

# 石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响\*

郑钦仁<sup>1)</sup> 詹涪至<sup>2)</sup> 折俊艺<sup>1)</sup> 王建宇<sup>1)</sup> 石若立<sup>1)</sup> 孟国栋<sup>1)†</sup>

1) (西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

2) (国网四川省电力公司天府新区供电公司, 成都 610095)

(2023年11月11日收到; 2024年1月27日收到修改稿)

石墨烯具有优异的电学、热学和力学特性以及丰富的电子隧穿边缘, 是场发射阴极的良好材料. 本文通过调控化学气相沉积法制备石墨烯的生长参数, 分别制备了单层石墨烯薄膜、石墨烯岛、有缓冲层石墨烯等3种形貌石墨烯, 探究了石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响, 并结合 COMSOL 多物理场仿真分析了石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响机制. 实验结果表明, 相比于单层石墨烯薄膜, 石墨烯岛和有缓冲层石墨烯的开启场强分别降低至 5.55 V/ $\mu\text{m}$  和 5.83 V/ $\mu\text{m}$ , 最大场发射电流密度也分别提升至 40.3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  和 26.4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 另一方面, 在基底上连续分布的单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯场发射电流更稳定, 在 5 h 的测试中, 电流密度分别仅下降 2% 和 4%. 结合仿真结果可知, 石墨烯的形貌特征对其场发射过程中的电场分布特性和散热能力具有重要的影响. 石墨烯岛和有缓冲层石墨烯存在边界结构, 使得场发射过程中局部电场集中, 进而提升了场发射性能. 石墨烯岛在基底上离散分布, 未形成连续石墨烯薄膜, 缺乏焦耳热横向散热通道, 热量的积累将导致石墨烯岛发射体受到损伤, 并影响其场发射电流稳定性. 本文探究了石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响, 并分析了相关影响机制, 对石墨烯材料场发射性能的提高具有重要的意义.

关键词: 石墨烯, 形貌, 场发射, COMSOL 多物理场耦合

PACS: 61.48.Gh, 68.37.Vj, 72.80.Vp, 79.70.+q

DOI: 10.7498/aps.73.20231784

## 1 引言

石墨烯具有优异的电学<sup>[1]</sup>、热学<sup>[2]</sup>和力学<sup>[3]</sup>特性以及丰富的电子隧穿边缘, 是场发射阴极的良好材料<sup>[4]</sup>. 作为一种二维材料, 石墨烯具有极大的比表面积, 优异的机械性能、伸缩能力与柔性等显著优势, 在磁场控制场发射<sup>[5]</sup>、柔性显示器和微型 X 射线管的阴极材料<sup>[6]</sup>方面具有重要的应用前景. 此外, 石墨烯场发射源具有单色性和相干性, 非常适合用作点源、线源的阴极材料<sup>[7,8]</sup>, 在电子显微镜和光刻的高亮度高分辨率电子源方面展现了重要的应用前景.

石墨烯的制备方法很多, 包括机械剥离法<sup>[9]</sup>、氧化还原法<sup>[10]</sup>、电泳法<sup>[11]</sup>、化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)<sup>[12]</sup>等. 其中, 机械剥离法、氧化还原法、电泳法存在产率低、制备过程可控性差、电子集成困难等缺点<sup>[13,14]</sup>. 相比之下, CVD 是实现石墨烯大面积、低成本制备的有效方法. 值得一提的是, 在场发射过程中石墨烯薄膜的边界结构会显著增大局部电场, 有利于电子隧穿, 这种边缘效应有效降低了石墨烯场发射所需的外加电场, 增强了石墨烯薄膜的场发射性能. 然而, 石墨烯薄膜均匀、平坦分布于基底表面, 通常缺乏边界结构, 边缘场发射不明显<sup>[8]</sup>. 因此, 通过调控石墨烯的 CVD 生长参数制备不同形貌的石墨烯,

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51977169)、中央高校基本科研业务费 (批准号: xzy012023152, xtr062023001) 和电工材料电气绝缘全国重点实验室中青年基础研究创新基金 (批准号: EIP22315) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gdmengxjtu@xjtu.edu.cn

探究石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响,对石墨烯场发射性能的提高具有重要意义。

目前,已有大量研究通过调控石墨烯的 CVD 生长参数制备了不同形貌的石墨烯,并探究了各生长参数对石墨烯形貌的影响. Regmi 等<sup>[15]</sup>对 CVD 单层石墨烯薄膜在铜箔上的生长参数进行了综合研究,发现温度、气压、甲烷与氢气的比例是影响石墨烯生长的重要参数,利于单层石墨烯生长的最佳温度是 1000 °C,总气压为 0.5—1 Torr (1 Torr = 133.322 Pa),甲烷与氢气之比为 1:20. Liu 等<sup>[16]</sup>研究了低压 CVD 在铜箔基底上生长高质量单层和双层石墨烯的机制,发现较低的甲烷分压使石墨烯生长的成核中心更小、生长速率更慢,石墨烯的均匀性更高. 铜箔的纯度则对于单层或双层石墨烯的可控合成至关重要,在同一生长条件下,99.8% 纯度的铜箔上生长的石墨烯为双层,99.99% 纯度的铜箔上生长的石墨烯为单层,这是因为铜箔中的杂质大大提高了铜箔的催化能力. Deokar 等<sup>[17]</sup>在高质量 CVD 石墨烯的制备及清洁转移的实验中,通过调控石墨烯生长温度和 H<sub>2</sub> 浓度,控制石墨烯缓冲层的生长,获得了有大量缓冲层的石墨烯、有少量缓冲层的石墨烯、单层石墨烯薄膜,将石墨烯转移到任意基底上,发现其不含金属污染物、PMMA 残留物、无破损和孔洞。

相关研究表明,不同形貌的石墨烯其边界结构的分布情况存在差异,而石墨烯的边界结构有利于提高石墨烯的场发射性能. Kleshch<sup>[18]</sup>研究了沉积在石英片上的大面积 (~1 cm×1 cm) 石墨烯边界结构的场发射. 发现石英衬底上石墨烯的边界结构处观察到稳定的低电压场发射. 在超过 0.5 mA/cm 的高电流密度下,场发射性能迅速下降,并且发现边界结构附近区域膜结构发生不可逆损坏. 成桂霖等<sup>[19]</sup>通过激光表面织构技术,制备具有一定织构表面形貌的铜箔作为石墨烯的生长基底,并在该铜箔上生长了含大量边界结构的石墨烯岛. 场发射性能测试表明,相比于未处理的铜箔,织构化铜箔上生长的石墨烯岛场发射开启电场降低了 11%,场增强因子提高了 170%. 通过仿真说明石墨烯岛的大量边界结构有助于场发射性能的提升,而激光表面织构化后的铜箔上生长的石墨烯岛,有更高的边界结构利用率. Li<sup>[20]</sup>基于密度泛函理论的多尺度算法分析了碳纳米结构场发射的相关问题. 计算了碳纳米结构边缘场发射的场穿透与电荷分布,采用场

增强因子和功函数来描述势垒,计算电子在电场作用下的隧穿效应,并发现边界的势垒高度与施加电场有关,所施加的电场可以显著降低势垒高度. 研究结果对碳纳米结构场发射进行了更准确的定量描述,有助于加深对碳纳米结构场发射的理解。

本文通过调控石墨烯的 CVD 生长参数制备了单层石墨烯薄膜、石墨烯岛、有缓冲层石墨烯等 3 种形貌石墨烯,探究了石墨烯场发射性能随形貌特征的变化规律,并结合 COMSOL 多物理场仿真分析了石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响. 研究表明,相比于单层石墨烯薄膜,石墨烯岛和有缓冲层石墨烯在场发射过程中有更低的开启场强,更大的最大场发射电流密度,这归因于石墨烯岛更丰富的边界结构. 另一方面,在场发射电流稳定性测试中,石墨烯岛场发射电流稳定性较差,并在场发射过程中受到了明显的损伤,这是因为石墨烯岛在基底上离散分布,导致场发射产生的热量无法有效消散。

## 2 实验与测试

### 2.1 石墨烯的制备

通过 CVD 制备不同形貌的石墨烯,实验装置示意图如图 1(a) 所示. 首先,将铜箔裁剪为 1 cm×1 cm 大小作为石墨烯生长基底,为了去除表面杂质和氧化物,将铜箔分别在冰醋酸、丙酮、异丙醇和去离子水中浸泡 5 min. 将处理好的铜箔放在管式炉加热区中间的石英管内,在 300 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 的 Ar 和一定流量的 H<sub>2</sub> 氛围中快速加热到 1030 °C,保持该温度 30 min. 之后通入 CH<sub>4</sub> 进行石墨烯的生长,根据所生长石墨烯形貌的不同,CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub> 的流量以及生长时间可以按需求进行调节. 石墨烯生长完毕后,停止通入 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>,管式炉冷却到室温. 采用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 辅助的湿法转移,将生长好的石墨烯从铜箔转移到含氧化层硅片基底上,以便后续的特征与测试<sup>[21]</sup>.

### 2.2 石墨烯的表征与场发射性能测试

采用 Olympus 公司的偏光显微镜 (BX51-P), Zessi 公司的场发射扫描电镜 (GeminiSEM 500) 观察转移到含氧化层硅片基底上石墨烯样品的表面形貌,采用入射波长为 514 nm 的显微共聚焦拉曼光谱仪 (Renishaw in Via) 进行石墨烯层数、缺陷质量的表征。

石墨烯的场发射测试系统示意图和实物图如图 1(b), (c) 所示, 测试电路主要由高压直流源、保护电阻、微安表以及场发射电极构成. 场发射电极采用二级结构, 其中阳极为平整的金属板或 ITO 玻璃, 阴极为石墨烯样品, 电极之间通过石英玻璃隔离, 调整石英玻璃的厚度, 将电极间距调节为 200  $\mu\text{m}$ .

场发射测试时, 分别将阳极和阴极接入高压直流源和地, 当真空度达到  $10^{-3}$  Pa 以下时可开始加压并进行场发射测试. 测试初期, 按照 100 V 的步长增大电压, 当微安表出现示数后减小加压步长, 直到电源电压达到真空腔接口最大耐压值 (3000 V) 或发生打火现象后停止测试. 对于场发射电流稳定性测试, 本文通过记录恒定电压下电流密度的变化情况来反映场发射电流稳定性, 测量时间为 5 h. 单层石墨烯薄膜、石墨烯岛、有缓冲层石墨烯分别施加 1700, 1550, 1350 V 电压, 以使石墨烯样品输出的初始电流密度接近最大场发射电流密度.

### 3 结果与讨论

#### 3.1 石墨烯的 CVD 生长参数与表征

通过调控石墨烯的 CVD 生长参数, 制备了单层石墨烯薄膜、石墨烯岛、有缓冲层石墨烯等 3 种形貌石墨烯, 相关生长参数如表 1 所示. 在生长温度 1030  $^{\circ}\text{C}$ , 甲烷浓度 2 sccm, 氢气浓度 20 sccm,

生长时间 5 min 的条件下, 制备得到单层石墨烯薄膜. 探究石墨烯的 CVD 生长参数对石墨烯形貌的影响, 发现过量的氢气对石墨烯具有刻蚀作用, 增加氢气浓度到 30 sccm, 可制备得到石墨烯岛. 过量的甲烷使生长过程可裂解甲烷数量变多, 增大甲烷浓度到 5 sccm, 可以制备得到有缓冲层石墨烯.

转移前铜箔上石墨烯的光镜、电镜表征结果如图 2 所示. 图 2(a)—(c) 为转移前石墨烯的光镜图, 由于单层石墨烯的厚度仅为 0.34 nm, 难以在光镜下直接观察生长在铜箔基底上的石墨烯样品, 只能观察到铜箔在 Ar 与  $\text{H}_2$  氛围中退火后铜晶粒表面形态重新排列生成的条状纹理. 为通过光镜观察石墨烯的形貌, 通常需要将石墨烯转移到  $\text{SiO}_2$  等基底上, 利用可见光在石墨烯和基底表面间的干涉现象, 使石墨烯和基底之间出现对比度, 从而根据颜色变化观察石墨烯的形貌. 图 2(d)—(f) 为转移前单层石墨烯薄膜、石墨烯岛、有缓冲层石墨烯的电镜图, 可以清楚看到 3 种石墨烯样品的形貌与铜箔的条状纹理.

转移后硅片基底上石墨烯的光镜、电镜、拉曼光谱表征结果如图 3 所示. 从光镜、电镜表征结果可知单层石墨烯薄膜是表面均匀、杂质较少的完整连续石墨烯薄膜; 石墨烯岛由在基底上呈岛状离散分布的石墨烯晶核组成; 有缓冲层石墨烯表面多次形核, 大部分区域被石墨烯缓冲层覆盖, 对比图 2(a)—(c), 石墨烯样品在转移后无明显破损、杂质, 结构完整. 由拉曼光谱图可知石墨烯在 1350,

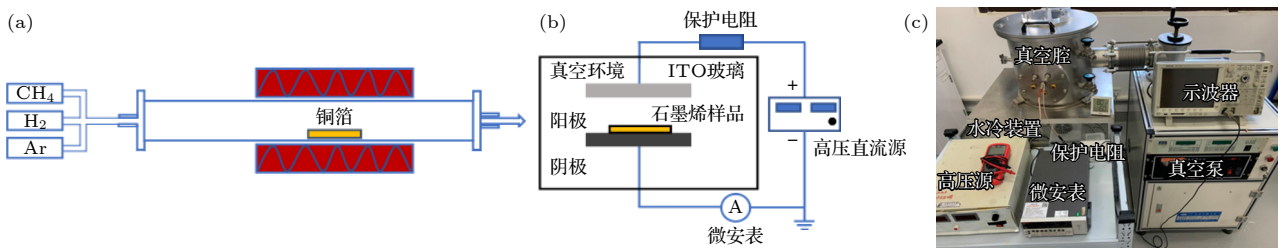


图 1 (a) 石墨烯生长实验装置示意图; (b) 场发射测试系统示意图; (c) 场发射测试系统实物图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the experimental setup for graphene growth; (b) schematic diagram of the testing system for field emission; (c) physical diagram of the testing system for field emission.

表 1 不同形貌石墨烯的 CVD 生长参数

Table 1. CVD growth parameters of graphene with different morphologies.

石墨烯形貌类型	生长温度/ $^{\circ}\text{C}$	甲烷浓度/sccm	氢气浓度/sccm	生长时间/min
单层石墨烯薄膜	1030	2	20	5
石墨烯岛	1030	2	30	5
有缓冲层石墨烯	1030	5	20	5

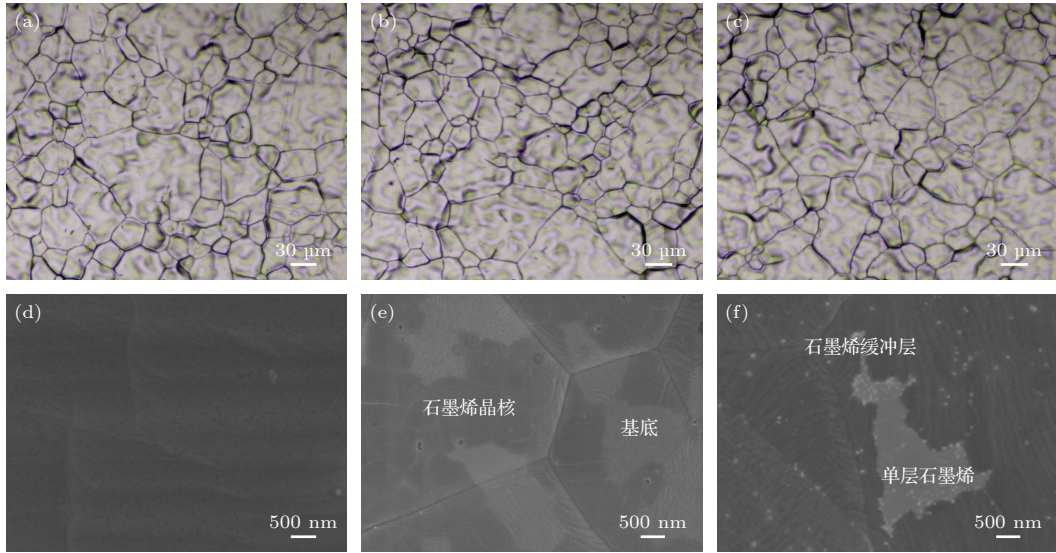


图 2 转移前的石墨烯. 光镜图 (a) 单层石墨烯薄膜; (b) 石墨烯岛; (c) 有缓冲层石墨烯. 电镜图 (d) 单层石墨烯薄膜; (e) 石墨烯岛; (f) 有缓冲层石墨烯

Fig. 2. Graphene before transferring. Optical microscope images of (a) single-layer grapheme, (b) graphene islands, (c) graphene with buffer layers. Scanning electron microscope images of (d) single-layer grapheme, (e) graphene islands, (f) graphene with buffer layers.

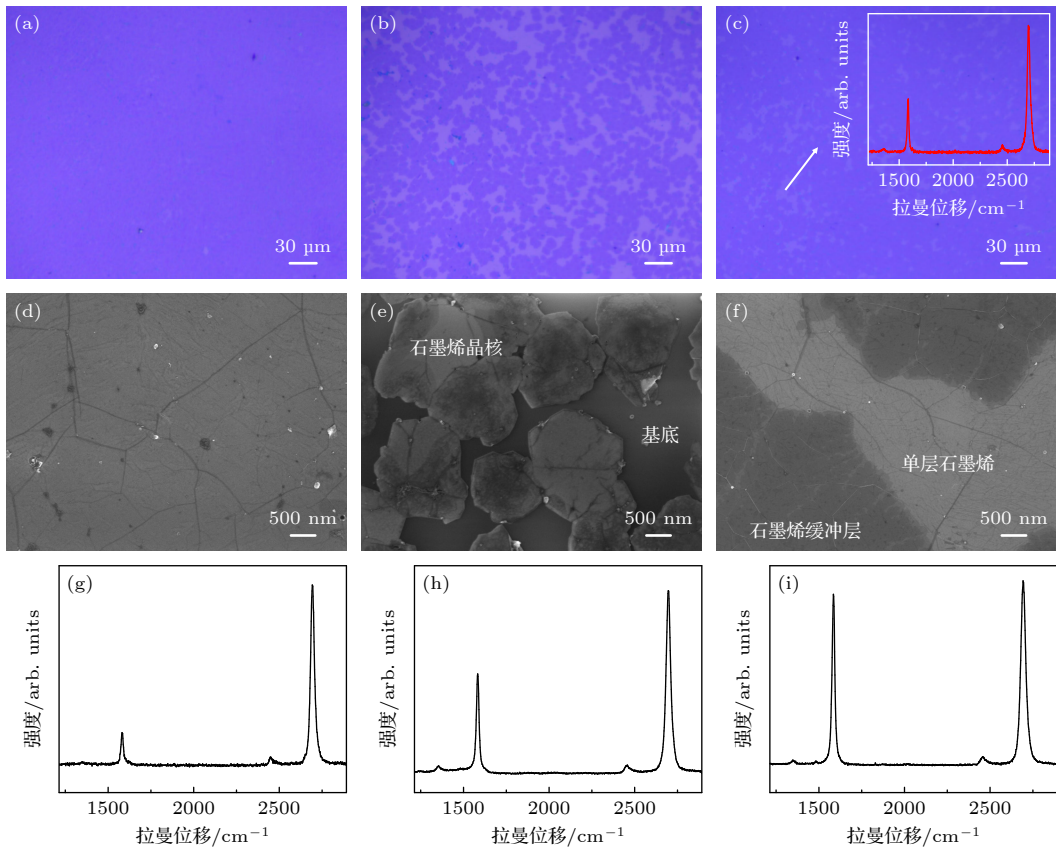


图 3 转移后的石墨烯. 光镜图 (a) 单层石墨烯薄膜; (b) 石墨烯岛; (c) 有缓冲层石墨烯. 电镜图 (d) 单层石墨烯薄膜; (e) 石墨烯岛; (f) 有缓冲层石墨烯. 拉曼光谱图 (g) 单层石墨烯薄膜; (h) 石墨烯岛; (i) 有缓冲层石墨烯

Fig. 3. Graphene after transferring. Optical microscope images of (a) single-layer grapheme, (b) graphene islands, (c) graphene with buffer layers. Scanning electron microscope images of (d) single-layer grapheme, (e) graphene islands, (f) graphene with buffer layers. Raman spectra images of (g) single-layer grapheme, (h) graphene islands, (i) graphene with buffer layers.

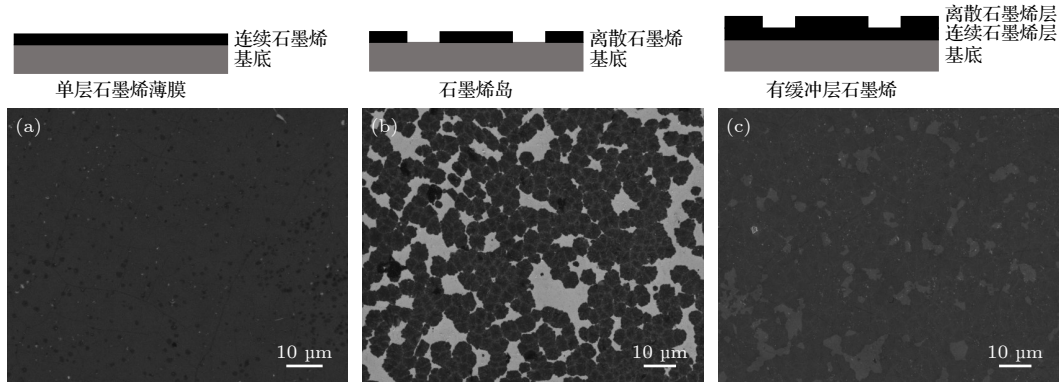


图 4 不同形貌石墨烯宏观形貌电镜表征结果及结构示意图 (a) 单层石墨烯薄膜; (b) 石墨烯岛; (c) 有缓冲层石墨烯

Fig. 4. Scanning electron microscope images and schematic diagrams of graphene with different macroscopic morphologies: (a) Single-layer graphene; (b) graphene islands; (c) graphene with buffer layers.

1580 和  $2580 \text{ cm}^{-1}$  有特征峰 D 峰、G 峰和 2D 峰. 对于单层石墨烯薄膜, 2D 峰与 G 峰的强度比值为 5.42, 远大于单层石墨烯的标准值 2<sup>[22]</sup>, 表明所制备的石墨烯薄膜为单层, 而 D 峰与 G 峰的强度比值仅为 0.01, 表明单层石墨烯薄膜缺陷少、质量高. 对于石墨烯岛, 2D 峰与 G 峰的比值接近 2, 表明离散分布的石墨烯晶核为单层, 但 D 峰与 G 峰的比值上升到了 0.06, 表明相较于单层石墨烯薄膜, 石墨烯岛的缺陷程度更大, 这是由于氢气对石墨烯的刻蚀作用; 对于有缓冲层石墨烯, 如图 3(c) 光镜图像中浅色部分的拉曼光谱图, 2D 峰与 G 峰比值接近 2, 为单层, 深色部分的拉曼光谱图如图 3(i) 所示, 2D 峰与 G 峰比值接近 1, 为双层<sup>[23]</sup>, 表明有缓冲层石墨烯表面多次形核, 形成了未完全连接成膜的石墨烯缓冲层, 石墨烯缓冲层覆盖处为双层, 未被石墨烯缓冲层覆盖处为单层. 无论是否被缓冲层覆盖, 有缓冲层石墨烯拉曼光谱中, D 峰与 G 峰的强度比值都为 0.03, 表明有缓冲层石墨烯缺陷较少, 质量较高.

图 4 所示为不同形貌石墨烯的宏观形貌电镜表征结果, 结合图 2、图 3 表征结果可知, 石墨烯岛由直径为  $5 \mu\text{m}$  左右的不规则多边形石墨烯晶核在基底上离散分布组成, 具有较为丰富的边界结构. 有缓冲层石墨烯为表面覆盖未完全连接成膜的石墨烯缓冲层的连续单层石墨烯. 如图 4 插图所示, 最终可以得出不同形貌石墨烯的结构示意图.

### 3.2 石墨烯场发射性能随形貌特征的变化规律

开启场强和最大场发射电流密度是评价场发射性能的两个重要指标. 根据 Flower-Nordheim

(F-N) 理论, 场发射电流密度和外加电场遵循 F-N 方程, 如 (1) 式:

$$J_0 = \frac{A\bar{E}^2}{\phi} \exp \left[ -\frac{B\phi^{3/2}}{E} \theta \left( C \frac{\sqrt{E}}{\phi} \right) \right], \quad (1)$$

其中,  $J_0$  为场发射电流密度,  $\bar{E}$  为阴极表面局部电场强度,  $\phi$  为石墨烯逸出功,  $A$ ,  $B$  和  $C$  为常数, 分别为  $1.54 \times 10^{-6}$ ,  $6.83 \times 10^7$  和  $3.97 \times 10^{-4}$ .

考虑到场发射阴极材料表面形貌会使局部电场集中, 可用场增强因子  $\beta$  描述场发射阴极材料表面形貌对局部电场强度  $E$  的增强作用, 如 (2) 式:

$$\bar{E} = \beta E. \quad (2)$$

将 (2) 式代入 (1) 式取对数可得  $\ln(j/E^2)$  和  $1/E$  的关系式, 即 F-N 曲线, 如 (3) 式:

$$\ln \left( \frac{j}{E^2} \right) = -\frac{B\phi^{3/2}}{\beta} \cdot \frac{1}{E} + \ln \left( \frac{A\beta^2}{\phi} \right). \quad (3)$$

在已知 F-N 曲线斜率  $k_{1/E}$  的情况下, 可计算出场增强因子, 如 (4) 式:

$$\beta = -\frac{B\phi^{3/2}}{K_{1/E}}. \quad (4)$$

图 5 所示为不同形貌石墨烯的场发射电流密度-电场强度 (emission current density-electric field strength,  $J$ - $E$ ) 曲线与 F-N 曲线. 根据 F-N 理论, 如果发生了场发射, F-N 曲线的函数图像呈负线性关系<sup>[24]</sup>, 从图 5(b) 可以看到, 不同形貌石墨烯 F-N 曲线函数图像均呈负线性关系, 可知不同形貌石墨烯场发射的电流均来源于场发射. 从图 5(a) 可以看到, 单层石墨烯薄膜的开启场强较高, 为  $7.95 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 所能达到的最大场发射电流密度为  $7.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 相较于单层石墨烯薄膜, 石墨烯

岛和有缓冲层的性能更优异, 开启场强分别为  $5.55 \text{ V}/\mu\text{m}$  和  $5.83 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 最大场发射电流密度分别为  $40.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $26.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . 线性拟合得出 F-N 曲线的斜率, 并根据 (4) 式可计算出单层石墨烯薄膜、石墨烯岛和有缓冲层石墨烯样品的场增强因子为 336, 1240 和 1605.

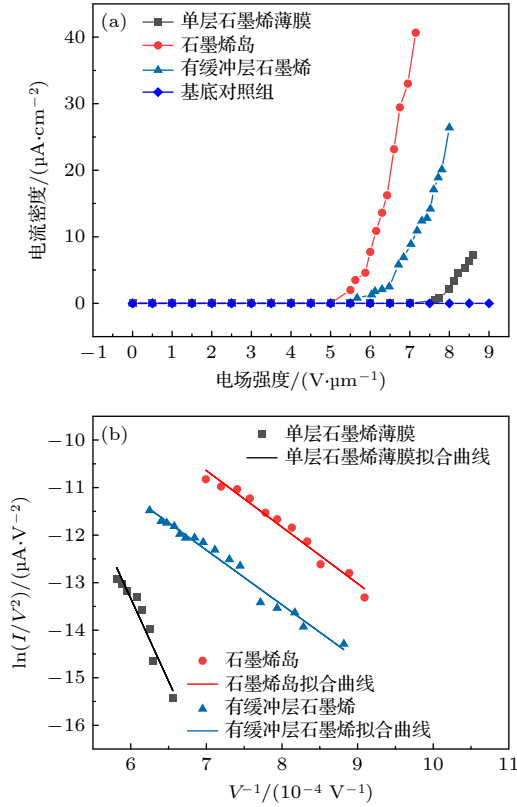


图 5 不同形貌石墨烯场发射性能 (a)  $J$ - $E$  曲线; (b) F-N 曲线

Fig. 5. Field emission properties of graphene with different morphologies: (a)  $J$ - $E$  curves; (b) F-N curves.

场发射电流稳定性是场发射性能的重要指标, 在场发射显示技术领域至关重要, 电流密度随时间的变化 (emission current density-time,  $J$ - $T$ ) 如图 6 所示. 经过 5 h 测试, 3 种形貌石墨烯样品中单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯具有优异的场发射电流稳定性, 电流密度分别仅下降约 2% 和 4%, 石墨烯岛场发射电流稳定性较差, 在测试的前 50 min, 电流密度下降 3%, 之后场发射性能迅速劣化, 在测试的后 250 min, 电流密度下降了约 50%.

石墨烯岛和有缓冲层石墨烯与单层石墨烯薄膜的区别在于, 它们都有尚未连接成膜的石墨烯形成边界结构. 这样的边界结构会使场发射过程中局部电场集中, 有利于提升石墨烯的场发射性能. 为

了进一步说明边界结构对局部电场的影响, 利用 COMSOL 多物理场仿真分别对有边界结构和无边界结构的石墨烯进行静电场仿真. 模型建立如下, 石墨烯连续薄膜模型宽高分别设置为  $200$  和  $5 \mu\text{m}$ , 边界结构模型在连续薄膜模型的基础上均匀分布了两个  $35 \mu\text{m}$  间隙, 电极为宽  $200 \mu\text{m}$ , 高  $10 \mu\text{m}$  的铜电极. 设置场发射真空间隙为  $200 \mu\text{m}$ , 阳极铜电极施加  $750 \text{ V}$  电压, 阴极石墨烯材料接地, 外部边界采用零电荷边界条件, 界面无自由电荷分布, 电位移矢量法向连续. 图 7 为石墨烯电场分布云图,

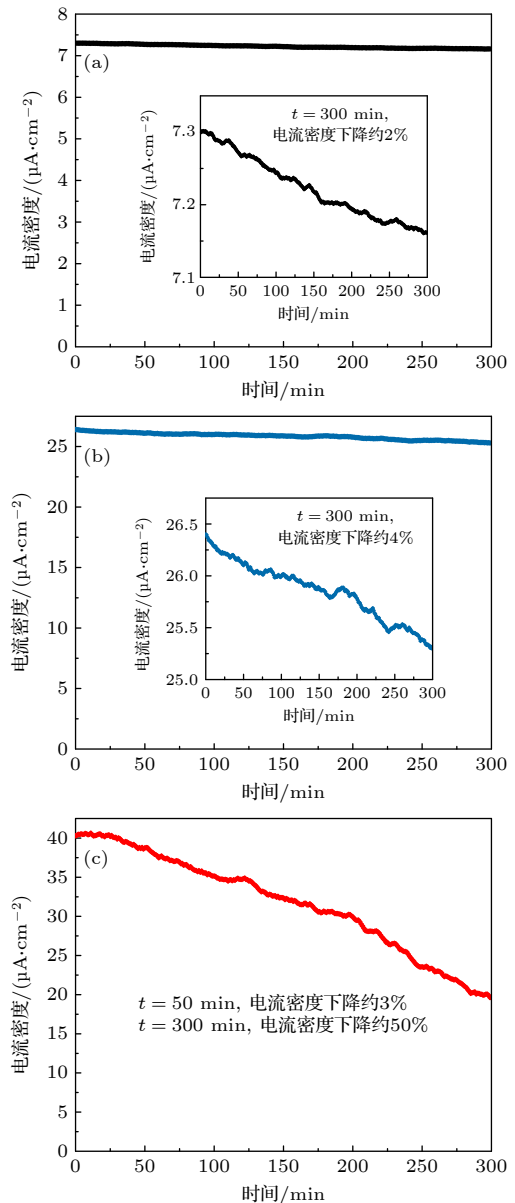


图 6 不同形貌石墨烯场发射电流稳定性 (a) 单层石墨烯薄膜; (b) 有缓冲层石墨烯; (c) 石墨烯岛

Fig. 6. Field emission current stability of graphene with different morphologies: (a) Single-layer graphene; (b) graphene with buffer layers; (c) graphene islands.

相比于单层石墨烯薄膜, 石墨烯岛和有缓冲层石墨烯在场发射过程中, 有更低的开启场强, 更大的最大场发射电流密度, 这归因于石墨烯岛更丰富的边界结构. 另一方面, 在场发射电流稳定性测试中, 石墨烯岛场发射电流稳定性较差, 并在场发射过程中受到了明显的损伤, 这是因为石墨烯岛在基底上离散分布, 场发射时产生的热量无法有效消散, 这导致石墨烯岛发射体受到损伤, 严重影响了石墨烯岛场发射电流的稳定性.

石墨烯岛和有缓冲层石墨烯都存在边界结构, 相比于单层石墨烯薄膜, 开启场强更低, 最大场发射电流密度更大. 其中, 石墨烯岛又具有更优异在场发射性能, 这是因为石墨烯岛的 CVD 生长参数中氢气的浓度为 30 sccm, 此浓度下氢气的刻蚀作用远大于催化作用<sup>[25]</sup>, 这有利于制备具有丰富边界结构的石墨烯岛. 而有缓冲层石墨烯的 CVD 生长参数中氢气和甲烷的浓度分别为 20 和 5 sccm, 20 sccm 氢气主要起催化石墨烯生长的作用, 过量的甲烷进一步促进了石墨烯的生长, 因此石墨烯薄膜表面会继续多次形核, 形成石墨烯缓冲层. 但由于铜箔基底生长石墨烯属于自限制生长, 当底层石

烯覆盖铜箔后, 铜箔的催化作用消失, 石墨烯薄膜表面的形核无法完全成连接成膜, 形成了存在少量边界结构的缓冲层, 相较于石墨烯岛, 有缓冲层石墨烯的边界结构更少, 场发射的开启场强更大, 最大场发射电流密度更低.

综上所述, 石墨烯的边界结构是场发射的主要点位, 石墨烯样品的场发射性能与边界结构的丰富程度正相关. 相关文献<sup>[26–28]</sup>亦表明石墨烯的边界结构有利于场发射, 而石墨烯薄膜的平坦部分在场发射过程中几乎没有观察到场发射电流<sup>[29]</sup>.

图 8 所示为不同形貌石墨烯场发射后的扫描电镜图. 可以看到单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯在场发射后形貌保持完好, 而石墨烯岛出现了明显的损伤 (如图 8(c) 箭头所示). 单层石墨烯薄膜、石墨烯岛和有缓冲层石墨烯在形貌上除了有无边界结构的区别外, 还有是否存在连续薄膜的区别. 单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯在基底上为连续分布, 而石墨烯岛属于离散分布, 石墨烯在基底上的分布情况将影响石墨烯的散热.

为探究石墨烯的形貌特征对场发射过程中散热能力的影响, 在 COMSOL 多物理场仿真中采用

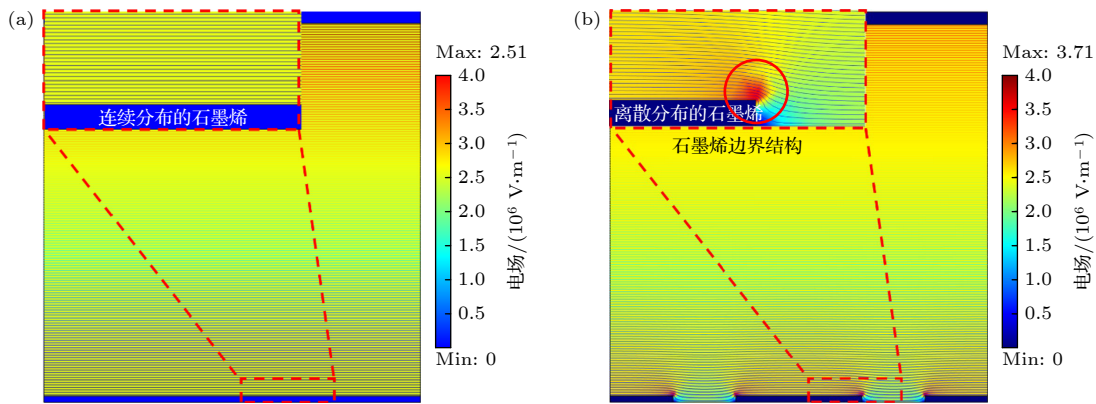


图 7 石墨烯电场分布云图 (a) 连续薄膜; (b) 边界结构

Fig. 7. Electric field distribution map of graphene: (a) Continuous layer; (b) edge.

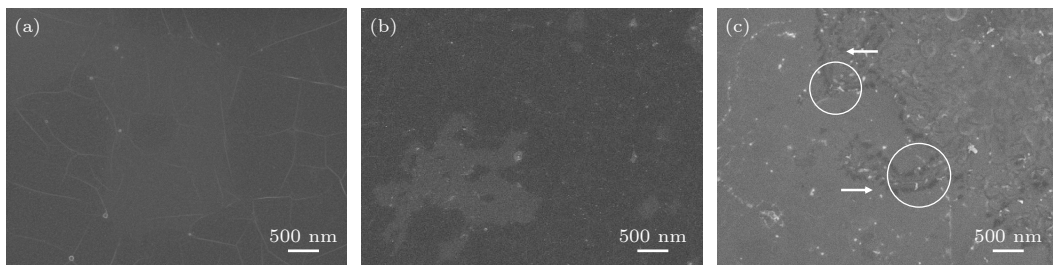


图 8 场发射后石墨烯的电镜图 (a) 单层石墨烯薄膜; (b) 有缓冲层石墨烯; (c) 石墨烯岛

Fig. 8. Scanning electron microscope images of graphene after field emission: (a) Single-layer graphene; (b) graphene with buffer layers; (c) graphene islands.

固体传热模型和电流模型. 根据单层石墨烯薄膜、石墨烯岛、有缓冲层石墨烯的形貌特征建立了计算模型. 石墨烯材料的基底均为宽  $100\ \mu\text{m}$ , 高  $5\ \mu\text{m}$  的硅片; 单层石墨烯薄膜为表面均匀、完整连续的石墨烯薄膜, 其宽高分别设置为  $100$  和  $1\ \mu\text{m}$ ; 石墨烯岛由在基底上呈岛状离散分布的石墨烯晶核组成, 建模为两个宽高分别为  $25\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$ , 间距为  $10\ \mu\text{m}$  的石墨烯. 有缓冲层石墨烯表面多次形核, 大部分区域被石墨烯缓冲层覆盖, 因此计算模型为单层石墨烯薄膜上覆盖一层石墨烯岛. 石墨烯和硅片的导热系数分别设置为  $660\ \text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$  和  $173\ \text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$ <sup>[30]</sup>, 除硅片底部的所有外部边界设置为热绝缘, 硅片的初始温度设置为室温 ( $293\ \text{K}$ ), 场发射电流设置为  $40\ \mu\text{A}$ , 石墨烯与硅片之间的电接触设定为欧姆接触.

温度分布情况如图 9 所示, 场发射后单层石墨烯薄膜的最高温度为  $352\ \text{K}$ , 有缓冲层石墨烯的最高温度为  $558\ \text{K}$ , 而石墨烯岛的最高温度高达  $776\ \text{K}$ , 这种温度差异与基底上石墨烯是否形成连续薄膜有关. 单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯在基底上连续分布, 形成了焦耳热横向散热通道, 这有利于场发射过程中的热平衡. 石墨烯岛在基底上离散分布, 缺乏焦耳热横向散热通道, 场发射过程中产生的热量无法有效消散, 热量的积累最终导致石墨烯岛发射体受到损伤, 严重影响了石墨烯岛场发射电流的稳定性. 如图 6(c), 石墨烯岛在场发射

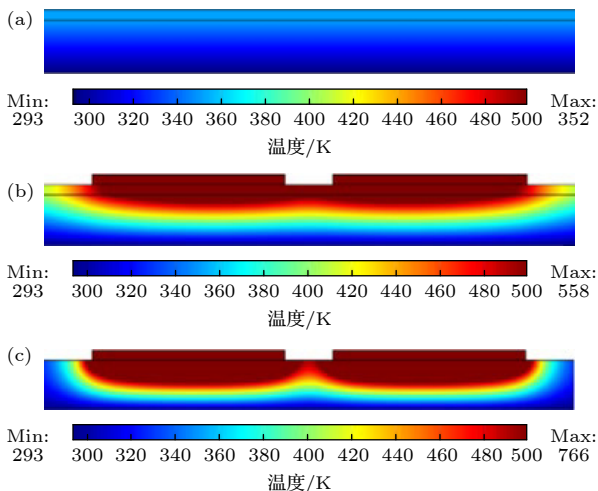


图 9 石墨烯场发射温度分布情况 (a) 单层石墨烯薄膜; (b) 有缓冲层石墨烯; (c) 石墨烯岛

Fig. 9. Temperature distribution of graphene after field emission: (a) Single-layer graphene; (b) graphene with buffer layers; (c) graphene islands.

电流稳定性测试进行  $50\ \text{min}$  后, 输出电流迅速下降, 并最终下降了近  $50\%$ .

综上所述, 连续分布的石墨烯薄膜提供了焦耳热横向散热通道, 能有效消散场发射过程中产生的热量, 是克服石墨烯边界结构在场发射过程中因热量积累而造成不可逆损坏, 保证石墨烯场发射电流稳定性的关键因素.

## 4 结 论

本文通过调控石墨烯 CVD 生长参数制备了不同形貌的石墨烯, 并进行场发射性能测试, 得出了不同形貌石墨烯场发射性能的  $J-E$  曲线、 $F-N$  曲线、 $J-T$  曲线, 并通过开启场强、最大场发射电流密度、场发射电流稳定性来评价石墨烯的场发射性能. 将 COMSOL 多物理场仿真与场发射性能测试结果相结合, 从电场分布特性和散热能力的角度分析了石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响, 得出以下结论.

1) 石墨烯的边界结构有利于增强石墨烯的场发射性能, 是场发射的主要点位. 场发射性能测试表明, 单层石墨烯薄膜的开启场强为  $7.95\ \text{V}/\mu\text{m}$ , 能达到的最大场发射电流密度为  $7.3\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 对于石墨烯岛和有缓冲层石墨烯, 开启场强分别降低至  $5.55\ \text{V}/\mu\text{m}$  和  $5.83\ \text{V}/\mu\text{m}$ , 最大场发射电流密度也分别提升至  $40.3\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$  和  $26.4\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 这是因为石墨烯岛和有缓冲层石墨烯存在边界结构, 使得场发射过程中局部电场集中, 进而提升场发射性能. 相较于有缓冲层石墨烯, 石墨烯岛有更丰富的边界结构, 故其开启场强更低, 最大场发射电流密度也更大.

2) 连续分布的石墨烯薄膜会形成焦耳热横向散热通道, 可有效消散场发射过程中产生的热量, 是克服石墨烯边界结构在场发射过程中热量积累造成不可逆损伤, 保证石墨烯场发射电流稳定性的关键因素. 场发射性能测试后, 石墨烯岛观察到明显损伤, 而单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯表面形貌保持完好. 同时, 单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯具有优异的场发射电流稳定性, 在  $5\ \text{h}$  的测试中, 电流密度仅分别下降  $2\%$  和  $4\%$ . 这是因为单层石墨烯薄膜和有缓冲层石墨烯在基底上连续分布, 形成了焦耳热横向散热通道, 能有效消散场发射过程产生的热量, 有利于场发射电流稳定输出.

石墨烯岛在基底上离散分布, 缺乏焦耳热横向散热通道, 热量的积累最终导致石墨烯岛发射体受到损伤, 严重影响了石墨烯岛场发射电流的稳定性.

本文探究了石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响, 并分析了相关影响机制, 对石墨烯材料场发射性能的提高具有重要的意义.

## 参考文献

- [1] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [2] Prasher R 2010 *Science* **328** 185
- [3] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [4] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [5] Chen Y C, Chen J, Li Z B 2023 *Nanomaterials* **13** 2437
- [6] Patra A, More M A, Late D J, Rout C S 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 11059
- [7] Shao X Y, Srinivasan A, Ang W K, Khurshheed A 2018 *Nat. Commun.* **9** 1288
- [8] Yamaguchi H, Murakami K, Eda G, Fujita T, Guan P, Wang W H, Gong C, Boisse J, Miller S, Acik M, Cho K, Chabal Y J, Chen M W, Wakaya F, Takai M, Chhowalla M 2011 *ACS Nano* **5** 4945
- [9] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [10] Chen H, Peng T J, Liu B, Sun H J, Lie D H 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 080701 (in Chinese) [陈浩, 彭同江, 刘波, 孙红娟, 雷德会 2017 物理学报 **66** 080701]
- [11] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, Heer W A D 2006 *Science* **312** 1191
- [12] Li X, Cai W, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Nano Lett.* **9** 4268
- [13] Meng G D, Zhan F Z, She J Y, Xie J A, Zheng Q R, Cheng Y H, Yin Z Y 2023 *Nanoscale* **15** 15994
- [14] Xie J A, Meng G D, Chen B Y, Li Z, Yin Z Y, Cheng Y H 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 45716
- [15] Regmi M, Chisholm M F, Eres G 2012 *Carbon* **50** 134
- [16] Liu W, Li H, Xu C, Khatami Y, Banerjee K 2011 *Carbon* **49** 4122
- [17] Deokar G, Avila J, Razado-Colambo I, Codron J L, Boyaval C, Galopin E, Asensio M C, Vignaud D 2015 *Carbon* **89** 82
- [18] Kleshch V I, Bandurin D A, Orekhov A S, Purcell S T, Obraztsov A N 2015 *Appl. Surf. Sci.* **357** 1967
- [19] Cheng G L, Yang J J, Quan S, Zhong J, Yu J S 2022 *Vacuum Sci. Tech.* **42** 290(in Chinese) [成桂霖, 杨健君, 全盛, 钟健, 于军胜 2022 真空科学与技术学报 **42** 290]
- [20] Li Z B 2015 *Ultramicroscopy* **159** 162
- [21] Zhang X B, Qing F Z, Li X S 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 096801 (in Chinese) [张晓波, 青芳竹, 李雪松 2019 物理学报 **68** 096801]
- [22] Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L 2007 *Nano Lett.* **7** 238
- [23] Wang Y Y, Ni Z H, Yu T, Shen Z X, Wang H M, Wu Y H, Chen W, Shen Wee A T 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 10637
- [24] Fowler R H, Nordheim L 1928 *Proc. R. Soc. Lond. A* **119** 173
- [25] Zhang X, Wang L, Xin J, Yakobson B I, Ding F 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 3040
- [26] Lee S W, Lee S S, Yang E H 2009 *Nanoscale Res. Lett.* **4** 1218
- [27] Qian M, Feng T, Ding H, Lin L, Li H, Chen Y, Sun Z 2009 *Nanotechnology* **20** 425702
- [28] Liu J, Zeng B, Wu Z, Zhu J, Liu X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 033109
- [29] Xiao Z M, She J C, Deng S Z, Tang Z K, Li Z B, Lu J M, Xu N S 2010 *ACS Nano* **4** 6332
- [30] Tang S, Zhang Y, Zhao P, Zhan R, Chen J, Deng S 2021 *Nanoscale* **13** 5234

# Influence of morphological characteristics of graphene on its field emission properties\*

Zheng Qin-Ren<sup>1)</sup> Zhan Fu-Zhi<sup>2)</sup> She Jun-Yi<sup>1)</sup> Wang Jian-Yu<sup>1)</sup>  
Shi Ruo-Li<sup>1)</sup> Meng Guo-Dong<sup>1)†</sup>

1) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation of Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Tianfu New District Power Supply Company State Grid, Sichuan Electric Power Company, Chengdu 610095, China*)

( Received 11 November 2023; revised manuscript received 27 January 2024 )

## Abstract

Graphene is one of the most potential field emission cathode materials due to its excellent electrical, thermal, and mechanical properties, as well as rich edge structures. In this paper, we study the growth parameters of graphene prepared by chemical vapor deposition, and prepare three kinds of morphologies of graphene: single-layer graphene, graphene islands, and graphene with buffer layers, and then we explore the influence of the morphological characteristics of graphene on its field emission properties, and analyze the mechanism of influence of the morphological characteristics of graphene on its field emission properties through COMSOL. Comparing with single-layer graphene, the turn-on field of graphene islands and that of graphene with buffer layers decrease to 5.55 V/ $\mu\text{m}$  and 5.85 V/ $\mu\text{m}$ , respectively. The current densities also increase to 40.3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  and 26.4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , respectively. On the other hand, the field emission currents of single-layer graphene and graphene with buffer layers are more stable. In a 5-hour test, the current densities only decrease by 2% and 4%, respectively. COMSOL simulation shows that the morphological characteristics of graphene have significant influences on the electric field distribution characteristics and heat dissipation capacity. Graphene islands and graphene with buffer layers have exposed edges, leading to local electric field concentration, and thus improving field emission properties. The graphene islands are distributed discretely on the substrate, forming no continuous graphene film and lacking transverse heat dissipation channels, so the accumulation of heat will cause damage to the graphene emitter, and affect the stability of its field emission current. This study will be of great benefit to the understanding of the influence of the morphological characteristics of graphene on its field emission properties, and improving the field emission properties of graphene materials.

**Keywords:** graphene, morphology, field emission, COMSOL multiphysics

**PACS:** 61.48.Gh, 68.37.Vj, 72.80.Vp, 79.70.+q

**DOI:** [10.7498/aps.73.20231784](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231784)

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51977169), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant Nos. xzy012023152, xtr062023001), and the State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, China (Grant No. EIPE22315).

† Corresponding author. E-mail: [gdmengxjtu@xjtu.edu.cn](mailto:gdmengxjtu@xjtu.edu.cn)



## 石墨烯的形貌特征对其场发射性能的影响

郑钦仁 詹涪至 折俊艺 王建宇 石若立 孟国栋

### Influence of morphological characteristics of graphene on its field emission properties

Zheng Qin-Ren Zhan Fu-Zhi She Jun-Yi Wang Jian-Yu Shi Ruo-Li Meng Guo-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 086101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231784

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231784>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 液态镓在石墨烯表面的润湿性及形貌特征

Wettability and morphology of liquid gallium on graphene surface

物理学报. 2018, 67(14): 149601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172717>

#### 四方结构GaN纳米线制备、掺杂调控及其场发射性能研究

Preparation, doping modulation and field emission properties of square-shaped GaN nanowires

物理学报. 2020, 69(16): 167805 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200445>

#### 太赫兹辐射场下的石墨烯光生载流子和光子发射

Photon-excited carriers and emission of graphene in terahertz radiation fields

物理学报. 2018, 67(2): 027801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171730>

#### 扭转双层石墨烯物理性质、制备方法及其应用的研究进展

Review of fabrication methods, physical properties, and applications of twisted bilayer graphene

物理学报. 2018, 67(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181432>

#### 变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报. 2018, 67(7): 076301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

#### 石墨烯尺寸和分布对石墨烯/铝基复合材料裂纹扩展的影响

Effects of graphene size and arrangement on crack propagation of graphene/aluminum composites

物理学报. 2022, 71(13): 134702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212203>