁸A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russia

Received 8 October 2021; revised 1 November 2021; accepted 5 November 2021

Abstract:

In this study, the thin films of graphene (Gr) doped with copper (I) chloride (CuCl) were fabricated on a copper (Cu) substrate by chemical vapour deposition method at 1000°C in a mixture of gases (Ar, H₂, and CH₄) combined with annealing method at 220°C to vapourise CuCl powder. The morphology, structure, electrical, and electrochemical characteristics of the CuCl-doped Gr films (CuCl-Gr) were investigated via field emission scanning electron microscopy (FESEM), Raman spectroscopy, four-probe method and cyclic voltammetry. The results of Raman spectroscopy showed that there is a shift of the characteristic peaks (D, G and 2D) toward higher frequencies of the CuCl-Gr film compared to the pristine Gr film. The surface resistance measurement results exhibited that the CuCl-Gr film has a surface resistance of about 452 ohm/square ($\Omega/\square$), 2.02 times lower than that of the Gr film (913 $\Omega/\square$). The electrochemical characteristic measurement results in 3 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} with 0.1 M PBS proved that the peak response current of the gold electrode (AuE) coated with CuCl-Gr film is 21.2 μ A, 1.6 times higher than that of the AuE coated with Gr. These research results showed a great potential of using CuCl-Gr film to cover the surface of working electrodes in increasing the conductivity and sensitivity of electrochemical sensors.

Keywords: CuCl-doped graphene film, electrical, electrochemical.

Classification number: 1.3

CuCl lên trên bề mặt màng Gr trên đế Cu. Bằng phương pháp ăn mòn hóa học, các màng Gr và CuCl-Gr được chuyển từ bề mặt đế Cu sang bề mặt các đế Si/SiO₂ để khảo sát tính chất điện trở bề mặt và chuyển sang các đế điện cực làm việc để khảo sát tính chất điện hóa.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

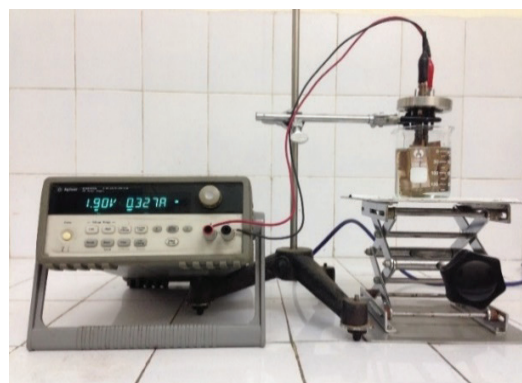
2.1. Vật liệu

Đế Cu đa tinh thể với chiều dày 25 μ m được mua từ Công ty Alfa-Aesar (Mỹ), PBS, pH 7,4 được mua từ Công ty Sigma-Aldrich (Mỹ). Điện cực in ba chân (AuE) có điện cực làm việc bằng vàng đường kính 1,6 mm (model DRP-C22AT), điện cực đối cũng là điện cực vàng, điện cực so sánh là Ag được mua từ Công ty DropSens (Tây Ban Nha).

2.2. Chuẩn bị đế Cu

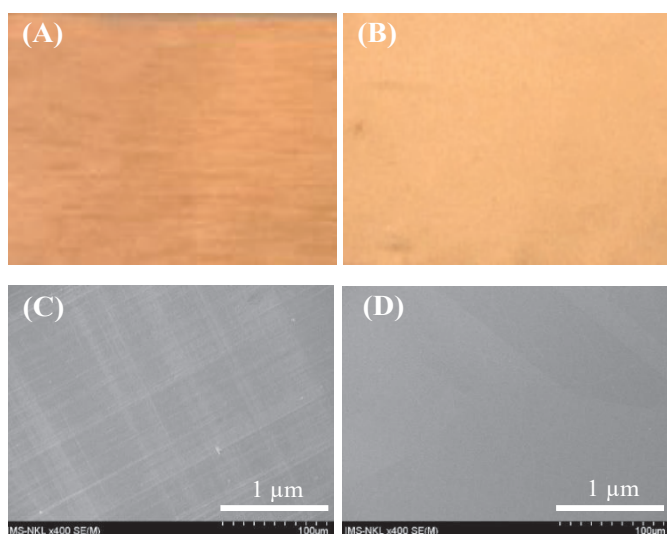
Hình thái học bề mặt của đế Cu ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng và độ đồng đều của màng Gr tạo thành. H. Wang và cs (2012) [19] đã chỉ ra rằng, các mầm Gr thường bắt đầu từ các vị trí sai hỏng và các biên hạt của Cu. Với những đế Cu có bề mặt lồi lõm thường cho màng Gr với chất lượng và độ đồng đều không cao. Ngược lại, với những đế Cu có bề mặt phẳng thường cho màng Gr với chất lượng và độ đồng đều cao [20]. Chính vì vậy, việc làm phẳng bề mặt đế Cu trước khi CVD để tổng hợp màng Gr là hết sức cần thiết.

Trước khi tổng hợp màng Gr, đế Cu được làm sạch bề mặt bằng rung siêu âm trong dung dịch acetone (20 phút) và isopropanol (20 phút) để loại bỏ các chất bẩn hữu cơ. Tiếp theo, đế Cu được làm phẳng bề mặt bằng phương pháp đánh bóng điện hóa trong dung dịch axit H₃PO₄ 85% tại điện thế 1,9 V trong thời gian 15 phút (hình 1). Sau quá trình làm phẳng bề mặt, đế Cu được rửa sạch 5 lần bằng nước khử ion và rung siêu âm trong dung dịch isopropanol 20 phút để loại bỏ axit dư. Cuối cùng, đế Cu được sấy khô bằng khí N₂ và được bảo quản trong bình hút ẩm để sử dụng tổng hợp màng Gr.



Hình 1. Ảnh chụp hệ thiết bị đánh bóng đế Cu.

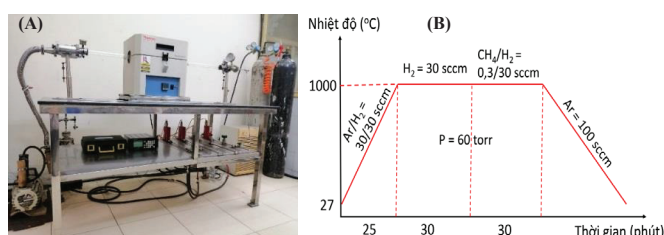
Ảnh chụp và ảnh FESEM ở hình 2 cho thấy, trên bề mặt của đế Cu sau khi đánh bóng điện hóa không còn xuất hiện những vết xước lồi lõm, mà thay vào đó là bề mặt rất phẳng.



Hình 2. Ảnh chụp và ảnh FESEM để Cu trước khi đánh bóng (A, C) và sau khi đánh bóng điện hóa (B, D).

2.3. Tổng hợp màng Gr trên đế Cu

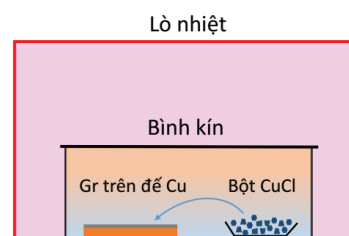
Hình 3A là ảnh chụp hệ thiết bị CVD được xây dựng và lắp đặt tại Viện Khoa học Vật liệu sử dụng để tổng hợp vật liệu màng Gr. Quá trình tổng hợp màng Gr trên đế Cu được trình bày như hình 3B. Các tấm Cu được đặt lên trên thuyền thạch anh và được đưa vào trong ống thạch anh. Trước quá trình CVD, toàn bộ đường ống dẫn khí và ống thạch anh được làm sạch bằng khí Ar với lưu lượng 500 sccm ($\text{cm}^3/\text{phút}$) trong thời gian 30 phút. Lò nhiệt được nâng từ nhiệt độ phòng (27°C) đến 1.000°C dưới áp suất 60 torr trong hỗn hợp các khí $\text{Ar}/\text{H}_2=30/30$ sccm trong thời gian 25 phút. Tiếp theo, nhiệt độ lò được duy trì ở nhiệt độ 1.000°C trong thời gian 30 phút với lượng khí $\text{H}_2=30$ sccm để khử bề mặt đồng oxít (CuO , Cu_2O) thành Cu giúp cho quá trình mọc Gr được thuận lợi. Để tổng hợp màng Gr trên đế Cu, một lượng khí CH_4 0,3 sccm được đưa vào ống phản ứng trong thời gian 30 phút. Sau quá trình CVD, ngừng thổi các khí CH_4 , H_2 và hạ nhiệt độ ống lò phản ứng xuống nhiệt độ phòng với lưu lượng khí Ar là 100 sccm.



Hình 3. Ảnh chụp hệ thiết bị CVD (A) và quy trình tổng hợp màng Gr trên đế Cu (B).

2.4. Tổng hợp màng CuCl-Gr trên đế Cu

Phương pháp pha tạp CuCl lên trên bề mặt màng Gr của đế Cu được thực hiện như pha tạp CuCl lên trên bề mặt màng Gr phủ trên đế thạch anh [17]. CuCl được pha tạp lên trên bề mặt màng Gr thông qua quá trình CVD của bột CuCl ở nhiệt độ 200°C trong thời gian 4 giờ (hình 4).



Hình 4. Hình vẽ mô tả sự lắng đọng pha hơi của CuCl lên trên bề mặt màng Gr.

2.5. Tách và chuyển màng Gr, CuCl-Gr lên trên bề mặt đế Si/ SiO_2 và để điện cực

Một trong những lợi thế của việc sử dụng kim loại Cu để tổng hợp màng Gr là màng Gr sau khi tổng hợp CVD có thể dễ dàng được bóc tách và chuyển sang các loại đế khác bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Các muối thường được sử dụng để ăn mòn Cu là FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Nghiên cứu của Y.Y. Wang và cs (2013) [21] đã chỉ ra rằng, để Cu được ăn mòn bằng dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ cho chất lượng của màng Gr là tốt nhất và có chứa ít tạp chất nhất. Do đó, để tách chuyển màng Gr và CuCl-Gr từ đế Cu sang đế Si/ SiO_2 để đo FESEM, Raman, điện trở bề mặt và sang để điện cực để đo đặc tính điện hóa, chúng tôi đã sử dụng dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ có nồng độ 0,3 M để ăn mòn đế Cu. Để đảm bảo màng Gr và CuCl-Gr không bị rách trong quá trình ăn mòn và chuyển từ đế Cu sang đế khác, các màng Gr và CuCl-Gr đã được giữ cố định bằng khung Teflon.

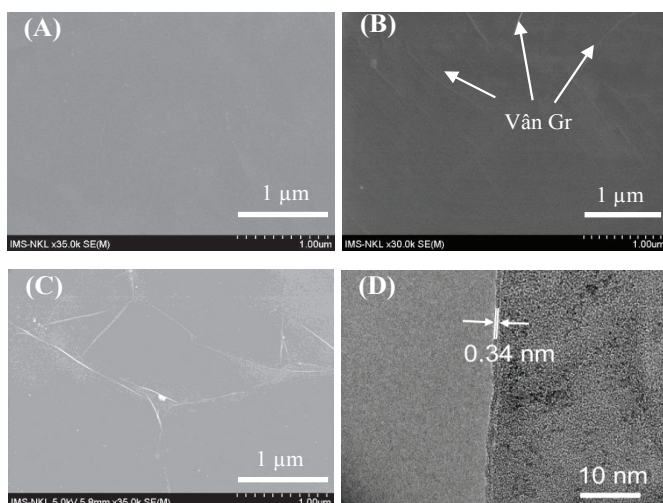
2.6. Thiết bị đo đặc tính của mẫu

Hình thái học bề mặt màng Gr và CuCl-Gr được đánh giá thông qua FESEM (Hitachi S-4800). Số lớp Gr được đo trên thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, FEI Tecnai G20). Phổ Raman của các mẫu được đo trên hệ thiết bị XploRA với nguồn laser kích thích bước sóng 532 nm. Điện trở bề mặt của các màng Gr và CuCl-Gr được đo trên hệ thiết bị đo bốn mũi dò. Toàn bộ các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ thiết bị điện hóa cầm tay Dropsens $\mu\text{stat-i400}$ (Metrohm Co., Ltd., Thụy Sĩ). Điện hóa của màng Gr và CuCl-Gr được khảo sát thông qua phép đo đáp ứng dòng CV trong 3 mM dung dịch $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ở dải đo 0,3-0,6 V với tốc độ quét 100 mV/s, bước quét 10 mV.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Hình thái học bề mặt của màng Gr và CuCl-Gr

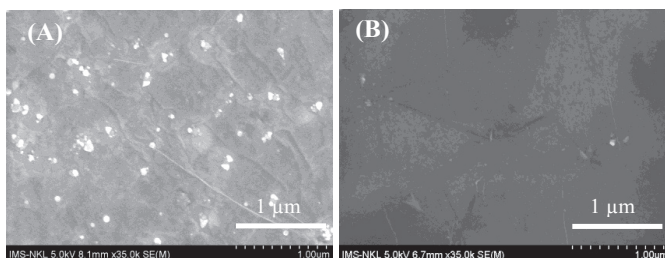
Kết quả ảnh chụp FESEM (hình 5A và 5B) cho thấy, với thời gian CVD 30 phút, bề mặt của đế Cu đã được phủ kín bởi màng Gr. Sự xuất hiện của các vân sáng trên bề mặt màng Gr (hình 5B) được cho là biên của màng Gr hình thành bởi sự khác nhau về hệ số giãn nở nhiệt của màng Gr ($\alpha_{\text{Gr}}=-6\times 10^{-6}/\text{K}$) và đế Cu ($\alpha_{\text{Cu}}=24\times 10^{-6}/\text{K}$) trong quá trình hạ nhiệt CVD [22]. Bằng cách quan sát độ đậm nhạt, mật độ và kích thước của các vân sáng trên đế Cu thông qua ảnh FESEM cũng có thể đánh giá được độ dày và đồng đều của màng Gr. Màng Gr càng dày thì vân sáng càng đậm và mật độ vân càng dày. Để có thể đo phổ Raman và điện trở bề mặt của màng Gr, mẫu Gr mọc trên bề mặt đế Cu đã được ăn mòn và chuyển sang bề mặt đế Si/ SiO_2 . Hình 5C là ảnh FESEM màng mỏng Gr được



Hình 5. Ảnh FESEM bề mặt đế Cu. (A) Trước khi CVD; **(B)** Sau khi CVD; **(C)** FESEM bề mặt màng Gr phủ trên đế Si/SiO₂; **(D)** HRTEM màng Gr.

bóc tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang đế Si/SiO₂. Sự xuất hiện nhiều vết gấp trên bề mặt màng Gr là do quá trình chuyển màng gây ra. Để quan sát được số lớp, màng Gr được tách ra khỏi đế Cu và chuyển sang lưới TEM. Hình 5D là ảnh HRTEM của màng Gr. Ảnh này cho thấy màng Gr tổng hợp được có số lớp là hai và khoảng cách giữa các lớp là 0,34 nm.

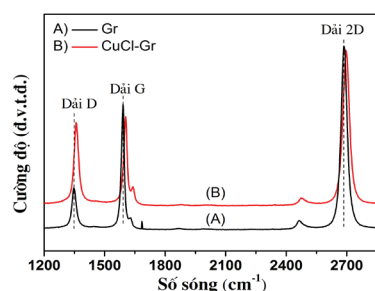
Hình 6A và 6B lần lượt là ảnh FESEM bề mặt màng CuCl-Gr trên đế Cu và sau khi ăn mòn đế Cu rồi chuyển sang đế Si/SiO₂. So sánh với ảnh FESEM bề mặt màng Gr trên đế Cu trước khi pha tạp CuCl (hình 5B) cho thấy, sau khi pha tạp CuCl, bề mặt màng Gr trên đế Cu (hình 6A) có sự gồ ghề hơn với nhiều hạt nhỏ mịn bên cạnh những hạt tinh thể CuCl lớn màu trắng với kích thước khoảng vài chục nm. Bề mặt màng CuCl-Gr sau khi ăn mòn đế Cu và chuyển sang Si/SiO₂ (hình 6B) cũng cho thấy bề mặt màng Gr không phẳng và xuất hiện nhiều hạt tinh thể CuCl rất nhỏ. Kết quả này cũng đã được M.G. Rybin và cs (2018) [17] quan sát trước đó với những mẫu CuCl-Gr phủ trên đế thạch anh.



Hình 6. Ảnh FESEM bề mặt màng CuCl-Gr trên đế Cu (A) và Si/SiO₂ (B).

3.2. Phổ Raman mẫu Gr và CuCl-Gr

Để thấy rõ hơn về sự có mặt của CuCl trên bề mặt màng Gr, các mẫu Gr và CuCl-Gr được phủ trên bề mặt đế Si/SiO₂ đã được đo Raman. Kết quả đo phổ Raman (hình 7A và 7B) cho thấy, mẫu Gr trước và sau khi pha tạp CuCl đều có sự xuất hiện của 3 đỉnh



Hình 7. Phổ Raman màng Gr (A) và CuCl-Gr trên đế Si/SiO₂ (B).

đặc trưng là D, G và 2D. Trong đó, đỉnh D thể hiện sự sai hỏng về cấu trúc và tập các bon vô định hình trong cấu trúc của graphite. Đỉnh G thể hiện độ trật tự và tinh khiết của graphite. Đỉnh 2D là đặc trưng của cấu trúc Gr. Một số nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng, tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G tương ứng với số lớp Gr [23, 24]. Nếu $I_{2D}/I_G \sim 2-3$ là màng Gr một lớp, $1 < I_{2D}/I_G < 2$ là màng Gr hai lớp và màng Gr đa lớp với $I_{2D}/I_G < 1$. Phổ Raman của màng Gr cho thấy $I_{2D}/I_G \sim 1,4$, kết quả này chứng tỏ màng Gr là hai lớp. Kết quả này cũng đã được khẳng định bằng ảnh HRTEM (hình 5D). Vị trí các đỉnh D, G và 2G trong phổ Raman của màng Gr sau khi pha tạp CuCl đều có sự dịch về phía số sóng dài khoảng 11 cm⁻¹. Kết quả sự dịch chuyển vị trí các đỉnh D, G và 2D về phía số sóng dài cũng đã được quan sát trước đó bởi M.G. Rybin và cs (2018) [17]. Như chúng ta đã biết, vật liệu Gr thuần là vật liệu không có độ rộng vùng cấm, vì vậy vị trí đỉnh G trong phổ Raman hầu như sẽ không có sự dịch chuyển khi không có sự pha tạp. Đối với các mẫu Gr sau khi pha tạp CuCl, sự dịch chuyển đỉnh G về phía số sóng dài chứng tỏ đã có sự mở rộng vùng cấm. Việc mở rộng độ rộng vùng cấm trong mạng nền Gr sẽ làm tăng độ linh động của điện tử vật liệu Gr [17]. Ngoài ra việc pha tạp CuCl đã gây ra sự sai hỏng cấu trúc màng Gr (có thể một vài vị trí của các bon đã được thay thế bởi CuCl), kết quả này được thể hiện thông qua sự tăng tỷ lệ cường độ I_D/I_G của mẫu CuCl-Gr (0,95) so với Gr (0,42) (bảng 1).

Bảng 1. So sánh vị trí các đỉnh phổ Raman (D, G, 2D) và tỷ lệ cường độ I_{2D}/I_G của các màng Gr và CuCl-Gr.

Tên mẫu	Vị trí đỉnh D (cm ⁻¹)	Vị trí đỉnh G (cm ⁻¹)	Vị trí đỉnh 2D (cm ⁻¹)	Tỷ lệ cường độ I_D/I_G
Gr	1.348	1.591	2.685	0,42
CuCl-Gr	1.359	1.603	2.696	0,95

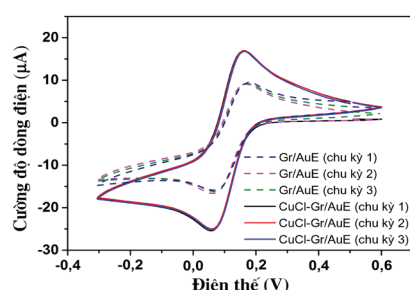
3.3. Đặc trưng tính chất điện của các màng Gr và CuCl-Gr

Độ dẫn điện của các màng Gr và CuCl-Gr được đánh giá thông qua phép đo điện trở bề mặt. Kết quả đo được xác định tại 5 điểm ngẫu nhiên trên bề mặt vật liệu, điện trở bề mặt của màng Gr thay đổi từ 826 đến 1006 Ω/□, giá trị trung bình khoảng 913 Ω/□, kết quả này phù hợp với Gr đa lớp [25]. Điện trở bề mặt của màng CuCl-Gr nằm trong khoảng 425-480 Ω/□ với giá trị trung bình là 452 Ω/□, điện trở bề mặt giảm đi khoảng 2,02 lần được giải thích là do sự tham gia dẫn điện của CuCl với vai trò như là các tâm tạp.

3.4. Đặc trưng tính chất điện hóa của màng Gr và CuCl-Gr

Để thấy rõ ảnh hưởng của việc pha tạp CuCl lên tính chất điện hóa của màng Gr, chúng tôi đã so sánh đáp ứng dòng CV với 3 chu kỳ quét của điện cực Gr/AuE và CuCl-Gr/AuE trong dung dịch

3 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0,1 M PBS với cùng tốc độ quét 100 mV/s (hình 8). Kết quả cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực Gr/AuE với 3 chu kỳ quét khác nhau (đường nét đứt) có sự thay đổi nhỏ, với giá trị trung bình là 13,3 μA . Trong khi đó, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực CuCl-Gr/AuE với 3 chu kỳ quét khác nhau (đường nét liền) thì gần như không có sự thay đổi, với giá trị trung bình là 21,2 μA . Với việc phủ vật liệu Gr và CuCl-Gr lên trên bề mặt điện cực làm việc AuE hình tròn với đường kính 1,6 mm², mật độ dòng đáp ứng của điện cực Gr/AuE và CuCl-Gr/AuE được xác định lần lượt là 665 và 1.060 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Như vậy, so với điện cực Gr/AuE, CuCl-Gr/AuE có độ ổn định hơn và đỉnh dòng đáp ứng của điện cực CuCl-Gr tăng lên khoảng 1,6 lần. Kết quả này cho thấy, vật liệu CuCl-Gr đã làm tăng tốc độ truyền điện tử giữa điện cực và dung dịch điện ly.



Hình 8. Dòng đáp ứng CV với 3 chu kỳ quét của các điện cực Gr/AuE (đường nét đứt) và CuCl-Gr/AuE (đường nét liền) trong dung dịch 3 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, 0,1 M PBS với tốc độ quét 100 mV/s.

4. Kết luận

Bằng phương pháp CVD ở nhiệt độ 1.000°C trong môi trường hỗn hợp các khí (Ar , H_2 và CH_4) đã tổng hợp thành công các màng Gr với chiều dày khoảng 2 lớp trên đế Cu. Bằng phương pháp ủ nhiệt để hóa hơi bột CuCl ở nhiệt độ 220°C trong môi trường không khí đã tổng hợp thành công màng CuCl-Gr. So sánh với màng Gr, CuCl-Gr có vị trí đỉnh G trong phổ Raman dịch về phía số sóng dài (khoảng 11 cm^{-1}), điện trở bề mặt giảm khoảng 2,02 lần và đỉnh dòng đáp ứng điện hóa cao gấp 1,6 lần. Các kết quả nghiên cứu này cho thấy tiềm năng ứng dụng màng CuCl-Gr để phủ lên trên bề mặt các điện cực làm việc giúp tăng độ dẫn, độ nhạy của các cảm biến điện hóa.

LỜI CẢM ƠN

Kết quả nghiên cứu được thực hiện dưới sự tài trợ của nhiệm vụ hợp tác quốc tế cấp Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam (mã số QTRU01.14/20-21) và đề tài VAST03.06/22-23. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, et al. (2008), "Graphene-based ultracapacitors", *Nano Lett.*, **8**, pp.3498-3502, DOI: 10.1021/nl802558y.
[2] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, et al. (2008), "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene", *Solid State Communications*, **146**, pp.351-355, DOI: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
[3] H. Murata, Y. Nakajima, N. Saitoh, et al. (2019), "High-electrical-conductivity multilayer graphene formed by layer exchange with controlled thickness and interlayer", *Scientific Reports*, **9**, DOI: 10.1038/s41598-019-40547-0.

[4] P.N.D. Duoc, N.H. Binh, T.V. Hau, et al. (2020), "A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic(V) detection", *J. Hazard. Mater.*, **400**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123185.
[5] C.T. Thanh, N.H. Binh, N.V. Tu, et al. (2018), "An interdigitated ISFET-type sensor based on LPCVD grown graphene for ultrasensitive detection of carbaryl", *Sens. Actuators B Chem.*, **260**, pp.78-85, DOI: 10.1016/j.snb.2017.12.191.
[6] C.T. Thanh, N.H. Binh, P.N.D. Duoc, et al. (2021), "Electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/double-walled carbon nanotubes/octahedral Fe_3O_4 /chitosan composite for glyphosate detection", *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **106**, pp.1017-1023, DOI: 10.1007/s00128-021-03179-7.
[7] H.S. Hong, N.H. Ha, D.D. Thinh, et al. (2021), "Enhanced sensitivity of self-powered NO_2 gas sensor to sub-ppb level using triboelectric effect based on surface-modified PDMS and 3D-graphene/CNT network", *Nano Energy*, **87**, DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.106165.
[8] S.P. Lee, G. Ali, H.H. Hegazy, et al. (2021), "Optimizing reduced graphene oxide aerogel for supercapacitor", *Energy Fuels*, **35**, pp.4559-4569, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c04126.
[9] N.N. Anh, N.V. Chuc, B.H. Thang, et al. (2020), "Solar cell based on hybrid structural SiNW/poly(3,4 ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate)/graphene", *Global Challenges*, **4**, DOI: 10.1002/gch2.202000010.
[10] Y. Ma, L. Zhi (2019), "Graphene-based transparent conductive films: Material systems, preparation and applications", *Small Methods*, **3**, DOI: 10.1002/smt.201800199.
[11] H. Teng, J. Song, G. Xu, et al. (2020), "Nitrogen-doped graphene and conducting polymer PEDOT hybrids for flexible supercapacitor and electrochemical sensor", *Electrochimica Acta*, **355**, DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136772.
[12] M.H. Ghanbari, Z. Norouzi, M.M. Ghanbari (2020), "Using a nanocomposite consist of boron-doped reduced graphene oxide and electropolymerized β -cyclodextrin for flunitrazepam electrochemical sensor", *Microchemical Journal*, **156**, DOI: 10.1016/j.microc.2020.104994.
[13] K. Chu, F. Wang, X. Zhao, et al. (2017), "Electrochemical dopamine sensor based on P-doped graphene: Highly active metal-free catalyst and metal catalyst support", *Materials Science & Engineering C*, **81**, pp.452-458, DOI: 10.1016/j.msec.2017.08.053.
[14] Y. Fu, Y. Yang, T. Tuersun, et al. (2018), "Simple preparation and highly selective detection of silver ions using an electrochemical sensor base on sulfur-doped graphene and a 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine composite modified electrode", *Analyst*, **143**, pp.2076-2082.
[15] K.P. Wang, Y.C. Zhang, X. Zhang, et al. (2019), "Green preparation of chlorine-doped graphene and its application in electrochemical sensor for chloramphenicol detection", *SN Applied Sciences*, **157**, DOI: 10.1007/s42452-019-0174-4.
[16] B. Sun, D. Zhou, C. Wang, et al. (2017), "Copper(II) chloride doped graphene oxides as efficient hole transport layer for high performance polymer solar cells", *Organic Electronics*, **44**, pp.176-182, DOI: 10.1016/j.orgel.2017.02.020.
[17] M.G. Rybin, V.R. Islamova, E.A. Obratsova (2018), "Modification of graphene electronic properties via controllable gas-phase doping with copper chloride", *Applied Physics Letters*, **112**, DOI: 10.1063/1.5006001.
[18] K. Pang, X. Liu, Y. Liu, et al. (2021), "Highly conductive graphene film with high-temperature stability for electromagnetic interference shielding", *Carbon*, **179**, pp.202-208, DOI: 10.1016/j.carbon.2021.04.027.
[19] H. Wang, G. Wang, P. Bao, et al. (2012), "Controllable synthesis of submillimeter single-crystal monolayer graphene domains on copper foils by suppressing nucleation", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, pp.3627-3630, DOI: 10.1021/ja2105976.
[20] Z. Luo, Y. Lu, D.W. Singer, et al. (2011), "Effect of substrate roughness and feedstock concentration on growth of wafer-scale graphene at atmospheric pressure", *Chem. Mater.*, **23**, pp.1441-1447, DOI: 10.1021/cm1028854.
[21] Y.Y. Wang, P.J. Burke (2013), "A large-area and contamination-free graphene transistor for liquid-gated sensing applications", *Appl. Phys. Lett.*, **103**, DOI: 10.1063/1.4816764.
[22] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla (2011), "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *J. Mater. Chem.*, **21**, pp.3324-3334.
[23] X. Dong, P. Wang, W. Fang, et al. (2011), "Growth of large-sized graphene thin-films by liquid precursor-based chemical vapor deposition under atmospheric pressure", *Carbon*, **49**, pp.3672-3678, DOI: 10.1016/j.carbon.2011.04.069.
[24] N.V. Chuc, N.H. Binh, C.T. Thanh, et al. (2016), "Electrochemical immunosensor for detection of atrazine based on polyaniline/graphene", *Journal of Materials Science & Technology*, **32**, pp.539-544, DOI: 10.1016/j.jmst.2016.04.004.
[25] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, et al. (2010), "Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.*, **22**, pp.3906-3924, DOI: 10.1002/adma.201001068.