

金属基底对石墨烯薄膜阴极气体击穿稳定性影响*

王 刚, 刘 胜, 潘亚峰, 范红艳

(西北核技术研究院 高功率微波技术重点实验室, 西安 710024)

摘 要: 利用石墨烯二维材料极好的场发射能力和发射稳定性, 提出了石墨烯阴极提高气体开关击穿稳定性的技术路线。采用化学气相沉积法和基底腐蚀转移法两种方法制备金属基底石墨烯薄膜阴极。利用扫描电子显微镜和拉曼光谱表征了石墨烯薄膜阴极质量, 确认了石墨烯层数和均匀性。实验研究了两种石墨烯薄膜阴极气体开关, 在微秒脉冲均匀电场作用下的击穿特性, 获得了击穿电压幅值和分散性的变化规律。结果表明: 当气体为 0.6 MPa N₂、电极间距为 5 mm 时, 铜基底石墨烯薄膜阴极平均击穿电压为 85.9 kV, 相对标准差为 3.2%; 不锈钢基底石墨烯薄膜阴极平均击穿电压仅为 59.8 kV, 相对标准差为 2.4%。当两种阴极击穿电压均为 80 kV 时, 相对标准差比较, 不锈钢基底仅为铜基底的 44%。分析认为, 不锈钢基底石墨烯薄膜质量优于铜基底, 石墨烯薄膜导致阴极表面微观场增强因子更高, 表面分布更均匀, 在电场作用下场致发射产生均匀稳定的大量初始电子流, 降低了气体开关击穿电压, 有效提高了击穿稳定性。

关键词: 石墨烯阴极; 气体开关; 击穿; 稳定性; 化学气相沉积

中图分类号: TM85

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202032.190297

Influence of metal matrix materials on self-breakdown stability of graphene film cathode

Wang Gang, Liu Sheng, Pan Yafeng, Fan Hongyan

(Science and Technology on High Power Microwave Laboratory, Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

Abstract: Graphene has attracted great interest for its distinctive band structure and physical properties. Results from previous studies show that a graphene cathode can provide stable field emission and intense emission in vacuum. This paper presents two metal matrix graphene film cathodes prepared by different methods. One is a copper/graphene matrix cathode grown by chemical vapor deposition, the other is a stainless steel/graphene matrix cathode transferred by substrate corrosion. The surface morphology of the graphene films on these two cathodes was examined using a scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy. The thickness and uniformity of the graphene film was evaluated. Gas spark switches based on these two cathodes were developed. The impulse-breakdown characteristics of these switches in a quasi-uniform electric field were studied. When the gap length is 5 mm and the gas pressure is 0.6 MPa, the average breakdown voltage (U_{BD}) for copper/graphene matrix cathode is nearly 85.9 kV, and the voltage jitter is 3.2%; the average U_{BD} for stainless steel/graphene matrix cathode is nearly 59.8 kV, and the voltage jitter is 2.4%. According to preliminary analysis, the surface state of the cathode and the quality of the graphene film directly affect the breakdown stability of the gas switch.

Key words: graphene cathode; gas switch; breakdown; stability; chemical vapor deposition

石墨烯是由单层碳原子构成的六角型呈蜂窝状的二维碳纳米材料, 它是人们发现的第一种由单层原子构成的材料。石墨烯薄膜具有室温下的量子霍尔效应、超高的载流子迁移率和极大的比表面积等特性, 在超级电容器、传感器、透明电极等领域具有广阔的应用前景^[1-5]。同时, 石墨烯具有极好的导电和导热特性, 极高的长径比和大量的发射边缘, 已经成为场发射冷阴极材料方面的研究热点。电子科技大学开展了石墨烯材料场发射冷阴极关键技术研究^[6], 采用电泳沉积法制备出石墨烯阴极, 利用碘化铯、稀土氧化物等低功函数材料对电泳石墨烯阴极进行表面改性处理, 获得了极低开启场和大电流边缘发射阴极。俄罗斯莫斯科国立大学采用直流等离子体增强化学气

* 收稿日期: 2019-08-13; 修订日期: 2019-09-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目

作者简介: 王 刚 (1986—), 男, 博士研究生, 从事脉冲功率技术研究; wanggang@nint.ac.cn。

相沉积法在硅片上生长出定向石墨烯,具有极薄的边缘,且垂直定向生长在沉底上,有利于真空电子发射^[7]。若将石墨烯材料应用于高压气体开关电极上,石墨烯薄膜因其极薄的发射边缘,将导致气体绝缘能力大幅下降,严重影响气体开关的能量传递作用。而波兰电工技术研究所采用化学气相沉积法将石墨烯薄膜平行生长于金属沉底表面^[8],结果表明,开启场比未生长石墨烯薄膜的金属沉底降低约一半,电子发射稳定性明显提高;若将该阴极应用于气体开关中,可能起到能量传递,实现开关稳定工作。因此,本文提出了利用石墨烯薄膜阴极有效提高气体开关击穿稳定性的技术路线。研制出两种工艺下的金属基底石墨烯薄膜阴极,实验证明两种石墨烯薄膜阴极的气体开关较一般阴极在自击穿稳定性方面均明显提高,该研究成果为开关技术发展开辟了一条简单、可靠、实用的新途径。

1 石墨烯薄膜阴极

1.1 石墨烯薄膜制备

石墨烯材料具有粉体和薄膜两种形式。粉体生产方法包括机械剥离法、氧化还原法、外延生长法。薄膜生产方法为化学气相沉积法(CVD)。CVD法制备出的石墨烯薄膜具有质量高和面积大的特点,并可以将其转移到其它基底上进行电化学研究^[9-10]。本文根据调研分析,选择CVD法和转移法两种工艺制备石墨烯薄膜阴极。CVD法制备石墨烯薄膜可选择铜、镍或钨等元素作为基底材料,其中,最适用于气体开关电极材料的基底材料为铜。本文选用高纯度紫铜,先机械加工成布鲁斯形状电极,后利用CVD法在其表面生长少层石墨烯薄膜。

CVD法制备过程简述为:将紫铜件用无水乙醇超声清洗30 min,干燥后,置于真空等离子清洗机中清洗180 s(工艺参数:O₂流量200 mL/min,射频功率550 W),清洗完成后,将紫铜件装载于模具上,再放进CVD炉中,抽真空,然后持续通入H₂和Ar(其中,H₂流量1 000 mL/min,Ar流量1 000 mL/min),升温至1 050 °C,保温1 h。然后抽真空,通入生长气流H₂和CH₄(其中,H₂流量1 500 mL/min,CH₄流量15 mL/min),生长12 min后,调整通入气流H₂为200 mL/min,CH₄为200 mL/min,通气5 min后,抽真空,通入H₂和Ar(其中,H₂流量200 mL/min,Ar流量2 000 mL/min)降温至室温,完成少层石墨烯薄膜生长。

在紫铜材质布鲁斯形状电极上直接采用上述方法制备出了少层石墨烯薄膜阴极,如图1所示。利用铜箔生长石墨烯薄膜,由于铜箔很薄,生长石墨烯之后可以通过化学方法将铜箔除去,剩下的石墨烯薄膜可以转移至不锈钢金属基底上,如图2所示。可以直观看出,紫铜基底石墨烯表面存在几处亮片,而不锈钢基底石墨烯表面未见明显区别,下面通过表征手段分析各自性能差别。



Fig. 1 Graphene film/copper matrix cathode

图1 紫铜基底石墨烯薄膜阴极



Fig. 2 Graphene film/stainless steel matrix cathode

图2 不锈钢基底石墨烯薄膜阴极

1.2 石墨烯薄膜表征

石墨烯的优异性能源于其独特的二维晶体结构。为了研究石墨烯的特征,其表征手段主要包括:光学显微镜、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜和拉曼光谱等。目前,石墨烯薄膜最为常用的表征手段为扫描电子显微镜(SEM)和拉曼光谱,本文同样采用这两种方法表征石墨烯薄膜性能^[11-12]。紫铜基底石墨烯薄膜SEM如图3所示,图中,不同灰度表明石墨烯不同层数,绿色圆圈附近为单层石墨烯,蓝色圆圈为双层石墨烯,红色圆圈为三层石墨烯。不锈钢基底石墨烯薄膜SEM如图4所示,图中亮色区域为人为处理后裸露金属,其他区域基本没有明显灰度区别,证明单层石墨烯均匀转移至不锈钢基底上,且石墨烯岛呈现六边形蜂窝结构。

图5为直接测试生长在铜基底表面上的石墨烯得到的拉曼光谱图,图中有个很大的背景信号,分析认为是铜基底的荧光效应导致。将石墨烯转移到硅基底上再对样品进行拉曼表征发现,那个很大的背景信号就消失了。且

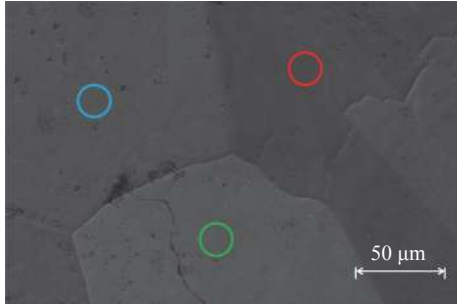


Fig. 3 SEM image of graphene film/copper matrix cathode
图 3 紫铜基底石墨烯薄膜 SEM 图

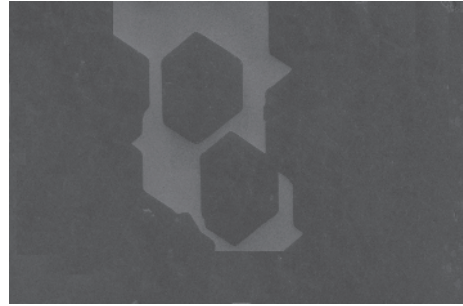


Fig. 4 SEM image of graphene film/ stainless steel matrix cathode
图 4 不锈钢基底石墨烯薄膜 SEM 图

右峰与左峰比值越大,表明石墨烯层数越少。铜基底对拉曼光谱有很大的干扰作用,因此为了准确表征石墨烯阴极质量,实际测量过程中需要对石墨烯进行转移。从拉曼谱图 6 可以看出,石墨烯的特征峰(2700 cm⁻¹附近的 2D 峰,1600 cm⁻¹附近的 G 峰)都很明显,而且缺陷峰 D 峰(1380 cm⁻¹附近)较小,说明该区域的石墨烯生长质量良好。

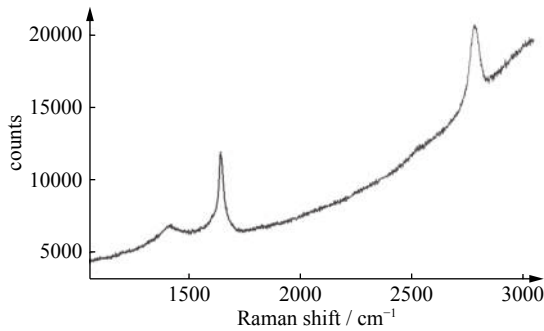


Fig. 5 Raman spectrum of graphene film/copper matrix cathode
图 5 紫铜基底石墨烯薄膜拉曼光谱

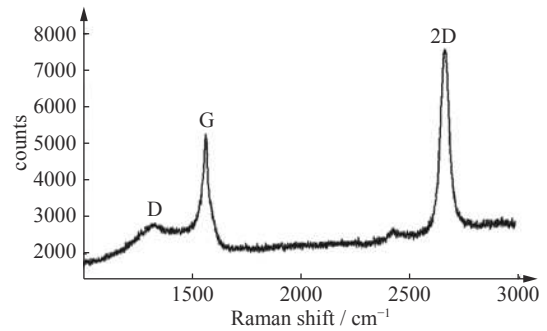


Fig. 6 Raman spectrum of graphene film/ stainless steel matrix cathode
图 6 不锈钢基底石墨烯薄膜拉曼光谱

SEM 和拉曼光谱两种手段证明了石墨烯的存在,其中紫铜基底石墨烯薄膜主要在三层以内,而不锈钢基底石墨烯薄膜基本为单层,后者表面石墨烯薄膜均匀程度更好。

2 实验平台

实验平台选用基于 Tesla 变压器的百千伏纳秒脉冲发生器,装置实物如图 7 所示。包括初级电源/电路、Tesla 变压器/多倍宽脉冲形成线、气体开关、输出线/负载和指控系统^[13-15]。形成线采用 Tesla 变压器谐振充电,最高充电电压峰值约 200 kV,峰值充电时间约 3 μs;开关腔为独立密封结构,如图 8 所示,电极采用布鲁斯准均匀场结构,直径 25 mm,间距 5 mm;利用 CST 静电场仿真软件建立全尺寸开关模型,如图 9 所示,阴阳极加载电位差伟 1 V,仿真结果表明,直径范围 8 mm 以内的电场值均约 200 V/cm;采用高纯氮气作为绝缘介质,在开关腔抽真空后充气,表压调节范围为 0.1~0.8 MPa;阴极与形成线输出端连接,不锈钢阳极经短输出线接至电阻负载。

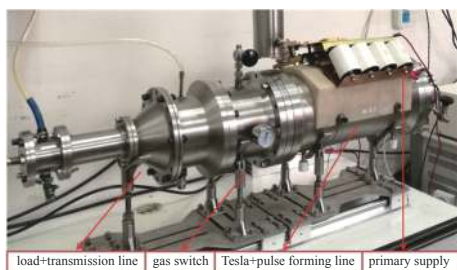


Fig. 7 Test platform based on Tesla transformer for the switch
图 7 基于 Tesla 变压器的百千伏脉冲开关实验平台

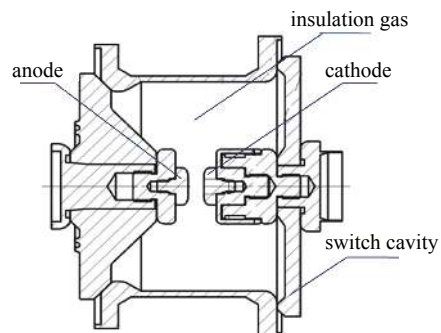


Fig. 8 Structural schematic of the switch
图 8 气体开关结构示意图

形成线电压波形采用内嵌式电容分压片接 50 Ω 阻抗射频电缆至数字示波器(型号 Tek DPO4104)测得; 负载电压波形采用电阻分压器接 50 Ω 阻抗射频电缆至数字示波器测得。典型的形成线充电放电波形如图 10 所示, 击穿电压幅值为 160 kV, 击穿时间为 2.7 μ s; 典型的负载电压波形如图 11 所示, 电压幅值约 52 kV, 负载电流约 1 kA, 脉冲宽度为 25 ns。在气体开关击穿特性的实验研究中, 为了只研究气体开关单次击穿特性, 不考虑气体绝缘恢复问题, 工作时间间隔应该尽量长, 综合实验效率和数据准确性, 间隔时间选取为 5 s, 即 0.2 Hz, 每种状态下所得数据为 100 个脉冲数的平均值。

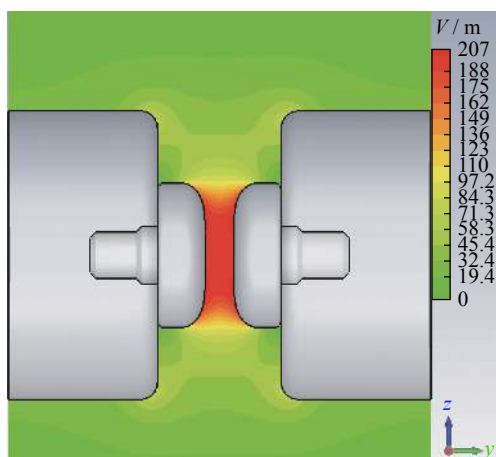


Fig. 9 Static electric field simulation for the switch

图 9 气体开关静电场仿真

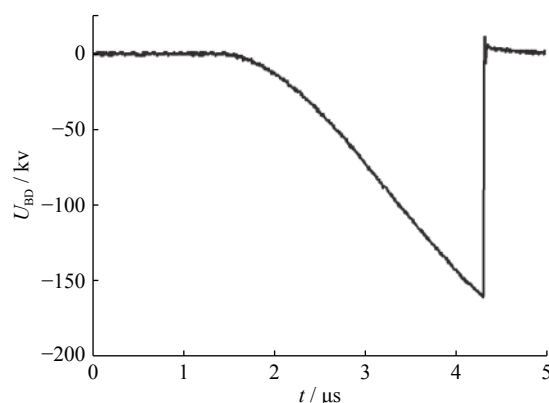


Fig. 10 Working voltage waveform on the switch

图 10 开关工作电压波形

3 结果及讨论

实验研究了紫铜基底石墨烯阴极气体开关的击穿特性, 在相同条件下, 紫铜阴极和石墨阴极作为对照组对比分析, 如图 12 所示。当气体压力为 0.6 MPa N_2 、电极间距 5 mm 时, 紫铜基底石墨烯阴极平均击穿电压 U_{BD} 为 85.9 kV, 相对标准差为 3.2%; 紫铜阴极平均击穿电压为 110 kV, 相对标准差为 8.0%; 石墨阴极平均击穿电压为 81.5 kV, 相对标准差为 4.9%。相比紫铜阴极, 紫铜基底石墨烯阴极平均击穿电压降低 21.9%, 相对标准差降低 60%; 相比石墨阴极, 紫铜基底石墨烯阴极平均击穿电压提高 5.4%, 相对标准差降低 35%。实验结果表明, 紫铜基底石墨烯阴极相比纯紫铜和石墨阴极, 在气体开关稳定性方面明显改善。

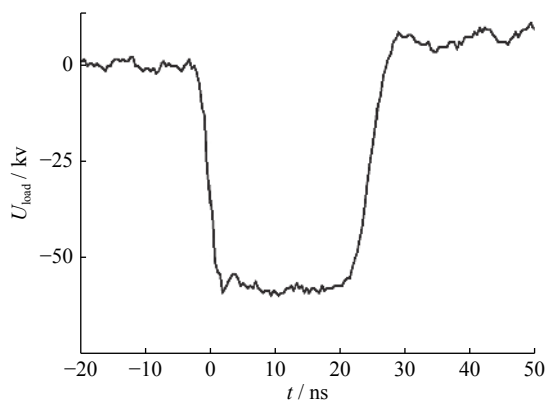


Fig. 11 Output voltage waveform on a resistive load

图 11 负载电阻上输出电压波形

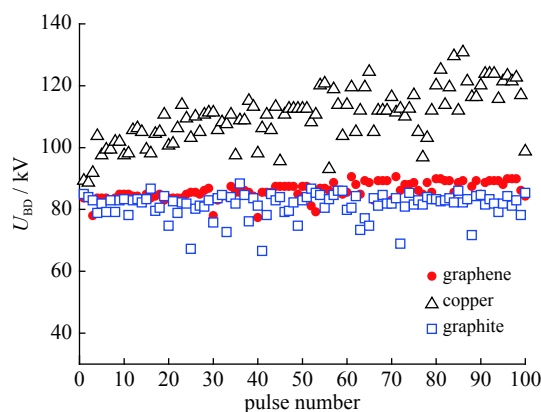


Fig. 12 U_{BD} versus pulse number for three kinds of cathodes

图 12 三种阴极气体开关击穿电压随脉冲数变化图

根据文献 [8] 研究结果, 将石墨烯薄膜平行生长于金属沉底表面, 开启场比未生长石墨烯薄膜的金属基底降低约一半, 反推出平行生长石墨烯薄膜场增强因子提高 1 倍多, 电子发射稳定性明显提高。因此, 本文气体开关中由于石墨烯薄膜均匀增强了金属阴极表面电场, 同时表面微观形貌分布均匀, 导致由微观场致发射引起的初始电子数量增多, 分布更均匀, 从而使得气体开关击穿电压下降, 稳定性提高 [16-17]。

图 13 给出了紫铜基底石墨烯阴极和不锈钢基底石墨烯阴极气体开关击穿电压随工作次数分布图。当气体压力为 0.6 MPa (N_2)、电极间距为 5 mm 时, 不锈钢基底石墨烯薄膜阴极平均击穿电压为 59.8 kV, 相对标准差为

2.4%；当气体压力为 0.9 MPa N_2 、电极间距为 5 mm 时，不锈钢基底石墨烯薄膜阴极击穿电压为 82.9 kV，与紫铜基底石墨烯薄膜击穿电压接近时，相对标准差仅为 1.4%。

实验结果表明，相同气体压力和电极间距时，不锈钢基底石墨烯薄膜阴极击穿电压仅为紫铜的 70%，而稳定性提高 25%。当击穿电压接近时，稳定性可提高 56%。初步分析认为，不锈钢基底石墨烯薄膜单层覆盖率多，且表面分布更加均匀，而紫铜基底石墨烯薄膜层数较多，分布不均匀。因此，不锈钢基底单层石墨烯薄膜的微观场增强因子更高，导致在较低的宏观电场作用下，阴极表面场致发射产生较多的初始种子电子，碰撞电离产生雪崩流注，最终导致气体介质击穿。由于不锈钢基底石墨烯薄膜分布更加均匀，同时，不锈钢相比于紫铜材料，密度大、熔点高、抗烧蚀能力强，气体放电后阴极表面形貌的破坏程度弱小，仍保持相对平整和稳定状态，因此，平均击穿电压更低，稳定性更高。

图 14 给出了三种阴极气体开关击穿电压及分散性随气体压力的变化规律。可以看出，随着气体压力的升高，平均击穿电压均呈现不同程度的增大趋势。说明气体压力仍然是影响这三种阴极击穿电压的重要因素。其中，不锈钢基底石墨烯阴极气体开关在气体压力大于 0.6 MPa 时，击穿电压稳定性明显提高。分析原因认为，该击穿电压范围更接近于加载的微秒脉冲峰值，电压波形变化率较小；另外，气压较高时，气体平均自由程较小，更接近于阴极表面的微观形貌尺度，导致阴极表面微观结构在较强电场下容易产生大量种子电子，使得气体间隙稳定击穿。

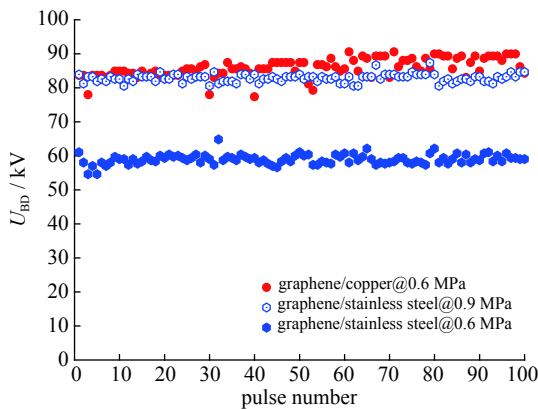


Fig. 13 U_{BD} versus pulse number for graphene/copper and graphene/stainless steel cathodes

图 13 紫铜和不锈钢基底石墨烯阴极气体开关击穿电压随脉冲数变化图

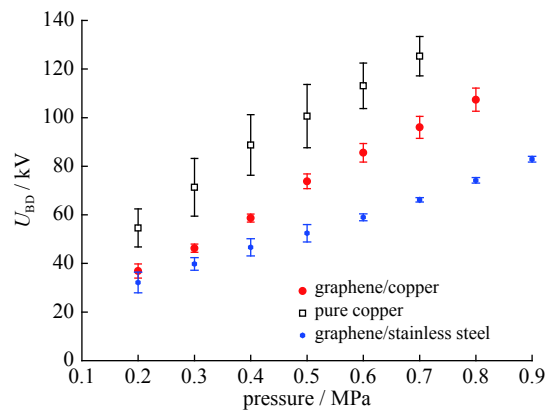


Fig. 14 U_{BD} versus gas pressure for three kinds of cathodes

图 14 三种阴极气体开关随工作气压变化图

以上研究结果表明，气体开关在微秒脉冲强场作用下，由于阴极材料表面微观凸起的存在，因而局部位场增强因子极高。当局部电场达到场致发射阈值后将产生场致发射电子流，阴极材料和表面微观形貌直接影响气体放电初期的种子电子数量和分布，从而对气体开关击穿电压幅值和分散性产生很大影响。

4 结 论

本文研究了不锈钢和紫铜两种基底下的石墨烯薄膜阴极气体开关击穿稳定性，结果表明，不锈钢基底石墨烯薄膜相比紫铜基底石墨烯薄膜，表面微观场增强因子更高，薄膜质量分布更加均匀，气体击穿电压有所下降，稳定性明显提高。同时，与紫铜和石墨阴极相比，稳定性大幅提高。实验证明了高质量的石墨烯二维材料作为气体开关阴极对提高击穿电压稳定性的积极作用。石墨烯阴极气体开关的研究还处于初级阶段，后续将研制高质量长寿命石墨烯薄膜阴极，开展开关电场分布、气体种类等因素对击穿稳定性影响的深入研究。

致 谢 感谢西北核技术研究院王利民、郭旭、赵健、牛耀辉在实验研究中给予的指导和帮助。

参考文献：

- [1] Geim A K. Graphene: status and prospects[J]. *Science*, 2009, 324: 1530-1534.
- [2] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306: 666-669.
- [3] Nguyen V H. Recent advances in experimental basic research on graphene and graphene-base nano structures[J]. *Adv Nat Sci Nanotechnol*, 2016, 7: 023001.
- [4] Wu Zhongshuai, Pei Songfeng, Ren Wencai, et al. Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 1756-1760.
- [5] Deng Jianhua, Zheng Ruiting, Yang Yumei, et al. Excellent field emission characteristics from few-layer graphene-carbon nanotube hybrids synthesized using

- radio frequency hydrogen plasma sputtering deposition[J]. *Carbon*, 2012, 50: 4732-4737.
- [6] 柳建龙. 基于石墨烯材料的场发射冷阴极关键技术研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2004. (Liu Jianlong. Research of field emission cold cathodes based on graphene materials. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2004)
- [7] Spindt C A, Brodie I, Humphrey L, et al. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cone[J]. *J Appl Phys*, 1976, 47: 5248-5263.
- [8] Mazurek B, Mielcarek W, Warycha J, et al. Field emission from graphene produced with use of chemical vapor deposition method[J]. *IEEE Trans Dielectrics and Electrical Insulation*, 2015, 22(6): 3498-3503.
- [9] Qian Min, Feng Tao, Ding Hui, et al. Electron field emission from screen-printed grapheme films[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20: 425702-425707.
- [10] Li Xuesong, Cai Weiwei, An Jinho, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. *Science*, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [11] Faugeras C, Nerriere A, Potemski M, et al. Few-layer graphene on SiC, pyrolytic graphite, and graphene: A Raman scattering study[J]. *Appl Rhys Lett*, 2008, 92: 011914.
- [12] Calizo I, Balandin A A, Bao W, et al. Temperature dependence of the Raman spectra of grapheme and grapheme multilayers[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(9): 2645-2649.
- [13] 曾正中. 实用脉冲功率技术引论[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 2003. (Zeng Zhengzhong. Practical introduction to pulse power technology. Xi'an: Shannxi Science and Technology Press, 2003)
- [14] Martin J C. Nanosecond pulse techniques[J]. *Proceedings of The IEEE*, 1992, 80(6): 934-945.
- [15] 王刚, 张喜波, 王俊杰, 等. 基于Tesla变压器和Blumlein线的低抖动重频脉冲发生器[J]. 强激光与粒子束, 2016, 28: 045005. (Wang Gang, Zhang Xibo, Wang Junjie, et al. A low-jitter repetitive pulsed generator based on Tesla transformer and Blumlein pulse forming line[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2016, 28: 045005)
- [16] 韩小莲, 邱爱慈, 盖同阳. 高电压脉冲气体开关稳定性研究[J]. 强激光与粒子束, 1995, 7(1): 81-85. (Han Xiaolian, Qiu Aici, Gai Tongyang. Study of the stability of a high voltage gas switch[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 1995, 7(1): 81-85)
- [17] 吕志忠, 吕志辉, 高娅娜, 等. 粗糙阴极气体火花开关性能的理论研究[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(6): 1359-1363. (Lü Zhizhong, Lü Zhihui, Gao Ya'na, et al. Theoretical research on properties of spark gap switch with rough cathode[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, 22(6): 1359-1363)