

文章编号: 1001-3806(2015)05-0648-06

激光化学气相沉积石墨烯的基底温度场仿真

陈永庆 张陈涛 张建寰*

(厦门大学 物理与机电工程学院 机电工程系 厦门 361005)

摘要: 为了分析激光化学气相沉积制备石墨烯过程中催化剂基底的静态和动态温度场分布与各个实验参量之间的关系,采用基于 ANSYS 软件建立有限元分析模型和加载 532nm 激光热源模型的方法,取得了不同实验参量影响下基底温度场分布和达到反应温度所需时间的数据。结果表明,在基底材料属性、激光功率大小、基底面积尺寸、聚焦光斑直径、反应气体流量的影响下,基底静态温度场的分布与达到反应温度所需时间均不同,可作为制备高质量石墨烯实验的参考依据。采用波长为 532nm、功率为 3W、聚焦光斑直径为 50 μ m、移动速率为 1mm/s 的连续型激光器,以镍箔为基底材料,在标准状态下甲烷和氢气流量分别为 10mL/min 和 5mL/min 条件下仿真得到的动态温度场符合激光化学气相沉积法制备图案化石墨烯的生长机理。

关键词: 激光技术; 温度场; 仿真; 基底; 石墨烯

中图分类号: O644.18

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.05.013

Simulation of temperature field of graphene substrate fabricated by laser chemical vapor deposition

CHEN Yongqing, ZHANG Chentao, ZHANG Jianhuan

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, School of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In order to analyze the relationship between static and dynamic temperature field distribution of catalyst substrate and various experimental parameters in graphene fabrication with laser-induced chemical vapor deposition, the finite element model was established by using ANSYS software and 532nm laser model was loaded as the heat source. The data of temperature field distribution and the needing time for achieving reaction temperature under different parameters were obtained. The results show that under the influence of the property of substrate, laser power, the size of substrate area, the focus spot diameter and the reaction gas flow, the substrate temperature field distribution and the needing time for achieving reaction temperature are different. It can be used as the reference in high quality graphene fabrication experiment. The dynamic temperature field distribution under the conditions of continuous wave laser (wavelength of 532nm, power of 3W, focused spot diameter of 50 μ m, movement speed of 1mm/s), nickel foil substrate, 10mL/min methane and 5mL/min hydrogen conforms to the pattern graphene growth mechanism fabricated by laser chemical vapor deposition.

Key words: laser technique; temperature field; simulation; substrate; graphene

引言

石墨烯是由碳原子组成的蜂窝状单层 2 维晶体^[1-2],基于其独特的晶体结构,石墨烯具有许多优异的物理化学性质^[3-4],如高的载流子迁移率和导热率、高透光性、高机械强度和良好的化学稳定性等,在电子器件、透明导电薄膜、功能复合材料、储能材料等领域

具有广泛的应用前景^[5-7]。

石墨烯的制备方法有微机械剥离法^[8]、氧化石墨还原法^[9]、SiC 外延生长法^[10]、化学气相沉积法^[11]等,与这些方法不同,激光化学气相沉积法(laser chemical vapor deposition, LCVD)制备石墨烯采用激光作为热源,通过激光束在催化剂基底表面的聚焦加热以达到反应温度。其加热速度快、制备效率高,能够实现石墨烯的微区沉积及生长区域的可控,是一种新型高效的石墨烯制备方法^[12-14]。

在 LCVD 法制备石墨烯中,由于激光在催化剂基底局部的快速升降温速率,其形成的温度场分布和石墨烯与基底材料的热膨胀系数的不同,会导致制备的石墨烯表面不均匀、起褶皱,使石墨烯质量不可控。因

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金资助项目;福建省新世纪优秀人才支持计划资助项目

作者简介:陈永庆(1988-),男,硕士研究生,现主要从事石墨烯激光法制备的研究。

* 通讯联系人。E-mail: aeolus@xmu.edu.cn

收稿日期:2014-12-01;收到修改稿日期:2014-12-24

此,温度是影响 LCVD 法制备石墨烯生长及质量的重要参量。影响基底静态温度场分布的主要因素包括:基底材料属性、激光功率、基底面积尺寸、聚焦光斑直径、反应气体流量。通过 ANSYS 有限元分析软件建立影响基底温度场分布的模型,研究各个因素对静态温度场分布的影响,初步对石墨烯图案化制备过程中的基底动态温度场进行仿真分析,从而通过综合调节各个影响因素,调控基底表面温度场的变化,为提高与改善 LCVD 法制备石墨烯技术提供参考。

1 ANSYS 有限元模型的建立

用 ANSYS 有限元分析软件模拟 LCVD 法制备石墨烯过程中催化剂基底的温度场分布,了解影响基底温度场分布的因素,为温度场的调控提供科学的理论指导。建立 LCVD 法制备石墨烯的催化剂基底材料加热模型需要确定 4 个方面:(1) 激光热源模型的建立;(2) 边界条件;(3) 催化剂基底材料的热物性参量;(4) 单元选择及网格划分。

1.1 激光热源模型的建立

在 LCVD 法制备石墨烯过程中,采用波长为 532nm 的连续型固体激光器,光斑区域内的能量呈高斯分布,即能量的分布从中心向边缘递减。因此,可用高斯热源模型来模拟激光的聚焦加热,其热流密度分布数学表达式如下^[15]:

$$q(r) = q_m \exp\left(-\frac{3r^2}{R^2}\right) \quad (1)$$

$$q_m = \frac{3\eta Q}{\pi R^2} \quad (2)$$

式中, q_m 为聚焦光斑中心的最大热流密度,单位是 $J/(m^2 \cdot s)$; R 为聚焦光斑有效半径,单位是 mm; r 为聚焦光斑内某点至光斑中心的距离,单位是 mm; Q 为激光功率,单位是 W; η 为基底材料对激光的吸收率。

1.2 边界条件

随着激光束聚焦加热的进行,基底材料的温度不断升高,必然与通入反应腔的反应气体存在着热量交换,把此类热对流边界条件加在基底材料与反应源气体接触的面上,基底材料表面与气体的平均换热系数为^[16]:

$$h = 0.664 \frac{\lambda}{l} Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (3)$$

$$Re = \frac{\mu_\infty l}{\nu} \quad (4)$$

式中 l 为基底沿平壁长度,单位是 m; μ_∞ , ν , λ , Pr 分别为定性温度下气体的流速、运动粘度、导热系数和普朗特数; Re 为雷诺数。

当时间 $t = 0s$ 时,设定基底材料的初始温度为 $20^\circ C$,气体介质温度为 $20^\circ C$ 。

1.3 基底材料的热物性参量

LCVD 法制备石墨烯可采用铜箔和镍箔这两种材料作为生长基底,由于铜和镍二者的溶碳量不同,石墨烯的生长机理分别为表面生长机制和渗碳析碳机制^[17],因此,由材料本身属性造成的温度场将有所差异。LCVD 法制备石墨烯的整体实验装置如图 1 所示。试验中采用的铜箔的热物性参量如下:导热系数为 $383 W/(m \cdot K)$,比热容为 $390 J/(kg \cdot K)$,密度为 $8960 kg/m^3$ 。镍箔的热物性参量如下:导热系数为 $90 W/(m \cdot K)$,比热容为 $460 J/(kg \cdot K)$,密度为 $8900 kg/m^3$ ^[18]。

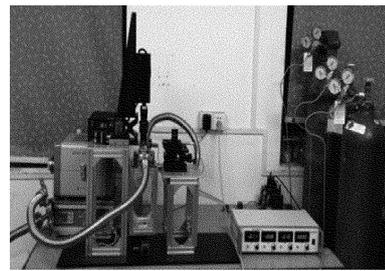


Fig. 1 Device of graphene fabrication with LCVD

1.4 单元选择及网格划分

选择 solid5 单元类型来模拟基底材料的热传导问题。solid5 具有 8 个节点,每个节点最多有 6 个自由度。在 ANSYS 中用 block 建立该基底材料模型,取该基底材料长度 20mm,宽度 20mm,厚度 0.025mm,如图 2 所示。

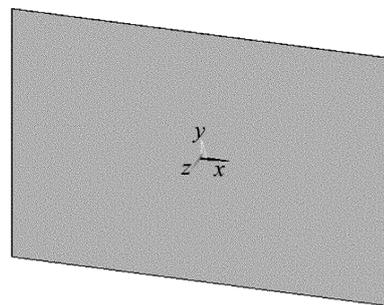


Fig. 2 Model of substrate material

首先对 LCVD 法制备石墨烯过程中基底材料的静态温度场进行模拟分析,先采用映射网格划分方式对模型进行网格划分,然后对激光束聚焦区域的网格进行加密。

2 静态温度场仿真结果及分析

2.1 基底材料属性对静态温度场分布的影响

LCVD 法制备石墨烯实验中,分别采用铜箔和镍箔两种材料作为石墨烯的生长基底,控制激光功率为

3W 聚焦光斑为 $50\mu\text{m}$,在标准状态(即 101.325kPa , 25°C) 下甲烷气体流量为 $10\text{mL}/\text{min}$,氢气气体流量为 $5\text{mL}/\text{min}$ 基底几何尺寸均为 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$,厚度为 0.025mm ,对其进行静态温度场分布仿真 ,当基底聚焦

光斑处达到反应温度 $950^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 左右时 ,温度场分布结果如图 3 所示 ,其中 ,图 3a 为铜基底温度场分布 ;图 3b 为铜基底中心区域温度场分布的放大图 ;图 3c 为镍基底温度场分布 ;图 3d 为镍基底中心区域温度场分布的放大图。

聚焦光斑中心处的温度变化曲线分别如图 4a 和图 4b 所示。

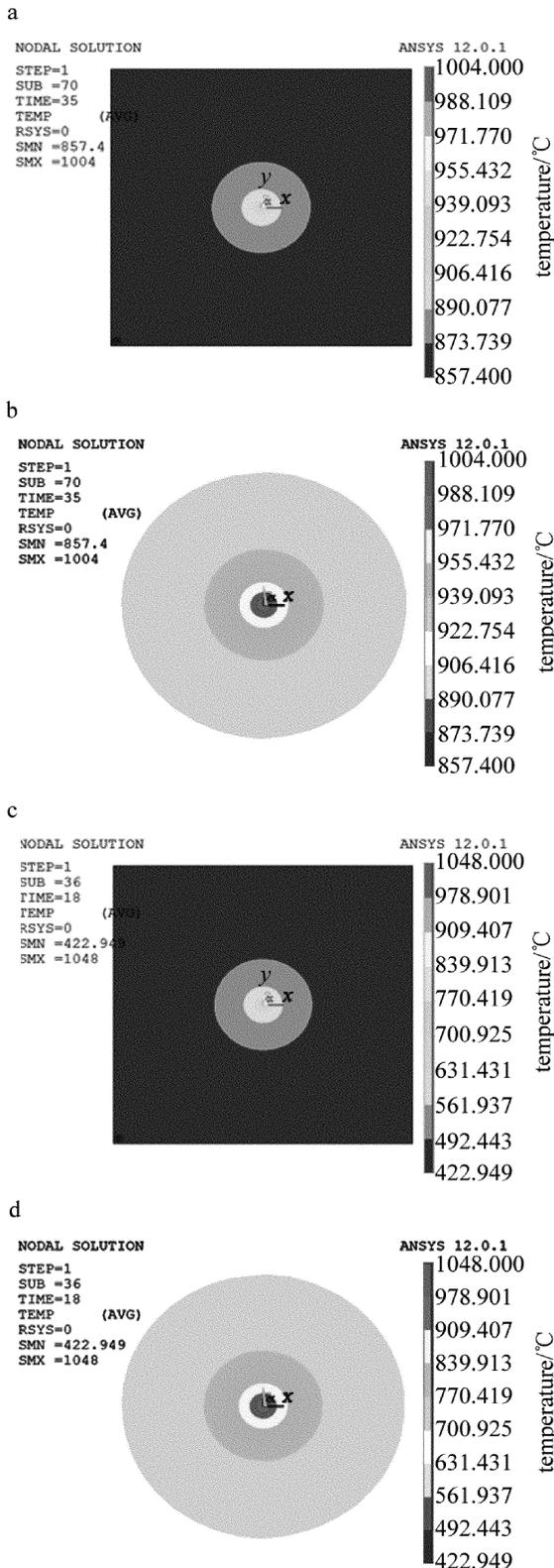


Fig. 3 Distribution of temperature field

a—copper substrate b—center area of copper c—nickel substrate d—center area of Nickel

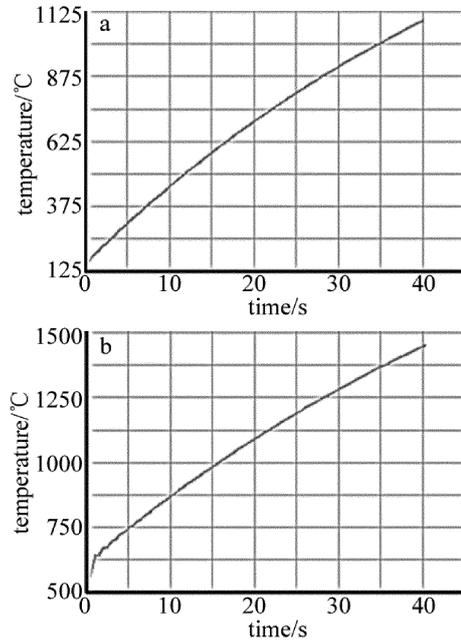


Fig. 4 Temperature change at the center spot
a—copper substrate b—nickel substrate

由图 3 所示的铜基底和镍基底温度场分布可知 ,当聚焦光斑处达到反应温度时 ,由于二者基底材料属性的不同 ,其温度场分布也不同。由于镍材料的导热系数比铜小 ,此时 ,镍基底温度分布梯度较铜基底大得多 ,因此 ,以镍为基底生长石墨烯对于生长区域的可控性和聚焦加热时间控制均存在一定的优势。图 4a 和图 4b 为二者聚焦光斑中心处的温度变化曲线 ,从图中可知 随着聚焦加热时间的进行 ,该处的温度逐渐上升 ,且镍箔上光斑聚焦处温度上升速率比铜箔大。因此 ,当基底材料达到反应温度时应准确控制实验平台上的 2 维移动平移台 ,促使激光器和真空反应腔产生相对运动 ,进行石墨烯的图案化制备 ,避免由于温度过高使得制备的石墨烯质量下降 ,或者将基底烧穿。

以激光聚焦光斑中心为起点 ,在铜基底和镍基底有限元模型上按照远离光斑中心处分别依次选取 25 组节点 ,得到 $t = 35\text{s}$ 时刻铜基底温度和 $t = 18\text{s}$ 时刻镍基底温度沿对应 25 组节点的映射 ,如图 5 所示。

从图 5 可知 ,当基底上有区域达到石墨烯生长的反应温度时 ,激光聚焦光斑中心处的温度最高 ,远离中心处的区域的温度逐渐减小。对于铜基底 ,由图 5a 可

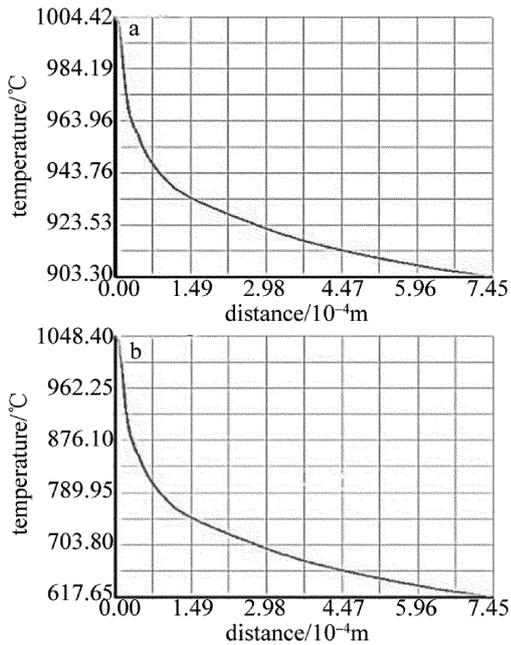


Fig. 5 Temperature along the node mapping
a—copper substrate b—nickel substrate

知,与中心处距离大于约 6.144×10^{-5} m 的节点温度低于 950°C ,因此,在该条件下,石墨烯的生长区域将集中在半径为 $61.44\mu\text{m}$ 左右的面积内;而对于镍基底,同样,由图 5b 可知,与中心处距离大于约 1.755×10^{-5} 的节点温度低于 950°C ,因此,石墨烯生长区域将集中在半径为 $17.55\mu\text{m}$ 左右的面积内。

2.2 激光功率大小对静态温度场分布的影响

激光作为石墨烯生长的热源,按高斯热源模型进行加载,促使沉积区域达到反应所需的温度。实验中,以镍箔作为生长基底,在激光功率为 3W、5W、6W 和 8W 的情况下分别对基底材料的温度场进行仿真,控制其它影响因素与 2.1 节中的相同,光斑聚焦处达到石墨烯生长温度的时间如表 1 所示。

Table 1 Laser power and heating time

power/W	time/s
3	18
5	1
6	0.08
8	0.004

由表 1 中的激光功率与镍基底材料达到反应温度时间仿真数据可知,增大激光功率值不仅可迅速降低基底材料达到反应温度的时间,进一步提高制备石墨烯的效率,而且由仿真实验中的温度场分布可知,整个镍基底的温度分布梯度较大,远离聚焦光斑中心的区域温度值远小于反应温度,石墨烯将在指定的区域进行沉积生长,然而,加热时间较短时对实验测温设备和 2 维移动平移台的响应速度将提出更高要求。

2.3 基底面积大小对静态温度场分布的影响

基底面积大小将影响材料与反应源气体的热交换量,进而影响基底的温度场分布,以镍箔作为生长基底,分别对 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、 $15\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、 $20\text{mm} \times 20\text{mm}$ 、 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 4 种面积尺寸下的基底进行静态温度场仿真,控制其它影响因素与 2.1 节中的相同,光斑聚焦处达到石墨烯生长温度的时间如表 2 所示。

Table 2 Size of nickel substrate and heating time

size of nickel/(mm × mm)	time/s
10 × 10	2.5
15 × 15	5
20 × 20	18
25 × 25	26

由(3)式可知,基底材料与反应源气体的换热系数与其面积尺寸有关,因此二者之间的热交换量也将不同。由表 2 可知,适当减小基底材料的面积将缩短聚焦加热时间,可在一定程度上提高石墨烯的制备效率。然而,对于导热系数较大的基底材料,例如铜等,过小的面积将使整个基底的温度场分布梯度变小,从而使得整个基底的温度趋于一致,将不利于石墨烯生长沉积区域的可控。

2.4 激光聚焦光斑直径对静态温度场分布的影响

仿真实验中,以镍箔作为生长基底,分别对光斑直径为 $20\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 和 $80\mu\text{m}$ 4 种情况下的基底温度场进行仿真,控制其它影响因素与 2.1 节中的相同,光斑聚焦处达到石墨烯生长温度的时间如表 3 所示。

Table 3 Laser spot diameter and heating time

diameter of laser spot/ μm	time/s
20	3
40	4
50	18
80	21

由表 3 可知,由于激光聚焦光斑大小直接关系到光斑的能量密度,在激光功率不变的情况下,通过对出射的激光束的准直聚焦适当减小光斑直径不仅可以提高对基底的加热速度,而且提高制备的石墨烯带的精细程度。从激光能量的角度考虑,光斑直径大小对基底温度场的影响与激光功率大小的影响相类似。同时,随着光斑直径的增大,当光斑中心附近区域达到石墨烯生长温度时,基底的温度分布梯度将减小。

2.5 反应源气体流量对静态温度场分布的影响

实验中,以镍箔作为生长基底,分别对制备石墨烯的有效反应源气体流量进行温度场仿真:(1)在标准状态下甲烷气体流量为 $10\text{mL}/\text{min}$,氢气气体流量为

5mL/min; (2) 甲烷气体流量 20mL/min 氢气气体流量 10mL/min 控制其它影响因素与 2.1 节中的相同,则光斑中心附近区域温度场分布分别如图 6 所示。

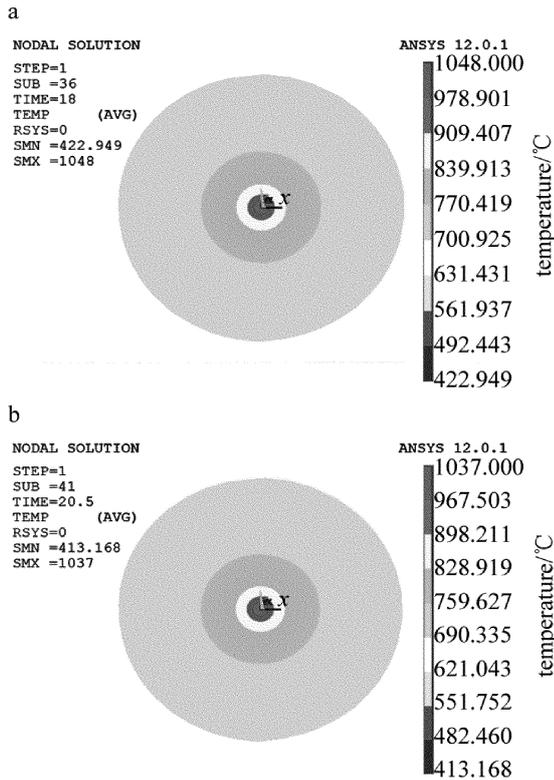


Fig. 6 Temperature field distribution under different reaction sources of gas flow
 a—methane: 10mL/min ,hydrogen: 5mL/min b—methane: 20mL/min ,hydrogen: 10mL/min

在管道直径大小不变的情况下,反应源气体的流量越大,其流速也越大,气体与基底表面的热交换量也将增大,进而影响到基底材料的静态温度场分布,由图 6 可知,基底达到反应温度所需的时间由 18s 增大到 20.5s。然而,反应源气体的流量同时关系到石墨烯的生长和质量,在实验中必须兼顾对二者造成的影响。

3 动态温度场仿真结果及分析

采用 LCVD 法制备石墨烯的一个重要应用是实现石墨烯的图案化生长,按照所需的生长路径来精确控制激光器和真空反应腔的相对运动。在激光器的移动过程中,基底的温度场分布也在实时变化^[19],在仿真实验中,采用面积为 5mm × 5mm、厚度为 0.025mm 的镍箔作为石墨烯生长基底,控制激光功率为 3W,聚焦光斑为 50μm,在标准状态下甲烷气体流量为 10mL/min 氢气气体流量为 5mL/min,设置激光器移动速率为 1mm/s,对镍箔动态温度场进行初步仿真分析。

取 3 个分析点: 0.1s, 3.9s 和 4.1s,仿真结果如图 7 所示。

设置激光器沿着 $y = 2.5\text{mm}$ 的方向按照 1mm/s

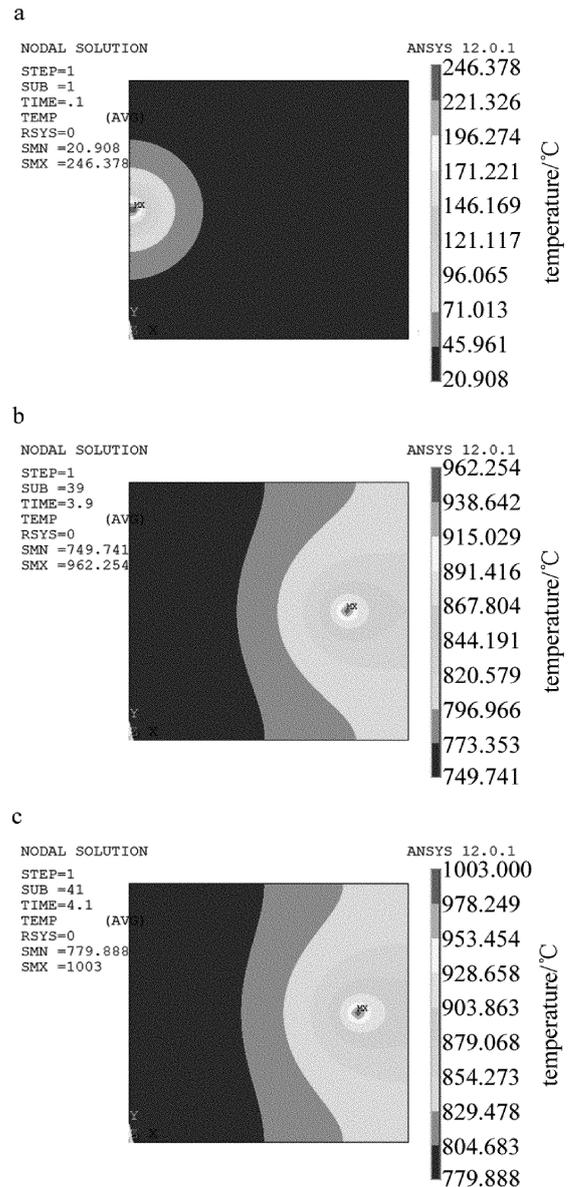


Fig. 7 Temperature field distribution at different time
 a—0.1s moment b—3.9s moment c—4.1s moment

的速率运动。图 7a 为 $t = 0.1\text{s}$ 时刻镍箔的温度场分布,此时为加热阶段,基底上的最高温度为 246.378°C,最低温度为 20.908°C,远未达到石墨烯的生长温度。随着激光器的移动,镍箔基底的温度一直增加,其中,最高温度在激光光斑聚焦处。在 $t = 3.9\text{s}$ 时刻,如图 7b 所示,最高温度为 962.254°C,此时,石墨烯的生长反应开始进行;在 $t = 4.1\text{s}$ 时刻,如图 7c 所示,最高温度为 1003°C,反应继续进行,在 0.2s 的时间内,至少有长度为 0.2mm 的石墨烯生成,制备效率远高于传统的 CVD 法。

选取激光器运动轨迹上 4.1s 时刻附近的 3 组节点,对温度场的变化进行曲线分析,如图 8 所示。从图中可以看出,随着激光器的运动,3 组节点的温度逐步增加,当激光光斑聚焦处移动到该点时,温度达到最

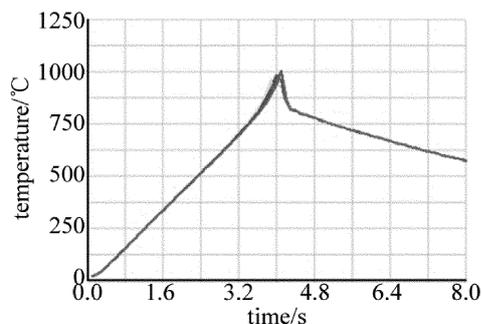


Fig. 8 Temperature curve of different node

高。随着激光器继续向前运动和冷却阶段的开始,温度迅速下降至低于石墨烯的生长温度,对于以镍箔为基底的 LCVD 法制备石墨烯,由于石墨烯的生长是渗碳析碳机制,急剧的温度变化有利于高质量的石墨烯生长。

4 结 论

采用 ANSYS 有限元分析软件对激光化学气相沉积法制备石墨烯过程中基底材料的静态温度场和动态温度场进行仿真,首先,在不同的基底材料属性、激光功率、基底面积、聚焦光斑直径、反应源气体流量条件下,将对基底的静态温度场分布和达到反应温度所需的时间产生影响;其次,采用波长为 532nm、功率为 3W、聚焦光斑直径为 50 μ m、移动速率为 1mm/s 的连续激光器,以镍箔为基底材料,在标准状态下甲烷和氢气流量分别为 10mL/min 和 5mL/min 条件下仿真得到的动态温度场符合激光化学气相沉积法制备图案化石墨烯的生长机理;最后,在石墨烯制备实验过程中,应科学调节与优化实验参量,提高 LCVD 法制备石墨烯的精细沉积以及生长区域的可控性,以获得高质量石墨烯。

参 考 文 献

[1] EDA G, NATHAN A, WOBKENBERG P, *et al.* Graphene oxide gate dielectric for graphene-based monolithic field effect transistors [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(13): 133108.

[2] REN W C, GAO L B, MA L P, *et al.* Preparation of graphene by chemical vapor deposition [J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(1): 71-80 (in Chinese).

[3] FERRARI A C, BASKO D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(4): 235-246.

[4] PINER R, LI H, KONG X, *et al.* Graphene synthesis via magnetic

inductive heating of copper substrates [J]. *American Chemical Society Nano*, 2013, 7(9): 7495-7499.

[5] KIM T Y, JUNG G, YOO S, *et al.* Activated graphene-based carbons as supercapacitroelectrodes with macro-and mesopores [J]. *American Chemical Society Nano*, 2013, 7(8): 6899-6905.

[6] GEORGIU T, JALIL R, BELLE B D, *et al.* Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(2): 100-103.

[7] KUILA T, MISHRA A K, KHANRA P, *et al.* Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 52-71.

[8] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MORZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.

[9] SHEN B, LU D, ZHAI W, *et al.* Synthesis of graphene by low-temperature exfoliation and reduction of graphite oxide under ambient atmosphere [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1(1): 50-53.

[10] KORKUT H, KORKUT T. Evaluation of 500keV proton irradiation of bilayer graphene on SiC by the use of SRIM code, a Monte Carlo simulation method for stopping and range of ions in matter [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 299(1): 13-17.

[11] MA L P, REN W C, DONG Z L, *et al.* Progress of graphene growth on copper by chemical vapor deposition: growth behavior and controlled synthesis [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2012, 57(23): 2158-2163 (in Chinese).

[12] EL-KADY M F, KANER R B. Direct laser writing of graphene electronics [J]. *American Chemical Society Nano*, 2014, 8(9): 8725-8729.

[13] HOSOYA N, TANIMURA M, TACHIBANA M. Effect of laser irradiation on few-layer graphene in air probed by Raman spectroscopy [J]. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 2013, 38(4): 579-583.

[14] PARK J B, XIONG W, GAO Y, *et al.* Fast growth of graphene patterns by laser direct writing [J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 98(12): 123109.

[15] CHEN Y J, GUO Z N, LIAN H S. Finite element simulation and experimental study about laser micro-joining between biopolymer and metal [J]. *Laser Technology*, 2013, 37(6): 760-765 (in Chinese).

[16] SU Y X. Heat transfer [M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2009: 39-44 (in Chinese).

[17] LI X, CAI W, COLOMBO L, *et al.* Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4268-4272.

[18] FAN D L, XU Y M, DONG X H. Heat treatment engineer manual [M]. 3th ed. Beijing: Mechanical Industry Press, 2011: 102-136 (in Chinese).

[19] LI S L, YE Y K. Development of femtosecond laser direct writing waveguides in transparent optical materials [J]. *Laser Technology*, 2012, 36(6): 783-787 (in Chinese).