

石墨烯薄膜原子氧剥蚀行为及电阻特性

姜海富¹, 张汉宇², 姜利祥¹, 柴丽华³

(1.北京卫星环境工程研究所, 北京 100094; 2.北京卫星制造厂, 北京 100080;
3.北京工业大学, 北京 100124)

摘要: 目的 研究石墨烯薄膜在原子氧空间环境的适应性, 为其在航天器上应用提供参考。方法 采用刮涂法制备石墨烯薄膜, 将石墨烯薄膜材料及石墨烯电阻传感器置于微波源原子氧设备内开展原子氧试验, 原子氧剂量分别为 3.0×10^{20} atoms/cm² 和 7.5×10^{20} atoms/cm², 研究薄膜表面形貌、结构、成分及电阻性能的变化。结果 采用刮涂法可制备氧含量较低的石墨烯薄膜, 原子氧剂量为 7.5×10^{20} atoms/cm² 情况下, 石墨烯薄膜的厚度损失为 5.3 μm, 原子氧反应率为 7.14×10^{-25} atoms/cm³。原子氧作用后, 石墨烯薄膜中碳原子无序程度增大, C—O、—COOH 官能团含量降低, C=O 官能团含量增加。石墨烯电阻传感器的 R_0/R 比值随原子氧剂量增加线性降低, 0.8 μm 厚度薄膜可探测最大原子氧剂量为 5×10^{19} atoms/cm², 增加薄膜厚度有望提高传感器的使用寿命。结论 得到了石墨烯薄膜厚度损失、原子氧反应率、微观结构及电阻特性的变化规律, 可为石墨烯薄膜的空间应用提供技术支撑。

关键词: 石墨烯; 原子氧; 传感器; 反应率

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.03.007

中图分类号: TJ04; V45 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)03-0039-06

Atomic Oxygen Erosion Behavior and Resistance Characteristic of Graphene Film

JIANG Hai-fu¹, ZHANG Han-yu², JIANG Li-xiang¹, CHAI Li-hua³

(1. Beijing Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China; 2. Beijing Satellite Manufacturing Factory, Beijing 100080, China; 3. Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

ABSTRACT: The paper aims to study the space atomic oxygen (AO) environment adaptability of graphene film, to provide reference for its space applications. In this paper, the graphene film was fabricated by the blade-coating method. The AO irradiation test was conducted with microwave source AO simulation facility containing graphene film material and graphene resistance sensor and the AO fluence was 3.0×10^{20} atoms/cm² and 7.5×10^{20} atoms/cm², respectively. The variations in surface morphology, surface composition, and resistance properties were investigated. It was found that low oxygen content graphene film can be fabricated by the blade-coating method. The film thickness loss was 5.3 μm and the atomic irradiation erosion yield was no more than 7.14×10^{-25} atoms/cm³ when the AO fluence was 7.5×10^{20} atoms/cm². The intensity of C—O and —COOH peak significantly decreased, and C=O peak increased obviously after AO exposure, indicating disorder increase of carbon atom. The resistance data showed a linear relationship between R_0/R and AO fluence, the maximum AO detect fluence can reach 5×10^{19} atoms/cm² when the film thickness was 0.8 μm. Increase of film thickness was expected to improve service life of the sensor. The thickness loss, AO erosion yield, film structure, and resistance characteristic of graphene film are obtained, which

收稿日期: 2019-08-08; 修订日期: 2019-09-08

Received: 2019-08-08; Revised: 2019-09-08

作者简介: 姜海富 (1980—), 男, 北京人, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为航天器空间环境效应。

Biography: JIANG Hai-fu (1980—), Male, from Beijing, Ph. D., Senior engineer, Research focus: environmental effect of spacecraft.

could provide technical support for the space application of graphene film.

KEY WORDS: graphene; atomic oxygen; sensor; erosion yield

石墨烯具有独特的单原子层二维晶体结构,其理论比表面积高达 $2630 \text{ m}^2/\text{g}$,具有突出的不受温度影响的高速电子迁移率 ($15\,000 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 和低密度、高的热导率和强度等,在光、电、热、力等方面展示出了卓越的性能^[1-3]。目前,石墨烯在航天领域的应用越来越受到重视,如石墨烯传感器、石墨烯基毫米波亚毫米波探测器、光电探测器等^[4-5]。

原子氧是低地球轨道主要的空间环境,由于具有很强的氧化性,原子氧与卫星表面材料相互作用时,会造成材料表面剥蚀及材料性能退化,进而影响飞行器的使用寿命^[6-7],因此对石墨烯材料开展原子氧效应评估是决定其空间应用的重要前提。由于纳米尺度的石墨烯微片难以直接应用于工业领域,因此文中将纳米尺度的石墨烯微片组装为宏观的石墨烯薄膜,通过试验研究原子氧作用下石墨烯薄膜结构、性能及电阻与原子氧剂量的关系,为石墨烯原子氧电阻传感器的开发提供基础数据。

1 试验

1.1 材料

文中通过刮涂法制备石墨烯薄膜。首先制备氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)薄膜,然后通过氢碘酸(HI)化学还原方式得到石墨烯薄膜。

1.2 传感器结构

研究原子氧作用下石墨烯薄膜的电阻特性。出于测试需要,利用氧化石墨烯导电粘结剂将铂丝固定于石墨烯薄膜两端。该种连接方式既能保证连接强度,又不会对传感器造成污染。石墨烯原子氧电阻传感器如图1所示。

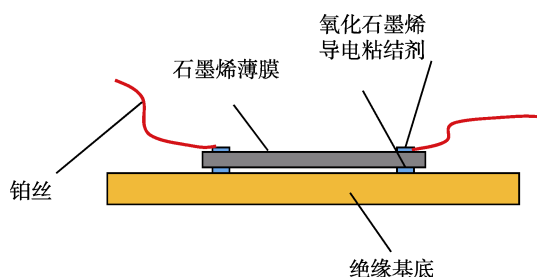


图1 石墨烯原子氧电阻传感器
Fig.1 Graphene atomic oxygen resistance sensor

1.3 试验参数

石墨烯薄膜原子氧试验在微波解离原子氧地面模拟设备上进行。该设备由微波解离系统、多路磁场

系统、循环水冷却系统、真空系统等组成。

材料级石墨烯薄膜原子氧试验参数见表1。试验采用的样品尺寸为 $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$,试验前后考察了材料表面组织和结构的变化。

表1 石墨烯薄膜材料原子氧试验参数
Tab.1 Test parameters of graphene film material atomic oxygen

Samples	AO flux/ (atoms·cm ⁻² ·s ⁻¹)	AO fluence/ (atoms·cm ⁻²)
1#	5.0×10^{15}	0
2#	5.0×10^{15}	3.0×10^{20}
3#	5.0×10^{15}	7.5×10^{20}

石墨烯薄膜暴露在原子氧环境中,由于遭受氧化剥蚀作用,厚度减小,导致薄膜电阻增加,电阻可用式(1)表示:

$$R_0 = \rho L / \tau_0 \delta \quad (1)$$

式中: R_0 为初始电阻; ρ 为电阻率; L 为薄膜长度; τ_0 为薄膜初始厚度; δ 为薄膜宽度。

试验中记录石墨烯电阻值 R ,同时根据原子氧的束流密度可以标定出 R_0/R 随原子氧剂量的变化关系。利用地面标定的关系可以反推出薄膜在轨实际遭受的原子氧剂量。试验中选取的原子氧通量为 $5.0 \times 10^{15} \text{ atoms}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$,原子氧剂量大小取决于薄膜的耐原子氧性能,发现电阻信号急剧增大后结束试验。

2 结果及分析

2.1 质量损失及原子氧剥蚀率

试验前后对石墨烯薄膜进行称量,并计算厚度损失、剥蚀率,其中剥蚀率可按式(2)计算:

$$E = \frac{\Delta M}{A \rho \Phi} \quad (2)$$

式中: E 为石墨烯原子氧剥蚀率, cm^3/atoms ; ΔM 为石墨烯样品质量损失, g ; A 为石墨烯样品暴露面积, cm^2 ; ρ 为石墨烯样品密度, g/cm^3 ; Φ 为原子氧剂量通量, atoms/cm^2 。

石墨烯薄膜质量损失和剥蚀率的具体数据见表2(石墨烯密度按 $2.25 \text{ g}/\text{cm}^3$ 计算)。根据数据可知,原子氧辐照剂量增加,石墨烯薄膜的质量损失增大。不同剂量原子氧试验后,石墨烯的剥蚀率变化不大。石墨烯为片层结构,原子氧辐照过程是薄膜一层一层被剥蚀的过程,因此薄膜原子氧反应率较为稳定。

表 2 石墨烯薄膜质量损失和剥蚀率
Tab.2 Mass loss and denudation rate of graphene film

Properties	AO fluence/(atoms·cm ⁻²)	
	3.0×10 ²⁰	7.5×10 ²⁰
Mass loss/mg	0.60	1.33
Thickness loss/μm	2.4	5.3
Erosion yield/ (×10 ⁻²⁵ cm ³ ·atom ⁻¹)	8.08	7.14

2.2 表面形貌

石墨烯薄膜的 SEM 形貌如图 2 所示。可以看出，原子氧辐照后，随剂量的增大，薄膜表面的片状疏松结构明显减少，表明原子氧对石墨烯薄膜有剥蚀效果。

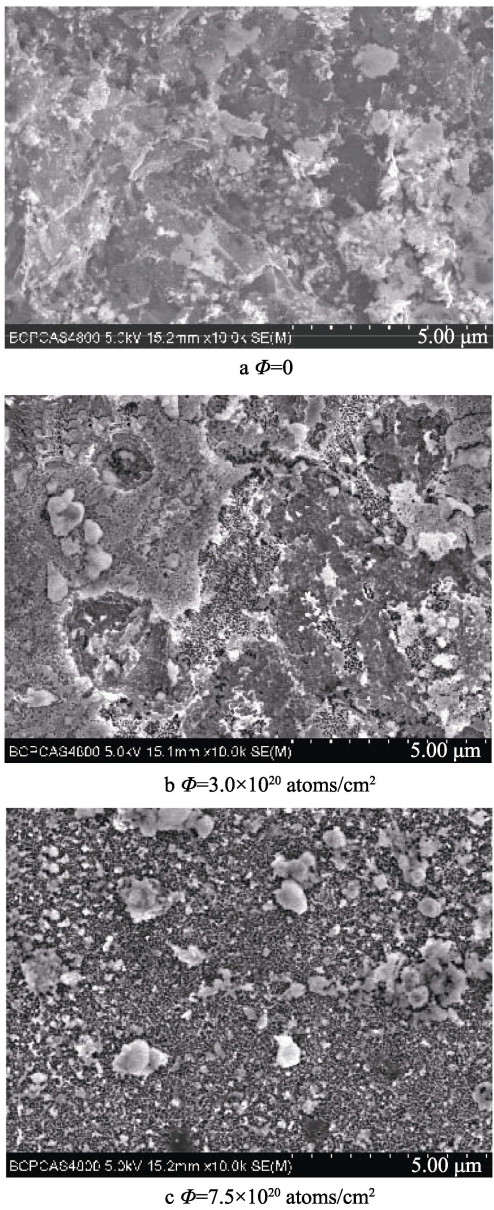


图 2 石墨烯薄膜 SEM 形貌
Fig.2 SEM morphology of graphene film

2.3 拉曼光谱分析

对石墨烯薄膜进行了拉曼光谱测试，结果如图 3 所示。原子氧试验前后的薄膜均存在 D 峰（1350 cm⁻¹ 附近）和 G 峰（1585 cm⁻¹ 附近）两个特征峰，D 峰反应无序结构及片层缺陷，G 峰则与片层结构的有序程度相关。D 峰与 G 峰的强度比 $R=I_D/I_G$ 经常用来评价薄膜缺陷度的变化^[8-9]。

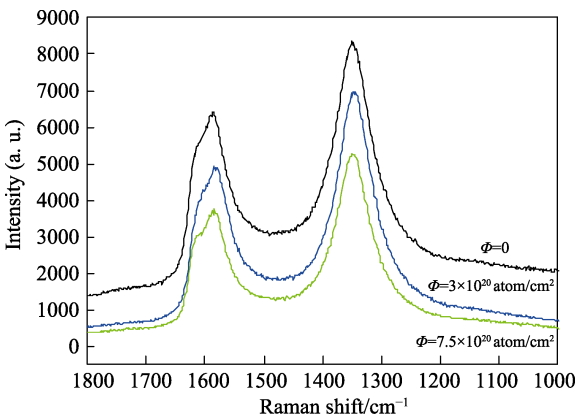


图 3 石墨烯薄膜拉曼光谱
Fig.3 Raman spectra of graphene film

对石墨烯薄膜 D 峰、G 峰位置及 I_D/I_G 值进行分析，结果见表 3。可以看出，随原子氧剂量的增加，D 峰及 G 峰位置变化不大，但 R 值明显增大，表明薄膜中碳原子无序程度增加。主要原因在于原子氧试验中，氧原子与片层中的碳原子发生反应，促进 sp^2 碳原子向 sp^3 碳原子转化，导致石墨烯薄膜的片层规整度呈现下降趋势。

表 3 石墨烯薄膜的 D 峰、G 峰位置和 R 值
Tab.3 D peak, G peak position and R value of graphene film

Parameter	AO flux/(atoms·cm ⁻²)		
	0	3.0×10 ²⁰	7.5×10 ²⁰
D peak/cm ⁻¹	1347	1350	1347
G peak/cm ⁻¹	1591	1595	1590
R	1.311	1.415	1.672

2.4 XRD 分析

石墨烯薄膜的 XRD 谱如图 4 所示。可以看出，原始石墨烯薄膜衍射峰位为 24.19°，可根据式（3）计算石墨烯片层间距：

$$n\lambda=2d\sin\theta \tag{3}$$

式中： λ 为测试中 X 射线波长， $\lambda=0.1540\text{ nm}$ ； d 为片层间距； n 为自然数。

原始石墨烯薄膜的片层间距为 0.3677 nm（见表 4），明显大于石墨层间距，说明刮涂法制备的石墨烯薄膜片层之间存在缺陷，如经过氧化还原后残留在

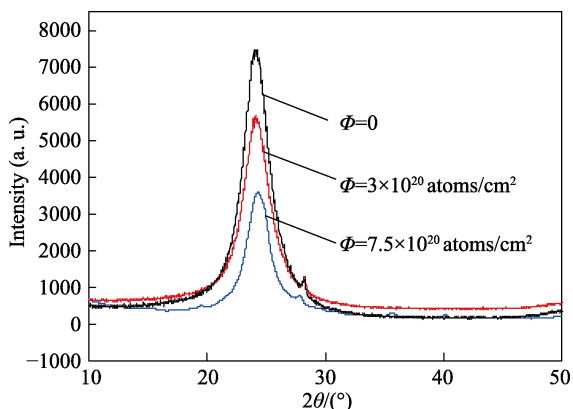


图4 石墨烯薄膜 XRD 图谱

Fig.4 XRD spectrum of graphene film

表4 石墨烯薄膜 2θ 角及片层厚度

Tab.4 2θ angle and slice thickness of graphene film

Parameter	AO fluence/(atoms·cm ⁻²)		
	0	3.0×10 ²⁰	7.5×10 ²⁰
2θ/(°)	24.19	24.14	24.08
Thickness/nm	0.3677	0.3684	0.3695

薄膜中的含氧基团等。经过 $7.5 \times 10^{20} \text{ atoms/cm}^2$ 剂量原子氧作用后,衍射峰位向小角度方向偏移,薄膜片层厚度呈现增加趋势。原子氧与石墨烯反应过程中,氧原子与片层中的碳原子结合,生成 CO、CO₂ 等气态分子,使薄膜片层中含氧官能团数量增加,导致片层厚度增大。

2.5 XPS 分析

原子氧辐照试验前后,石墨烯薄膜的 XPS 成分分析结果见表 5。根据数据可知,原子氧辐照前,薄膜氧含量较低(质量分数为 11.64%)。原子氧试验后,薄膜表面碳元素含量降低,氧元素含量增加,试验中原子氧与石墨烯薄膜发生了复杂的化学反应,原子氧打断薄膜中原有化学键,形成醚键、环氧键与碳氧双键。同时,薄膜中碳元素与原子氧反应生成挥发性产物 CO、CO₂ 气体。

表5 石墨烯薄膜元素百分含量

Tab.5 Element percentage of graphene film

Parameter	AO fluence/(atoms·cm ⁻²)		
	0	3.0×10 ²⁰	7.5×10 ²⁰
C1s/%	88.36	84.27	62.28
O1s/%	11.64	15.73	37.72

对 O1s 进行精细谱分析,结果如图 5 所示。原始样品的峰位分别位于 532.4 eV 和 533.1 eV,对应 C—O、—COOH 官能团。原子氧作用后,C—O 峰位逐渐降低,—COOH 峰位消失,而 C=O 所占比重逐渐增大,说明薄膜成分表面结构发生了改变。C=O

键的增多表明薄膜中 sp² 碳碳键被打开,原子氧进入薄膜结构中。

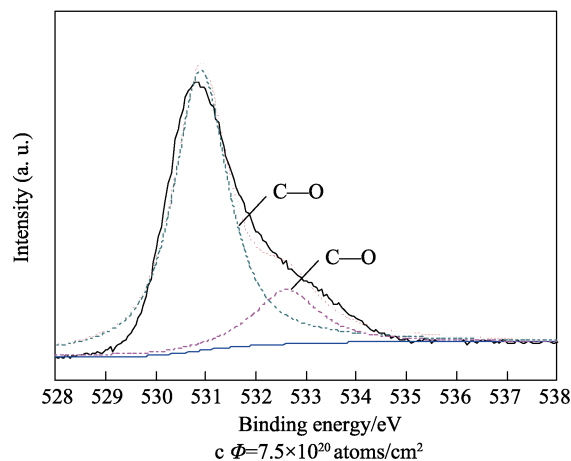
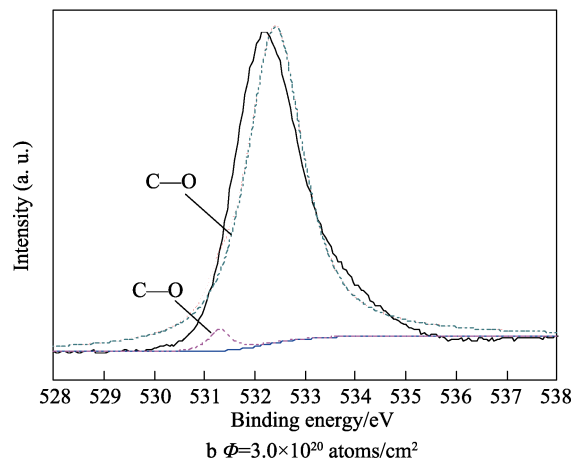
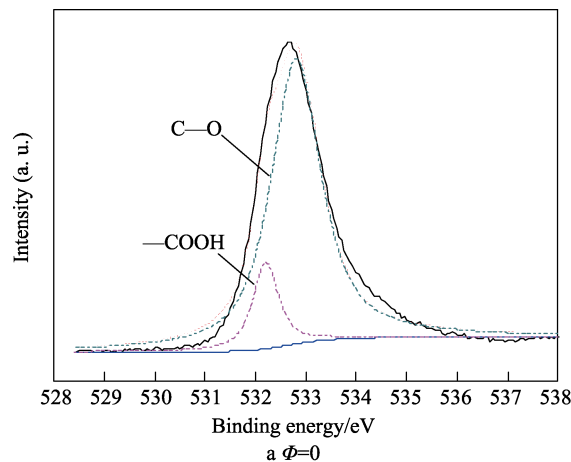


图5 石墨烯薄膜 O1s 的 XPS 谱

Fig.5 XPS spectra of graphene film O1s

2.6 传感器电阻特性

对石墨烯薄膜电阻传感器进行原子氧作用下电阻性能测试试验,薄膜厚度为 0.8 μm。用 Kapton 胶带将石墨烯薄膜电阻粘在试验靶台上,用万用表连接薄膜电阻两端铂丝,以便实时读取薄膜电阻值。

试验中原子氧的撞击会使石墨烯电阻产生温升。

温度对薄膜电阻的影响包括两个方面: 一是热作用直接导致薄膜电阻变化; 二是温度升高引起材料原子氧剥蚀率的改变, 影响单位时间内材料的厚度损失量, 进而导致电阻的改变。

石墨材料的电阻温度系数是负数, 温度升高后, 石墨材料热态电阻可按式 (4) 计算:

$$R_h = R \times (1 + \alpha \times \Delta t) \quad (4)$$

式中: R_h 为热态电阻, Ω ; R 为常温电阻, Ω , α 为温度系数 ($-1.13 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$); Δt 为温差, $^\circ\text{C}$ 。

温度对材料剥蚀率的影响可结合不同温度下材料剥蚀率变化数据进行分析, 具体如下。

$$\Delta h_E = 10^4 \Delta E \times \Phi \quad (5)$$

式中: Δh_E 为剥蚀率变化造成材料厚度变化, μm ; ΔE 为材料剥蚀率的变化, cm^3/atoms ; Φ 为原子氧剂量, atoms/cm^2 。

$0.8 \mu\text{m}$ 厚石墨烯薄膜电阻值随辐照时间的变化如图 6 所示, 同时对薄膜电阻的温度进行了监测。

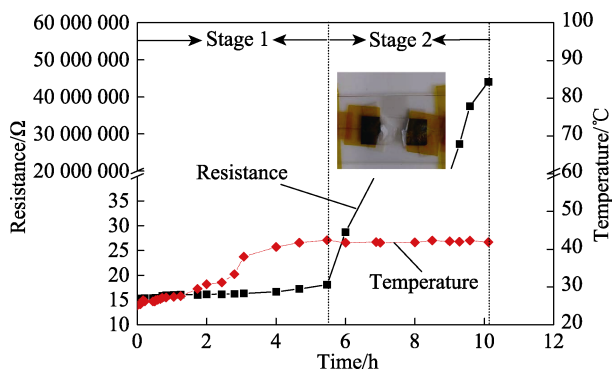


图 6 石墨烯薄膜电阻值随辐照时间的变化 ($0.8 \mu\text{m}$)

Fig.6 Graphene film resistance changing with irradiation time ($0.8 \mu\text{m}$)

从图 6 可以看出, 石墨烯薄膜电阻曲线随原子氧辐照时间的增加分为两个阶段: 第一阶段电阻值随原子氧辐照时间的增加缓慢上升; 第二阶段电阻值随原子氧辐照时间增加急剧上升。薄膜电阻温度随原子氧辐照时间的增加先缓慢上升, 然后趋于稳定, 整个试验中薄膜电阻温度小于 50°C 。

第一阶段石墨烯薄膜电阻的缓慢上升与材料的表面剥蚀相关。本试验设备为微波等离子体——中性化原子氧设备。其原理为通过微波放电的方法产生氧等离子体, 在放电区域前方放置一施加负偏压的金属 Mo 板, 氧等离子体中 O^+ 受电场力作用撞击金属 Mo 板, 在 Mo 板表面被中和为 O, 随后飞向薄膜电阻表面, 并与其发生反应^[10-11]。随着试验时间的增加, 材料的厚度逐渐减小, 从而导致第一阶段薄膜电阻缓慢上升。第二阶段石墨烯薄膜被原子氧剥蚀严重, 厚度非常薄, 电阻值随时间增加急剧增大, 表明薄膜已经失效。

图 6 中电阻温升为 17.4°C , 根据式 (4) 计算,

由温升造成石墨烯材料电阻升高 0.030Ω , 与图 6 中电阻值的变化相比可以忽略不计。由表 2 可知, 石墨烯薄膜原子氧剥蚀率为 $(7.14 \sim 8.08) \times 10^{-25} \text{ cm}^3/\text{atoms}$ (样品温度为 $20 \sim 45^\circ\text{C}$)。有文献表明, $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 范围内, 每升高 1°C , 石墨烯薄膜原子氧剥蚀率增加 $\Delta E_T = 3.8 \times 10^{-27} \text{ cm}^3/\text{atoms}$ 。本次试验中, 样品温升约 18°C , 因此, 试验中温升造成剥蚀率增加值为 $0.68 \times 10^{-25} \text{ cm}^3/\text{atoms}$ 。

根据式 (5) 计算由于温升造成反应率增大导致材料厚度损失值 $\Delta h_E = 0.03 \mu\text{m}$, 薄膜电阻曲线第一阶段厚度损失值 $\Delta h = 0.43 \mu\text{m}$ 。由于 $\Delta h_E / \Delta h = 6.9\%$, 因此反应率升高造成材料厚度损失, 从而影响电阻信号的变化不可忽视。假定温度造成薄膜剥蚀率的升高与对应电阻值升高成正比, 因此可利用式 (6) 对电阻数据进行修正, 得到 25°C 条件下电阻变化曲线。

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1} = \frac{\Delta E_T (t_1 - 25)}{E} \quad (6)$$

式中: R_1 、 R_2 分别为修正前后的电阻值, Ω ; t_1 修正前温度, $^\circ\text{C}$; E 为 25°C 条件下材料的原子氧剥蚀率, 文中取 $8.08 \times 10^{-25} \text{ cm}^3/\text{atoms}$ 。

由公式 (6) 可得:

$$R_2 = R_1 - \frac{R_1 \Delta E_T (t_1 - 25)}{E} \quad (7)$$

根据式 (7) 对图 6 中电阻数据进行修正, 并对 R_0 / R 随原子氧剂量变化进行拟合, 结果如图 7 所示。可以看出, R_0 / R 比值与原子氧剂量呈现较好线性关系, $0.8 \mu\text{m}$ 厚度薄膜可探测最大原子氧剂量为 $5 \times 10^{19} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ 。由于石墨烯是多层结构, 因此增加薄膜厚度有望获得能够探测更大剂量的原子氧传感器。

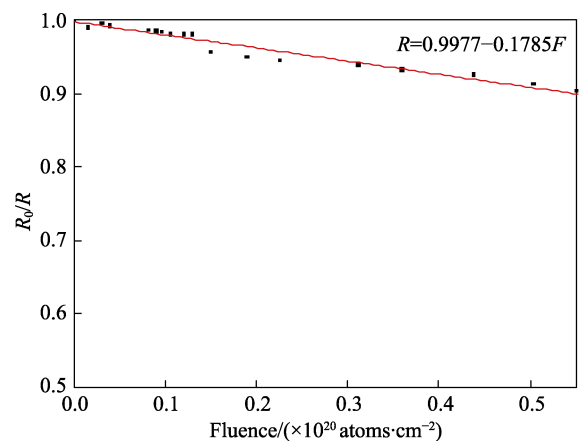


图 7 石墨烯电阻随原子氧剂量变化曲线

Fig.7 Curve of graphene resistance changing with atomic oxygen dose

3 结论

1) 刮涂法可制备氧含量较低的石墨烯薄膜, 烯

薄膜的原子氧反应率在 $(7.14\sim 8.08)\times 10^{-25}\text{ cm}^3/\text{atoms}$ 之间。

2) 原子氧作用后, 石墨烯薄膜表面片状疏松结构减少, 薄膜中碳原子无序程度逐渐增大。 $\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 等官能团含量降低, $\text{C}=\text{O}$ 官能团含量增加。

3) 石墨烯薄膜 R_0/R 比值随原子氧剂量增加呈线性降低, $0.8\text{ }\mu\text{m}$ 厚度薄膜可探测最大原子氧剂量分别为 $5\times 10^{19}\text{ atoms/cm}^2$, 薄膜厚度的增加有望提高传感器的使用寿命。

参考文献:

- [1] MEYER J C, GEIM A K, KASNESON M I, et al. The Structure of Suspended Graphene Sheets[J]. *Nature*, 2007, 446: 60-63.
- [2] 杨全红, 吕伟, 杨永岗. 自由态二维碳原子晶单层石墨烯[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(2): 97-103.
YANG Quan-hong, LYU Wei, YANG Yong-gang, et al. Free Two-dimensional Carbon Crystal—Single-layer Graphene[J]. *New Carbon Materials*, 2008, 23(2): 97-103.
- [3] MCALLISTER M J, LIO J L, ADAMSON D H, et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite[J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19: 4396-4404.
- [4] 金莉, 孙东, 张剑荣. 石墨烯/聚 3,4-乙烯二氧噻吩复合物的电化学制备及其在超级电容器中的应用[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(6): 1084-1090.
JIN Li, SUN Dong, ZHANG Jian-Rong. Electropolymerization of the 3,4-Ethylenedioxythiophene on the Graphene Nanosheet in Ionic Liquid for Supercapacitors[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(6): 1084-1090.
- [5] 智林杰, 方岩, 康飞宇. 用于锂离子电池的石墨烯材料——储能特性及前景展望[J]. *新型炭材料*, 2011, 26(1): 5-8.
ZHI Lin-jie, FANG Yan, KANG Fei-yu. Graphene Based Electrode Materials for Lithium-ion Batteries: Energy Storage Properties and Prospects[J]. *New Carbon Materials*, 2011, 26(1): 5-8.
- [6] BANKS B A, DEGROH K K, MILLER S K, et al. Lower Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions with Spacecraft Materials[C]// Second International Energy Conversion Engineering Conference. Rhode Island: AIAA, 2004.
- [7] BANKS B A, SNYDER A, MILLER S K, et al. Atomic-oxygen Undercutting of Protected Polymers in Low Earth Orbit[J]. *Journal of Spacecraft and Rockets*. 2004, 41(3): 335-339.
- [8] 朱雪乔, 杜鹃, 袁琪, 等. 氧化石墨烯掺杂含量对石墨烯/PEDOT: PSS 复合材料电化学性能的影响[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(12): 151-155.
ZHU Xue-qiao, DU Juan, YUAN Qi, et al. Influence of GO Dose on the Electrochemical Property of RGO/PEDOT: PSS[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(12): 151-155.
- [9] 李东风, 王浩静, 王心葵. PAN 基碳纤维在石墨化工程中的拉曼光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2007, 27(11): 2249-2253.
LI Dong-feng, WANG Hao-jing, WANG Xin-kui. Raman Spectra of PAN-Based Carbon Fibers during Graphitization[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2007, 27(11): 2249-2253.
- [10] JOHN W C, ROBERT W M, WILLIAM D L. High-flux Source of Low-energy Neutral Beams Using Reflection of Ions from Metals[J]. *Review of Science Instruments*. 1992, 63(11): 5279-5289.
- [11] 王敬宜, 李中华, 王云飞. 同轴源原子氧地面模拟设备实用性分析[J]. *航天器环境工程*, 2005, 22(5): 304-309.
WANG Jing-yi, LI Zhong-hua, WANG Yun-fei. Practicality Analysis of the Coaxial Source Atomic Oxygen Ground-based Simulation Facility[J]. *Spacecraft Environment Engineering*, 2005, 22(5): 304-309.