

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**Comsol Simulation of Chemical Vapour
Deposition of Graphene on Copper**

José David Ocampo Rojas

Física

Trabajo de fin de carrera presentado como requisito para la obtención

del título de
Licenciado en Física

Quito, 15 de Diciembre de 2021

UNIVERSIDAD SAN FRANCISCO DE QUITO USFQ

Colegio de Ciencias e Ingeniería

**HOJA DE CALIFICACIÓN DE TRABAJO DE FIN DE
CARRERA**

**Comsol Simulation of Chemical Vapour Deposition of
Graphene on Copper**

José David Ocampo Rojas

Nombre del profesor, Título académico: Pedro Ducos, Ph.D.

Quito, 15 de Diciembre de 2021

© Derechos de Autor

Por medio del presente documento certifico que he leído todas las Políticas y Manuales de la Universidad San Francisco de Quito USFQ, incluyendo la Política de Propiedad Intelectual USFQ, y estoy de acuerdo con su contenido, por lo que los derechos de propiedad intelectual del presente trabajo quedan sujetos a lo dispuesto en esas Políticas.

Asimismo, autorizo a la USFQ para que realice la digitalización y publicación de este trabajo en el repositorio virtual, de conformidad a lo dispuesto en la Ley Orgánica de Educación Superior del Ecuador.

Nombres y apellidos:	José David Ocampo Rojas
Código:	00204146
Cédula de Identidad:	1105810822
Lugar y fecha:	Quito, 15 Diciembre de 2021

ACLARACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN

Nota: El presente trabajo, en su totalidad o cualquiera de sus partes, no debe ser considerado como una publicación, incluso a pesar de estar disponible sin restricciones a través de un repositorio institucional. Esta declaración se alinea con las prácticas y recomendaciones presentadas por el Committee on Publication Ethics COPE descritas por Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing, disponible en <http://bit.ly/COPETHeses>

UNPUBLISHED DOCUMENT

Note: The following capstone project is available through Universidad San Francisco de Quito USFQ institutional repository. Nonetheless, this project – in whole or in part – should not be considered a publication. This statement follows the recommendations presented by the Committee on Publication Ethics COPE described by Barbour et al. (2017) Discussion document on best practice for issues around theses publishing available on <http://bit.ly/COPETHeses>

Agradecimientos

A mi familia, por su apoyo incansable en estos difíciles años.

A mis amigos, por motivarme siempre a ser mejor

A los profesores de la carrera de Física, a quienes les debo todo lo que sé.

A Pedro Ducos, mi tutor y apoyo incondicional desde el primer minuto en este trabajo.

Resumen

Se simuló la síntesis de grafeno por deposición de vapor químico en el software COMSOL Multiphysics v5.4 en base al modelo propuesto en 2018 por Al-Hifli en la tesis “Chemical vapour deposition of graphene on copper-nickel alloy”. Los resultados permitieron obtener los campos de velocidad, presión y temperatura en todos los dominios, así como las curvas de cambio de concentración de los gases precursores, el grafeno bulk y la densidad de sitios activos; en la superficie de reacción se obtuvo una forma correcta de las curvas, pero con una diferencia de tiempo de un orden de magnitud respecto al valores experimentales. Las posibles causas de esta diferencia son el considerar al CH_4 como la única fuente de carbono, la ausencia de constantes de equilibrio dinámicas en COMSOL.

Palabras clave: *Grafeno, Descomposición química de vapor, COMSOL Multiphysics, cobre, simulación*

Abstract

We simulate the synthesis of graphene by the Chemical vapour deposition in the software COMSOL Multiphysics v5.4 based on the model proposed in 2018 by Al-Hifli in the thesis “Chemical vapor deposition of graphene on copper-nickel alloy”. The results allowed obtaining the velocity, pressure and temperature fields in all the domains, as well as the concentration change curves of the precursor gases, the graphene bulk and the density of active sites; on the reactive surface a correct shape of the curves was obtained, but with a time difference of an order of magnitude with respect to the experimental values. The possible causes of this difference are considering CH₄ as the only carbon source, the absence of dynamic equilibrium constants in COMSOL and not being able to establish a diffusivity of the carbon in the copper of less than 10⁻⁴ cm/s².

Keywords: *Graphene, Chemical Vapour deposition, COMSOL Multiphysics, copper, simulation*

Índice general

1. Introducción	15
1.1. Grafeno: estructura y propiedades	15
1.2. Deposición de vapor químico	18
1.3. Horno OTF-1500X	20
1.4. Crecimiento de grafeno por CVD	21
2. Simulación	24
2.1. COMSOL Multiphysics	24
2.2. Modelado	25
2.2.1. Geometría y Materiales	25
2.2.2. Química	26

2.2.3. Flujo laminar	28
2.2.4. Transferencia de calor en fluidos	30
2.2.5. Transporte de especies diluidas	31
2.2.6. Reacciones superficiales	33
3. Resultados	35
3.1. Campo de velocidad	35
3.2. Campo de presión	36
3.3. Campo de temperatura	37
3.4. Concentraciones de CH ₄ y H ₂	38
3.5. Concentración de grafeno	38
3.6. Conclusiones	40
Bibliografía	41

Índice de cuadros

1.1. Características del horno OTF-1500X	20
2.1. Factores pre-exponenciales y energías de activación hacia adelante y hacia atrás de las reacciones 1.4 a 1.9 en kJ/mol[1]	26

Índice de figuras

- 1.1. (a) Estructura geométrica del grafeno, formada por átomos de carbono distribuidos hexagonalmente con constante de red 0.142 nm. La celda unitaria (rombo sombreado) con tiene dos átomos geoméricamente diferenciables, A (rojo) y B(azul). Ambos forman subredes triangulares. (b) En el plano XY 3 de los 4 electrones de valencia del carbono se hibridizan para formar enlaces σ , mientras que el orbital p_z sobrante forma enlaces π . Reproducido de [12], CC BY 4.0 (<https://www.creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). 15
- 1.2. (a) Zona de Brillouin en el espacio recíproco. Tenemos 4 puntos de alta simetría: Γ , M, K, K'. (b) Bandas de conducción (arriba) y valencia (abajo) de la ecuación (1.1). En los puntos K y K' las bandas se tocan, lo que convierte al grafeno en un semimetal. Reproducido de [12], CC BY 4.0 (<https://www.creativecommons.org/licenses/by/4.0/>) 17

- 1.3. (a) Gases precursores entran al reactor. (b) Los gases se difunden a través de la capa fronteriza o (d) reaccionan para formar subproductos gaseosos. (c) Las especies difundidas entran en contacto con el sustrato y se adsorben, al igual que los subproductos gaseosos. (e) En la superficie del sustrato se producen reacciones de descomposición. (f) Las especies que no reaccionaron se desadsorben y junto con los subproductos salen del reactor 18
- 1.4. Horno OTF-1500X-UL de la empresa MTI Corporation. La zona de simulación se limita a la parte del tubo directamente en contacto con los tubos de cerámica que producen el calor. Reproducido de [6] 20
- 2.1. (a) D1: Tubo de cobre. D2: Dominio por el que fluyen los gases. Ambos tienen un mesh grueso porque en ellos solo hay transferencia de calor y flujo de gases en los que no necesitamos de excesiva precisión (b) D3: soporte de cuarzo. D4: Sustrato de cobre. D5: Espacio arriba del cobre. D4 y D5 tienen un mesh muy fino porque en estos dominios ocurren las reacciones químicas, mientras que en D5 el mesh es grueso porque solo hay transferencia de calor 25
- 2.2. El borde verde determina la frontera por la cual hay un flujo de 590 SCCM a presión y temperatura estándar. En el borde idéntico al otro lado se produce la salida del fluido, donde especificamos una presión de 10 Pa que obtenemos con una bomba. 28

- 2.3. Para emular el horno requerimos que la superficie exterior del tubo de cuarzo esté a una temperatura constante de 1273 K 30
- 2.4. En la entrada establecemos que proporción del flujo representa cada especie: 500 SSM de Ar, 80 de H₂ y 10 de CH₄. Estos valores después se deben convertir a moles/m³. Las concentraciones de especies gaseosas cambian por reacciones en el dominio o con la superficie del cobre, y el flujo deja el reactor por la frontera de Salida 31
- 2.5. En la superficie del cobre se producen las reacciones (1.4) a (1.10). La densidad inicial de sitios disponibles para reaccionar es de 10⁻¹⁰ mol/m², que se consumen a medida que se producen las reacciones . 33
- 3.1. (a) Distribución de velocidades del fluido en el reactor. La velocidad es máxima cuando se impacta con el soporte de cuarzo. (b) Magnitud de la velocidad en una línea arriba de cobre en función de la longitud axial. El máximo se presenta arriba del cobre. 35
- 3.2. (a) Campo de presiones a lo largo del reactor. La presión decrece con el incremento de la longitud axial en correspondencia con el perfil de velocidades (b) Magnitud de la presión en una línea arriba de cobre en función de la longitud axial. El decrecimiento en el centro se debe al aumento de velocidad en esta zona, y en el resto por la condición de borde en la salida, donde requerimos que la presión sea de 10 Pa 36

- 3.3. (a) Temperatura en todos los dominios a los 20 minutos. El cobre todavía no alcanza el equilibrio térmico con el sistema (b) Temperatura a los 100 minutos. La temperatura es uniforme a lo largo de todo el dominio. (c) Temperatura en una línea arriba de cobre en función de la longitud axial. A partir de los 100 minutos la temperatura es uniforme en todas las zonas. (d) Temperatura promedio del cobre. Se estabiliza en 1273 K después de 150 min. 37
- 3.4. Campo de concentración del CH_4 . En la superficie donde interactúa con el cobre la concentración es mínima porque el metano es adsorbido para producir reacciones superficiales 38
- 3.5. (a) Concentración de grafeno en función del tiempo. Inicialmente la concentración es baja porque se necesita de altas temperaturas para superar la barrera de energía de (1.8), y luego incrementa rápidamente porque el gradiente entre carbono adsorbido y grafeno es muy grande. Finalmente se estabiliza cuando quedan pocos sitios activos de reacción. (b) La densidad de sitios activos baja de golpe porque la energía de activación del metano es nula y ocupa muchos sitios. A medida que el cobre se calienta y aumenta la concentración de otras especies, las reacciones ocurren en sentido contrario y por tanto se liberan sitios, y cuando el grafeno empieza a ocupar sitios irreversiblemente la densidad decae hasta ser casi nula 39

Capítulo 1

Introducción

1.1. Grafeno: estructura y propiedades

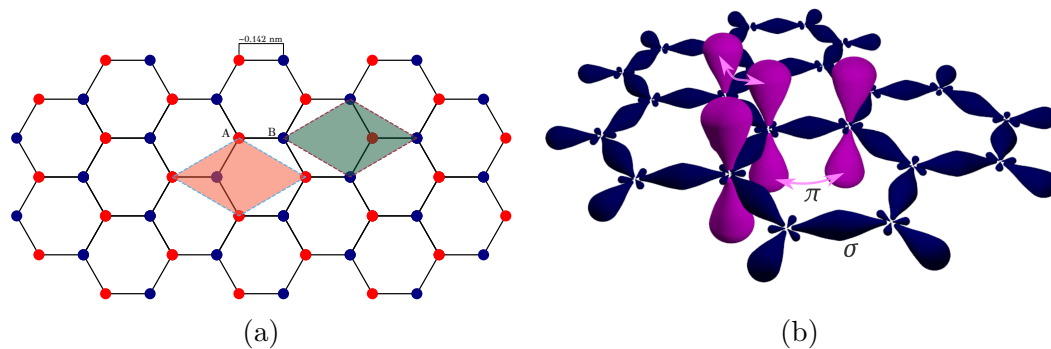


Figura 1.1: (a) Estructura geométrica del grafeno, formada por átomos de carbono distribuidos hexagonalmente con constante de red 0.142 nm. La celda unitaria (rombo sombreado) con tiene dos átomos geoméricamente diferenciables, A (rojo) y B(azul). Ambos forman subredes triangulares. (b) En el plano XY 3 de los 4 electrones de valencia del carbono se hibridizan para formar enlaces σ , mientras que el orbital p_z sobrante forma enlaces π . Reproducido de [12], CC BY 4.0 (<https://www.creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

El grafeno de una sola capa (SLG del inglés Single Layer Graphene) es un material bidimensional formado átomos de carbono dispuestos de manera hexagonal, como se indica en la figura 1.1a. Sus átomos de carbono están unidos por fuertes enlaces covalentes que son resultado de compartir un orbital s y dos orbitales p con sus vecinos, formando un enlace sp^2 con longitud de enlace de 1.42 amstrongs. El orbital sobrante p_z perpendicular al plano se hibridiza con sus vecinos para formar enlaces π (figura 1.1b). Se puede además apilar varias capas de grafeno para obtener nuevas propiedades por cada capa extra, pero por encima de 10 capas domina el comportamiento tipo grafito[13].

La celda unitaria (figura 1.1a) contiene dos átomos geoméricamente distinguibles, a los que denotamos por tipo A o B, que forman subredes triangulares. En el espacio recíproco, la primera zona de Brillouin es un hexágono con cuatro puntos de simetría: Γ , M, K y K' (figura 1.2a).

Para el SLG, la relación de dispersión dada por la ecuación (1.1) se vuelve lineal en el momento \mathbf{k} alrededor de los puntos de simetría K y K', de manera que los electrones se comportan como partículas relativistas sin masa (ecuación 1.2):

$$E_{\pm}(k) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)} \quad (1.1)$$

$$E_{\pm}(\delta k) = \pm \hbar v_F \delta k \quad (1.2)$$

donde los signos + y - denotan respectivamente las bandas de conducción y de valencia, v_F es la velocidad de Fermi, y $\delta\mathbf{k}$ se mide desde cualquiera de los puntos K o K'. Asimismo, por el contacto de las bandas de valencia y conducción en los 6 puntos de Dirac K y K', el grafeno se comporta como un semi-metal o un semiconductor de banda prohibida cero.

Los electrones responsables de las propiedades electrónicas destacables son los de los orbitales p_z , que están cerca del nivel de Fermi. Se sigue que todos los electrones electrónicamente relevantes cumplen la ecuación (1.2), y como resultado, el grafeno adquiere una propiedades como alta movilidad de cargas μ (2×10^5 cm²/V·s) y efectos Hall a temperatura ambiente.

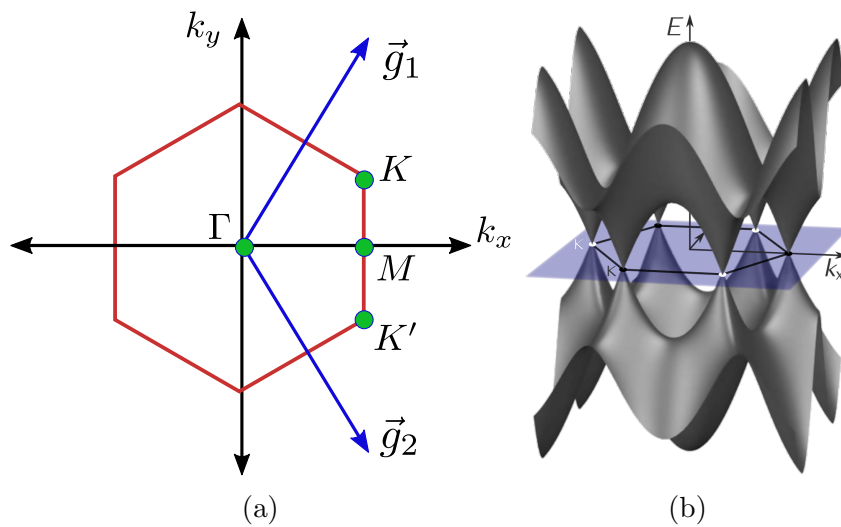


Figura 1.2: (a) Zona de Brillouin en el espacio recíproco. Tenemos 4 puntos de alta simetría: Γ , M, K, K'. (b) Bandas de conducción (arriba) y valencia (abajo) de la ecuación (1.1). En los puntos K y K' las bandas se tocan, lo que convierte al grafeno en un semimetal. Reproducido de [12], CC BY 4.0 (<https://www.creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

1.2. Deposición de vapor químico

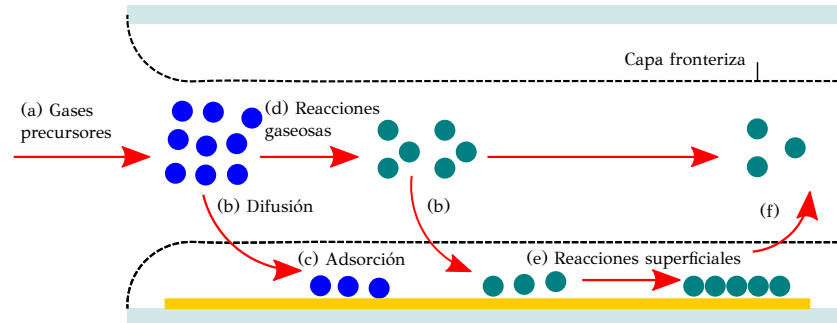


Figura 1.3: (a) Gases precursoros entran al reactor. (b) Los gases se difunden a través de la capa fronteriza o (d) reaccionan para formar subproductos gaseosos. (c) Las especies difundidas entran en contacto con el sustrato y se adsorben, al igual que los subproductos gaseosos. (e) En la superficie del sustrato se producen reacciones de descomposición. (f) Las especies que no reaccionaron se desadsorben y junto con los subproductos salen del reactor

La deposición de vapor químico (o CVD, del inglés Chemical Vapor Deposition) es el proceso por el que un sólido se deposita sobre una superficie calentada como resultado de reacciones químicas en fase de vapor compuesto por los siguientes pasos [5][8] y a un ritmo limitado por el paso más lento de esta secuencia:

1. Un flujo de gases reactantes ingresa al reactor
2. Los gases se difunden a través de la capa fronteriza (región en la que la velocidad de los gases se vuelve 0 como consecuencia del flujo laminar), o reaccionan para formar subproductos gaseosos
3. La superficie del sustrato entra en contacto con los gases
4. En esta superficie se producen reacciones heterogéneas de deposición
5. Los subproductos gaseosos y especies desadsorbidas salen del reactor.

Un proceso CVD presenta varias ventajas. No está limitado a una deposición de tipo *line-of-sight*, en donde se necesita que la superficie esté paralela a la dirección de las partículas de los gases incidentes [7]. Como resultado, el CVD permite depositar estructuras complejas con relativa facilidad. El ritmo de deposición es alto y es posible que el material depositado tenga un grosor en algunos casos de hasta varios centímetros. El equipo utilizado para el CVD normalmente no precisa de ultravacío y en general se puede adaptar a variaciones en el proceso. Sin embargo, no está exento de desventajas. Por ejemplo, muchos sustratos no son estables a las temperaturas en las que el CVD es más versátil, de 600 °C en adelante. Además, los materiales precursores deben tener altas presiones de vapor, que en ocasiones pueden ser peligrosos y hasta tóxicos, y los subproductos del CVD pueden ser tóxicos, corrosivos, y su neutralización puede ser costosa.

1.3. Horno OTF-1500X

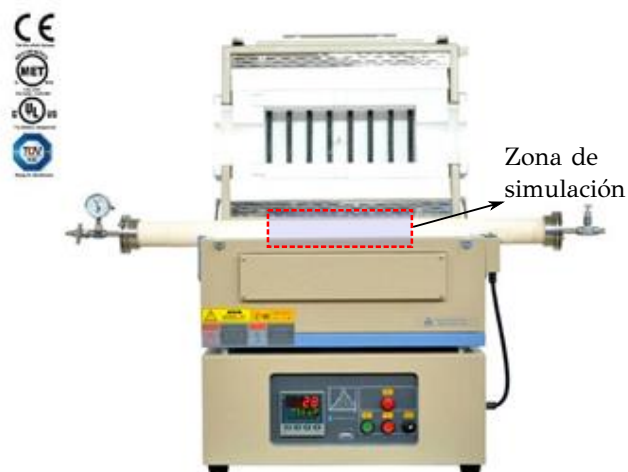


Figura 1.4: Horno OTF-1500X-UL de la empresa MTI Corporation. La zona de simulación se limita a la parte del tubo directamente en contacto con los tubos de cerámica que producen el calor. Reproducido de [6]

Para el crecimiento del grafeno usamos el horno OTF-1500X, que tiene la siguientes características:

Temperatura máxima	1500
Tasa de calentamiento	10 °C/min max
Tasa de enfriamiento	< 10 °C/min max
Longitud de la zona de calentamiento	390 mm
Zona de temperatura constante	150 mm (+/-2 °C
Nivel de vacío	10 ⁻² torr (bomba mecánica)
Dimensiones	610 L × 470 W × 755 H, mm

Cuadro 1.1: Características del horno OTF-1500X

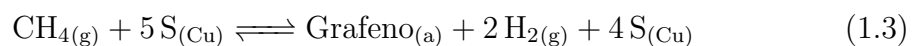
La simulación no considera el horno y el tubo completos, sino solo la parte del tubo que está directamente en contacto con el horno y donde se producen las reacciones químicas.

1.4. Crecimiento de grafeno por CVD

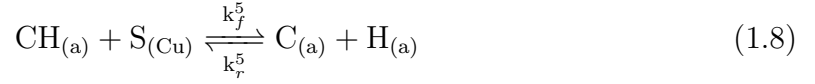
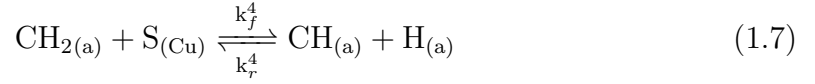
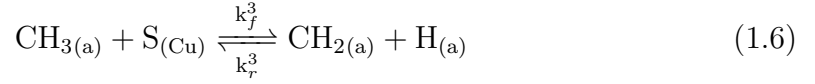
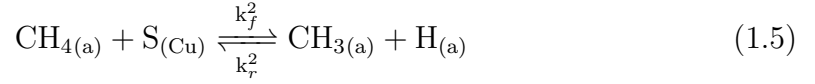
Para modelar el crecimiento de grafeno de una sola capa usamos una modificación del modelo de adsorción y cristalización en dos dimensiones propuesto por Samir [1]. Las suposiciones de este modelo son:

1. El CH_4 es la única fuente de carbono para la creación de grafeno. Ignoramos entonces el papel de otras especie gaseosas subproducto de la reacción como el C_2H_2 .
2. El carbono superficial se convierte rápidamente en grafeno bulk debido a la difusión del carbono en la superficie del cobre
3. Las reacciones (1.4) a (1.8) están en quasi-equilibrio.
4. La reacción (1.8) limita la velocidad del proceso por su alta barrera de energía.

Como primera paso, establecemos la reacción global que lleva a la formación de grafeno:



Esta reacción se puede dividir en tres etapas compuestas por 7 reacciones: **(i)** Ecuaciones (1.4 -1.8): Adsorción del CH_4 a la superficie de cobre y posterior descomposición en las especies superficiales $\text{C}_{(a)}$ y $\text{H}_{(a)}$, consumiendo en total 5 sitios de cobre por molécula de CH_4 ; **(ii)** Ecuación 1.9: desadsorción de 4 $\text{H}_{(a)}$ en 2 H_2 , liberando 4 sitios de cobre; **(iii)** Ecuación 1.10: Formación de grafeno en bulk a partir del carbón adsorbido $\text{C}_{(a)}$ irreversiblemente.



Los ritmos de las reacciones 1.4 a 1.9 están determinadas por la Ley de acción de masas:

$$r_j = k_j^f \prod_{i \in \text{react}} c_i^{-v_{ij}} - k_j^r \prod_{i \in \text{prod}} c_i^{v_{ij}} \quad (1.11)$$

Donde c_j y v_{ij} son la concentración y coeficientes estequiométricos de la especie j , y k_j^f y k_j^r son respectivamente las constantes de ritmo hacia adelante y atrás de las

reacciones. Las constantes de ritmo son descritas por la expresión de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right)$$

donde A denota el factor de frecuencia, E la energía de activación, R_g la constante de los gases y T la temperatura. Notemos que el factor exponencial de k representa la fracción de las moléculas con la suficiente energía cinética para reaccionar, mientras que A determina la frecuencia de colisión entre moléculas.

La única reacción con un ritmo diferente es la de formación del grafeno:

$$-D \left(\frac{[C_{(a)}] - [Gr_{(b)}]}{t_{\text{sustrato}}} \right) \quad (1.12)$$

con D como la difusividad del carbón en cobre y t_{sustrato} el grosor del sustrato. Es claro que este ritmo está entonces determinado exclusivamente por el gradiente de concentración entre el carbono adsorbido y el grafeno bulk en la dirección normal a la superficie del sustrato.

Sabiendo que la densidad de sitios activos inicial del cobre es $\Gamma_S = 10^{-10}$ mol/m² [4], podemos que porcentaje de la superficie es cubierto por grafeno por la expresión:

$$\theta_{Gr} = \frac{[Gr]}{\Gamma_S} \quad (1.13)$$

Capítulo 2

Simulación

2.1. COMSOL Multiphysics

Para la simulación se usó el software COMSOL Multiphysics v5.4, que resuelve distintos tipos de problemas físicos por el método de elementos finitos. Este método permite obtener una solución numérica a una ecuación en derivadas parciales dividiendo un dominio en sub-elementos y resolviendo las ecuaciones en cada sub-dominio, y luego conectando las soluciones a través de nodos. COMSOL permite además integrar varias interfaces físicas para modelar problemas complejos, como es la deposición química de vapor.

2.2. Modelado

2.2.1. Geometría y Materiales

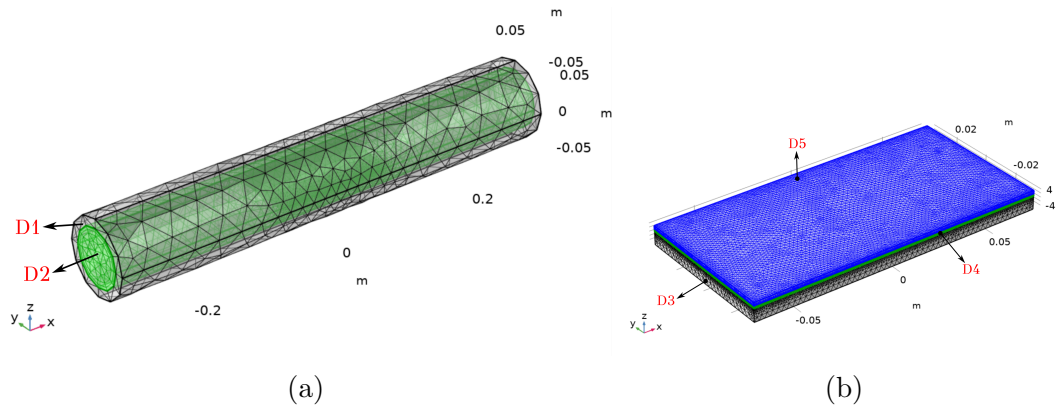


Figura 2.1: (a) D1: Tubo de cobre. D2: Dominio por el que fluyen los gases. Ambos tienen un mesh grueso porque en ellos solo hay transferencia de calor y flujo de gases en los que no necesitamos de excesiva precisión (b) D3: soporte de cuarzo. D4: Sustrato de cobre. D5: Espacio arriba del cobre. D4 y D5 tienen un mesh muy fino porque en estos dominios ocurren las reacciones químicas, mientras que en D5 el mesh es grueso porque solo hay transferencia de calor

El primer paso es definir una geometría, que en este caso representa la parte del tubo de cuarzo que está dentro del horno. En total, tenemos 5 dominios, que representan respectivamente el tubo de cuarzo (D1), el espacio vacío por donde fluyen los gases (D2), un soporte de cuarzo para el sustrato de cobre (D3), el sustrato de cobre (D4), y una zona arriba del cobre en donde ocurren las reacciones químicas (D5).

A los dominios 1 y 3 les asignamos el material de cuarzo, y al dominio 4, cobre. Ambos materiales vienen instaladas por defecto en el software. Con nuestra

geometría definida, procedemos a integrar las interfaces físicas.

Usamos un mesh grueso en los dominios 1-3 porque en estas zonas no necesitamos de excesiva precisión y uno muy fino en los dominios del cobre y en la zona superior a él porque en estas zonas es donde se produce toda la química. Dividiendo el mesh de esta manera reducimos considerablemente el tiempo computacional.

2.2.2. Química

Usamos este módulo para establecer todos los parámetros teóricos de las reacciones (1.4) - (1.10), como las tasas de reacción, los factores pre-exponenciales y las energías de activación:

Reacción	E_f	E_b	A
$\text{CH}_{4(g)} + \text{S}_{(\text{Cu})} \xrightleftharpoons[\frac{k_r^2}{k_f^2}]{} \text{CH}_{4(a)}$	0	1.9237	$1000 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{CH}_{4(a)} + \text{S}_{(\text{Cu})} \xrightleftharpoons[\frac{k_r^3}{k_f^3}]{} \text{CH}_{3(a)} + \text{H}_{(a)}$	126.4	86.841	10^{13} s^{-1}
$\text{CH}_{3(a)} + \text{S}_{(\text{Cu})} \xrightleftharpoons[\frac{k_r^4}{k_f^4}]{} \text{CH}_{2(a)} + \text{H}_{(a)}$	121.57	51.136	10^{13} s^{-1}
$\text{CH}_{2(a)} + \text{S}_{(\text{Cu})} \xrightleftharpoons[\frac{k_r^5}{k_f^5}]{} \text{CH}_{(a)} + \text{H}_{(a)}$	89.731	38.594	10^{13} s^{-1}
$\text{CH}_{(a)} + \text{S}_{(\text{Cu})} \xrightleftharpoons[\frac{k_r^6}{k_f^6}]{} \text{C}_{(a)} + \text{H}_{(a)}$	190.08	38.6	10^{13} s^{-1}
$\text{H}_{2(g)} + 2\text{S}_{(\text{Cu})} \xrightleftharpoons[\frac{k_r^1}{k_f^1}]{} 2\text{H}_{(a)}$	29	62.8	$1000 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Cuadro 2.1: Factores pre-exponenciales y energías de activación hacia adelante y hacia atrás de las reacciones 1.4 a 1.9 en kJ/mol[1]

Recordemos que para la reacción de formación del grafeno tenemos una tasa

diferente dada por 1.12.

El módulo de química permite también calcular automáticamente parámetros como la difusividad, densidad, capacidad calorífica y conductividad térmica a partir de la masa molar de cada elemento y sus respectivas propiedades termodinámicas (longitud característica de potencial y energía de potencial de Lennard Jones [11]) y de transporte (polinomios de NASA[2]), y valores globales como la temperatura. Estos parámetros luego pueden ser conectados a los demás módulos.

Aunque la suposición 3 en 1.4 establecimos que las reacciones (1.4) a (1.10) están en quasi-equilibrio, COMSOL solo admite constantes de equilibrio que sean números y no funciones, por ejemplo, de la temperatura. Por tanto, nos limitamos a escribir las reacciones de manera reversible pero sin definir una constante de equilibrio.

2.2.3. Flujo laminar

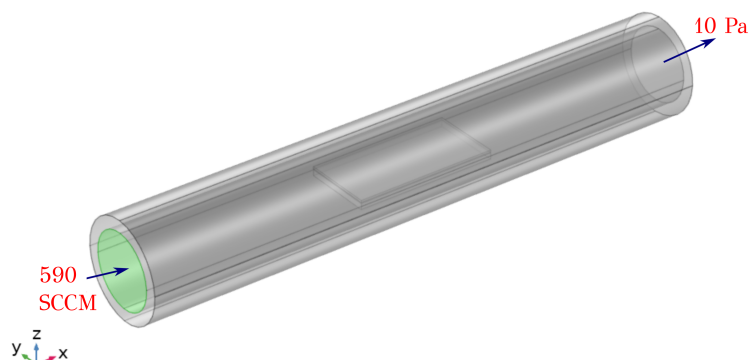


Figura 2.2: El borde verde determina la frontera por la cual hay un flujo de 590 SCCM a presión y temperatura estándar. En el borde idéntico al otro lado se produce la salida del fluido, donde especificamos una presión de 10 Pa que obtenemos con una bomba.

Resuelve las ecuaciones de Navier-Stokes y la ecuación de continuidad respectivamente para la conservación de masa y momento en los dominios D2 y D5. Esto permite calcular los campos de presión y velocidad para el flujo de un fluido de una sola fase en el régimen laminar [3]. En este régimen, el flujo se produce en capas sin turbulencias. Si se incrementa el caudal, el cambio de velocidad hace que el flujo pase de laminar a turbulento, creando perturbaciones y torbellinos [10].

El tipo de flujo se caracteriza de acuerdo al número de Reynolds N_{Re} , un parámetro adimensional que es igual al cociente entre las fuerzas inerciales y viscosas. Matemáticamente se define como:

$$N_{Re} = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (2.1)$$

donde ρ es la densidad del fluido, v su velocidad, μ su viscosidad y d el diámetro. Se asume que un número de Reynolds por debajo de 2100 determina un flujo laminar [9].

Para configurar el módulo establecemos 2 condiciones en D2: **(i)** Tomamos la densidad y viscosidad del módulo de química en el nodo **Propiedades del fluido**, y **(ii)** determinamos el campo de velocidades y la presión iniciales (en nuestro caso ambos son 0) en **Valores iniciales**. Adicionalmente, establecemos 3 condiciones de borde: **(i)** Determinamos el tipo de interacción del fluido con las caras internas del tubo de cuarzo en el nodo **Pared**. Entre sus opciones escogemos es *No slip*, donde la velocidad relativa del fluido respecto a la pared es 0; **(ii)** Escogemos los bordes de entrada y salida del fluido (figura 2.2) respectivamente en los nodos **Entrada**, con parámetros en formato *Standard Flow Rate* (590 SCCM a presión y temperatura estándar de 1 atm y 273.5 K) y **Salida**, donde especificamos únicamente una presión de 10 Pa.

2.2.4. Transferencia de calor en fluidos

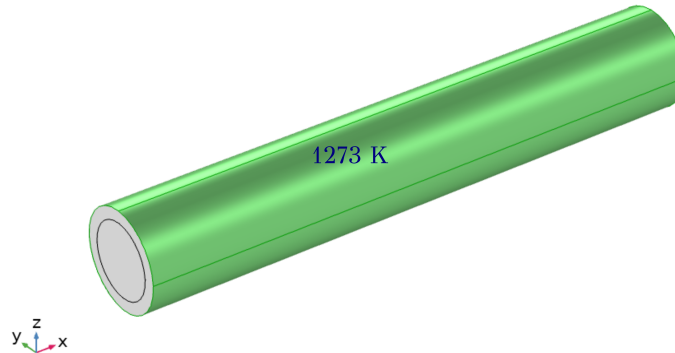


Figura 2.3: Para emular el horno requerimos que la superficie exterior del tubo de cuarzo esté a una temperatura constante de 1273 K

Modela la transferencia de calor por convección, conducción y radiación en fluidos resolviendo la ecuación de calor en todos los dominios. Para configurar el módulo establecemos 4 condiciones en los dominios: **(i)** Usamos el nodo **Fluido** para conectar el campo de velocidades y presión del fluido (D2) con el módulo de Flujo laminar y tomar la conductividad térmica, densidad y capacidad calorífica a presión constante del módulo de química; **(ii) Sólido:** Permite establecer un dominio como un material sólido y especificar su conductividad térmica, densidad y capacidad calorífica a presión constante. Usamos dos versiones de este nodo, una para el cobre (D4) y otra para el cuarzo (D1, D3), y cada uno toma sus propiedades de la librería de COMSOL; **(iii)** determinamos la temperatura inicial en todos los dominios, 273.15 K, en todos los dominios con el nodo **Valores iniciales**.

Sobre los bordes establecemos las siguientes condiciones: **(i)** Por defecto se impone la condición de **Aislamiento térmico**, que significa que no hay flujo de

calor a través de ese borde. **(ii)** Aplicamos el nodo **Temperatura** sobre la cara externa del tubo para emular la función del horno y establecer sobre ella una temperatura constante de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 2.3).

2.2.5. Transporte de especies diluidas

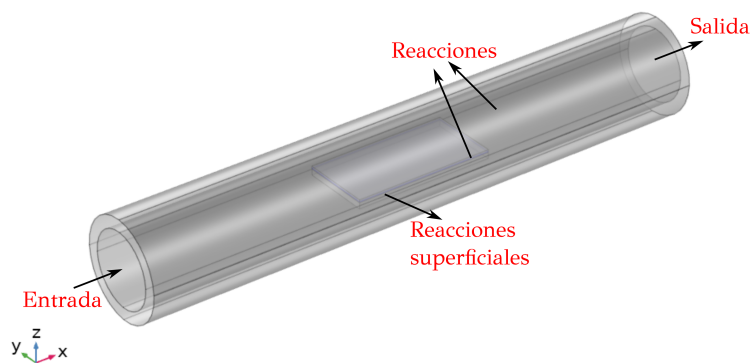


Figura 2.4: En la entrada establecemos que proporción del flujo representa cada especie: 500 SSM de Ar, 80 de H_2 y 10 de CH_4 . Estos valores después se deben convertir a moles/ m^3 . Las concentraciones de especies gaseosas cambian por reacciones en el dominio o con la superficie del cobre, y el flujo deja el reactor por la frontera de Salida

Calcula el campo de concentraciones de un soluto diluido en un solvente en D2 y D5. El transporte se puede producir por tres fuerzas impulsoras: difusión por la Ley de Fick, convección al estar conectada a un campo de flujo, y migración cuando se acopla a un campo eléctrico. En este caso tenemos CH_4 y H_2 diluidos en Ar que se transportan por difusión y convección.

En los dominios D2 y D5 establecemos 3 condiciones en los dominios: **(i)** Acoplamos

con el nodo **Propiedades de transporte** la temperatura y velocidad respectivamente con los módulos de Transferencia de calor en fluidos y Flujo laminar, y el coeficiente de difusión de cada especie al módulo de química; **(ii)** Calculamos los cambios en las concentraciones por consumo o producción de CH_4 y H_2 mediante reacciones químicas con **Reacciones**, cuya tasa se conecta con el módulo de química; **(iii)** Determinamos las concentraciones iniciales de cada especie en el fluido con **Valores iniciales**. En nuestro caso son 10 SCCM para el CH_4 y para el H_2 .

Sobre los bordes tenemos: **(i)** Por defecto se aplica **No flujo** en bordes exteriores, que determina las frontera donde no hay flujo de masa; **(ii)** Sobre la superficie del cobre aplicamos el nodo **Reacciones superficiales** para determinar que ahí se producirán reacciones químicas cuando el CH_4 y el H_2 interactúen con ella. Las tasas de las reacciones superficiales se conectan con el módulo de química; **(iii)** Especificamos las concentraciones en la frontera de entrada (mismas cantidades que en el nodo **Valores iniciales**) y el borde sobre el que las especies son transportadas fuera de un dominio con los nodos **Entrada** y **Salida**.

2.2.6. Reacciones superficiales

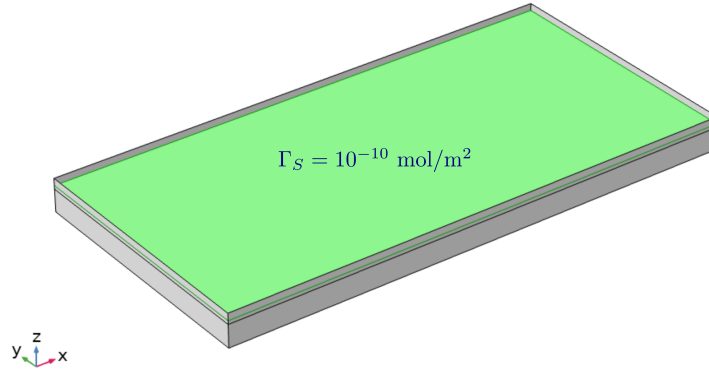


Figura 2.5: En la superficie del cobre se producen las reacciones (1.4) a (1.10). La densidad inicial de sitios disponibles para reaccionar es de 10^{-10} mol/m^2 , que se consumen a medida que se producen las reacciones

Modela las reacciones químicas de las especies superficiales definidas en las ecuaciones (1.4) a (1.10) sobre la superficie del cobre. Tenemos entonces 7 variables para las concentraciones de especies superficiales, $\text{CH}_{4(a)}$, $\text{CH}_{3(a)}$, $\text{CH}_{2(a)}$, $\text{CH}_{(a)}$, $\text{C}_{(a)}$, $\text{H}_{(a)}$ y $\text{S}_{(a)}$, y una para la especie bulk del grafeno, $\text{C}_{(b)}$. Las especies superficiales se pueden transportar por difusión en la dirección tangencial a la superficie, mientras que las especies bulk permanecen inmóviles.

Este módulo solo necesita de condiciones de borde en la superficie del cobre: **(i)** Definimos la densidad de sitios, el número de ocupación por sitio y los coeficientes de difusión de las especies sobre la superficie del cobre con el nodo **Propiedades de la superficie**. La densidad de sitios es una variable, la ocupación de sitios es $1/6$ para todas las especies superficiales, y la difusividad de todas las especies es 0; **(ii)** Calculamos los cambios en las concentraciones por consumo o producción de

las especies superficiales o bulk mediante reacciones químicas con **Reacciones**. La tasa a la que ocurren estas reacciones se conectan con el módulo de química; **(iii)** Determinamos las concentraciones iniciales de las especies superficiales y bulk con **Valores iniciales**. En nuestro caso solo establecemos una concentración inicial de sitios igual a 10^{-10} mol/m², y el resto de concentraciones son 0.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Campo de velocidad

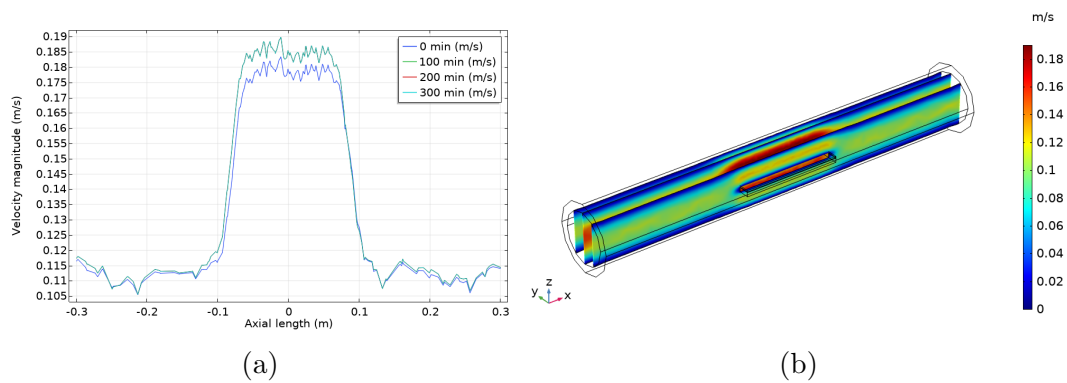


Figura 3.1: (a) Distribución de velocidades del fluido en el reactor. La velocidad es máxima cuando se impacta con el soporte de cuarzo. (b) Magnitud de la velocidad en una línea arriba de cobre en función de la longitud axial. El máximo se presenta arriba del cobre.

El campo de velocidades permanece esencialmente igual durante toda la simulación: mayor rapidez en el centro del tubo y con un cambio al chocar contra el soporte de cuarzo.

3.2. Campo de presión

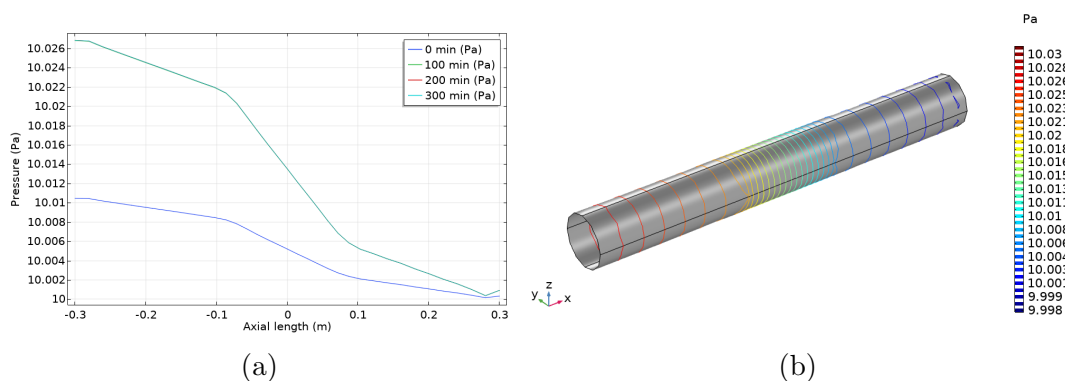


Figura 3.2: (a) Campo de presiones a lo largo del reactor. La presión decrece con el incremento de la longitud axial en correspondencia con el perfil de velocidades (b) Magnitud de la presión en una línea arriba de cobre en función de la longitud axial. El decrecimiento en el centro se debe al aumento de velocidad en esta zona, y en el resto por la condición de borde en la salida, donde requerimos que la presión sea de 10 Pa

El campo de presiones está estrechamente relacionado al de velocidades: mayor presión al ingresar al tubo porque la velocidad cerca de las paredes es pequeña, menor presión en el centro donde la velocidad es mayor, y un decrecimiento de la presión hasta 10 Pa por la condición en el borde de salida.

3.3. Campo de temperatura

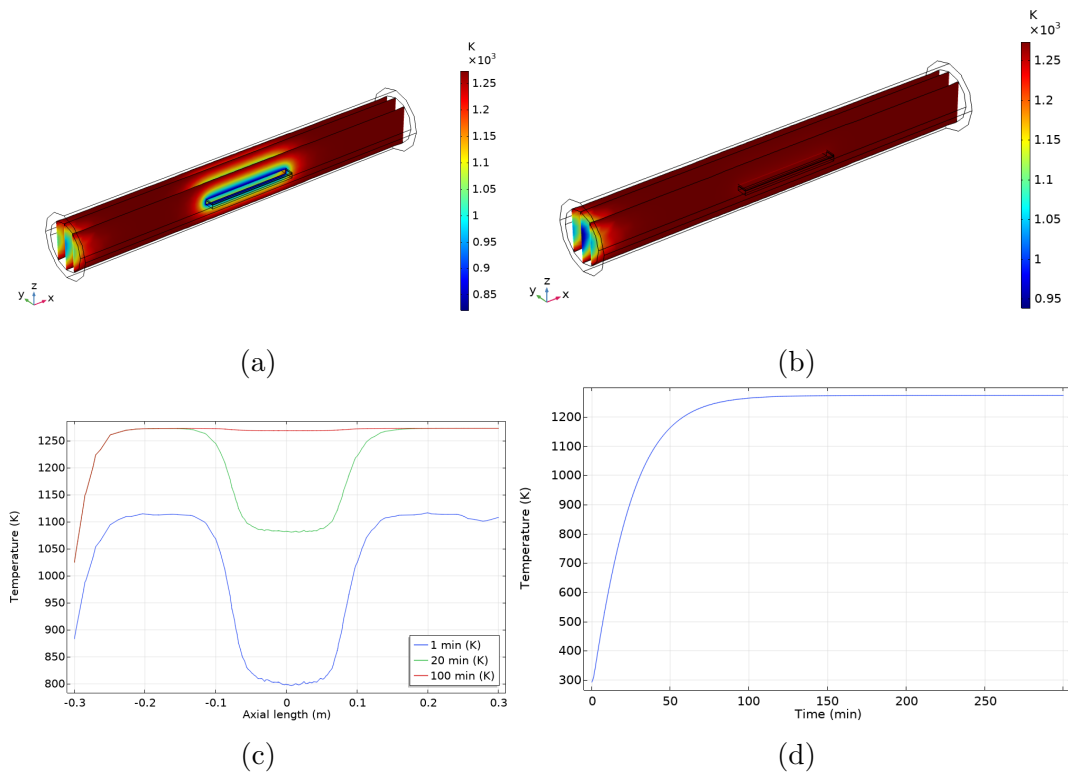


Figura 3.3: (a) Temperatura en todos los dominios a los 20 minutos. El cobre todavía no alcanza el equilibrio térmico con el sistema (b) Temperatura a los 100 minutos. La temperatura es uniforme a lo largo de todo el dominio. (c) Temperatura en una línea arriba de cobre en función de la longitud axial. A partir de los 100 minutos la temperatura es uniforme en todas las zonas. (d) Temperatura promedio del cobre. Se estabiliza en 1273 K después de 150 min.

Inicialmente el gradiente de temperatura hace que se produzcan cambios rápidos en el sistema, pero pasado un tiempo se estabiliza y todo el sistema está a aproximadamente la misma temperatura, como se ve en la figura:

3.4. Concentraciones de CH₄ y H₂

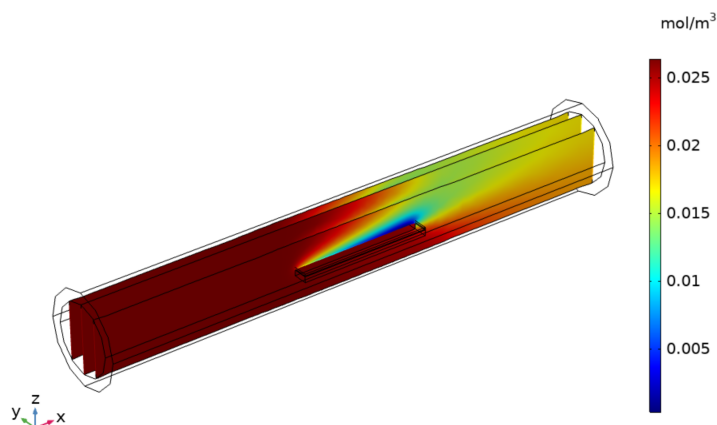


Figura 3.4: Campo de concentración del CH₄. En la superficie donde interactúa con el cobre la concentración es mínima porque el metano es adsorbido para producir reacciones superficiales

Las concentraciones de los dos precursores gaseosos cambian al entrar en contacto con el cobre, donde se producen las reacciones (1.4)- (1.10) y por tanto la concentración es mínima.

3.5. Concentración de grafeno

La curva de concentración de grafeno es muy baja al principio, luego incrementa de manera exponencial y disminuye hasta estabilizarse. El tiempo que toma alcanzar el máximo cubrimiento es 300 de minutos.

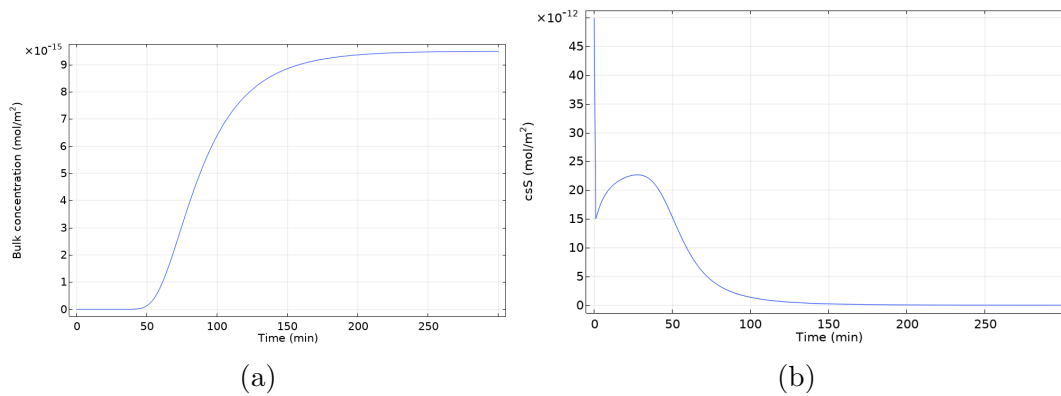


Figura 3.5: (a) Concentración de grafeno en función del tiempo. Inicialmente la concentración es baja porque se necesita de altas temperaturas para superar la barrera de energía de (1.8), y luego incrementa rápidamente porque el gradiente entre carbono adsorbido y grafeno es muy grande. Finalmente se estabiliza cuando quedan pocos sitios activos de reacción. (b) La densidad de sitios activos baja de golpe porque la energía de activación del metano es nula y ocupa muchos sitios. A medida que el cobre se calienta y aumenta la concentración de otras especies, las reacciones ocurren en sentido contrario y por tanto se liberan sitios, y cuando el grafeno empieza a ocupar sitios irreversiblemente la densidad decae hasta ser casi nula

Esto tiene sentido si consideramos que la reacción (1.8) tiene una gran barrera de energía que no puede ser superada hasta alcanzar temperatura muy altas. La figura 3.3d indica que efectivamente a partir de los 50 minutos la temperatura casi alcanza su máximo y se pueden empezar a producir las reacciones. Después la concentración aumenta rápidamente porque el gradiente entre las concentraciones de grafeno y carbono adsorbido es grande, y finalmente se estabiliza cuando quedan pocos sitios de reacción disponibles.

A pesar de que el modelo predice correctamente la forma de la curva de crecimiento del grafeno, el tiempo requerido para hacerlo difiere de los valores experimentales (aproximadamente 30 minutos)[4] en un orden de magnitud. Es posible

entonces que la suposición 1 en 1.4 no sea correcta y es necesario considerar las demás fuentes de carbono gaseosas.

Asimismo, que COMSOL no permita establecer constantes de equilibrio dinámicas en función de la temperatura cambia el mecanismo de reacción en las ecuaciones (1.4 a 1.8) ya que las tasas de reacción son independientes las unas de las otras. Una posible solución es considerar que a partir de cierto tiempo la temperatura es aproximadamente constante en el cobre, y así obtener una constante de equilibrio que sea solo un número.

Finalmente, el modelo no funciona si el valor de la difusividad del carbono en cobre es muy pequeña. Su valor real es de aproximadamente 10^{-8} cm/s², pero la simulación colapsa por debajo de 10^{-4} cm/s².

3.6. Conclusiones

El grafeno es un material bidimensional de gran interés para la física por sus destacables propiedades, como alta movilidad de cargas y efectos Hall a temperatura ambiente. Entre los muchos métodos para la síntesis de grafeno, la Deposición química de vapor destaca porque permite crear estructuras complicadas a un ritmo de deposición relativamente alto y en condiciones menos restrictivas que otros procesos.

En este trabajo se simuló el proceso de síntesis de grafeno por Descomposición química de vapor en base al modelo de [1]. Para esto se utilizó el software COMSOL

MULTIphysics v5.4, que mediante el método de elementos finitos permite resolver y acoplar las soluciones de varios problemas físicos. En este caso se utilizó las interfaces necesarias para el CVD: flujo laminar, transporte de calor en fluidos, transporte de especies diluidas, química y reacciones superficiales.

Como resultado se obtuvo los campos de velocidad, presión y temperatura en todos los dominios, que cambian levemente durante la simulación. Además, se obtuvo los cambios de concentración en los gases precursores CH_4 y H_2 al interactuar con la superficie del cobre, donde se producen las reacciones de adsorción y deposición.

Finalmente, se obtuvo las curvas de cambio de concentración del grafeno bulk y de la densidad de sitios. Aunque la forma de las curvas se corresponde con las expectativas teóricas, el tiempo de deposición difiere con el valor real en un orden de magnitud. Esta limitación se puede deber a que no se consideró otras posibles fuentes de carbono, que no se pudo definir las constantes de equilibrio dinámicas y que el modelo no funciona con una difusividad por debajo de $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ para el carbón en cobre.

Bibliografía

- [1] S. H. Al-Hifli. *Chemical Vapour Deposition of Graphene on Copper-Nickel alloy*. PhD thesis, University of Manchester, 2018.
- [2] Berkeley. Nasa polynomials.
- [3] COMSOL. *The Laminar Flow Interface*, 2018.
- [4] H. Kim, E. Saiz, M. Chhowalla, and C. Mattevi. Modeling of the self-limited growth in catalytic chemical vapor deposition of graphene. *New Journal of Physics*, 15(5):053012, May 2013.
- [5] S. Luzhao, L. Gao, J. Yang, M. Heydari, K. Gleason, Y. Choi, B. Hong, and Z. Li. Nature, Jan 2021.
- [6] MTI. *OTF-1500X-UL*.
- [7] J. W. Patten, E. D. McClanahan, and M. A. Bayne. Line-of-sight deposition method. 4 1980.
- [8] H. O. Pierson. 2 - fundamentals of chemical vapor deposition. In H. O. Pierson, editor, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edi-*

- tion), pages 36–67. William Andrew Publishing, Norwich, NY, second edition edition, 1999.
- [9] B. Rehm, D. Consultant, A. Haghshenas, A. S. Paknejad, and J. Schubert. Chapter two - situational problems in mpd. In B. Rehm, J. Schubert, A. Haghshenas, A. S. Paknejad, and J. Hughes, editors, *Managed Pressure Drilling*, pages 39–80. Gulf Publishing Company, 2008.
- [10] E. Shashi Menon. Chapter five - fluid flow in pipes. In E. Shashi Menon, editor, *Transmission Pipeline Calculations and Simulations Manual*, pages 149–234. Gulf Professional Publishing, Boston, 2015.
- [11] L. Smoot and D. Pratt. *Pulverized-Coal Combustion and Gasification: Theory and Applications for Continuous Flow Processes*. Springer US, 1979.
- [12] Wikipedia. Graphene — Wikipedia, the free encyclopedia. <http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Graphene&oldid=1059387638>, 2021. [Online; accessed 12-December-2021].
- [13] X. Yang, G. Zhang, J. Prakash, Z. Chen, M. Gauthier, and S. Sun. Chemical vapour deposition of graphene: layer control, the transfer process, characterisation, and related applications. *International Reviews in Physical Chemistry*, 38(2):149–199, 2019.