

## 纳米阴极材料电弧分散特性的理论分析

苏亚凤, 胡明亮, 张孝林, 丁秉钧

(西安交通大学 理学院, 西安 710049)

**摘要:** 采用扫描电子显微镜观察了纳晶结构和粗晶结构的 W-20%Cu 和 Cu 的首击穿烧蚀形貌, 指出纳晶电弧烧蚀痕迹分散, 烧蚀比较轻微; 常规材料烧蚀比较集中, 且烧蚀比较严重。通过分析阴极材料的微观结构, 建立了多晶材料电子所处势场结构模型, 通过数值计算得出: 晶粒越小, 对应价电子子能带间能隙越大。分析认为, 纳米晶结构的阴极材料电弧分散是由于较大的能隙阻碍了大量电子同时参与导电并迫使阴极斑点快速运动, 从而避免大电流产生的焦耳热所导致的严重烧蚀。

**关键词:** 纳米材料; 烧蚀; 子能带; Kronig-Penney 模型

**中图分类号:** O 461.2; O 482.4

**文献标识码:** A

## Theoretical analysis of arc dispersion property of nanocrystalline cathode materials

SU Ya-feng, HU Ming-liang, ZHANG Xiao-lin, DING Bing-jun

(School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The arc tracks on the conventional and nanostructured W-20%Cu and Cu after the first discharge were investigated by scanning electron microscopy. It is found that for the nanostructured cathodes, the erosion is slight and spreads over a dispersal area, while for the conventional cathodes, the erosion locates intensively at some specifically area. A simple model potential was built through analyzing the microstructure of the cathodes. The computational results show that the subband gap is wider for the nanostructured cathodes than for those of the conventional cathodes. It is the relatively wide energy gaps in the nanostructured cathode materials that clag electrons movement between the potential barriers and force cathode spots move quickly from one site to another, which in return avoids very high-current and severe cathode erosion.

**Key words:** nanostructured materials; erosion; subband; Kronig-Penney model

电弧等离子体被广泛应用于焊接、切割、喷涂、冶炼及化工等众多工业部门和实验室, 而且应用日益增加。阴极是等离子体发生器中的关键部件。工作中阴极由于承载极高的电流密度和高能等离子体的轰击, 温度非常高, 局部区域出现物质蒸发和溅射, 导致阴极表面烧蚀和阴极使用寿命缩短, 严重妨碍了其大规模应用。近年来, 西安交通大学触头材料研究课

题组通过研究 W-Cu、Cu、Cu-Cr、W-ThO<sub>2</sub> 等阴极材料, 在实验中发现纳米晶阴极材料的起弧电压比传统阴极材料低, 且电弧比较稳定; 通过用扫描电子显微镜(SEM)研究阴极材料表面首击穿后的烧蚀形貌, 发现纳米晶结构的阴极材料电弧烧蚀轻微, 且烧痕分散在较大的阴极表面上, 而常规材料电弧烧蚀集中在个别区域, 烧蚀比较严重<sup>[1-5]</sup>。但是, 迄今为止, 纳米材

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目(50471033)

**收稿日期:** 2006-05-08; **修订日期:** 2006-11-11

**通讯作者:** 苏亚凤, 副教授; 电话: 029-82668553; E-mail: yfsu@mail.xjtu.edu.cn.

料电弧分散的理论分析是一个尚待解决的问题。本文作者给出小电流下纳晶结构和粗晶结构的 W-20%Cu 和 Cu 的首击穿烧蚀形貌,指出两种材质的阴极表现出相似的烧蚀特征规律。通过分析纳晶材料的微观结构特征,构造了一个简单模型,并对此模型进行数值计算和理论分析,半定量地解释了实验现象。此理论分析对阴极材料的制备和优化具有指导意义。

## 1 实验及结果

实验所采用的纳米 W-20%Cu 复合阴极材料是用高能球磨混合粉通过热压烧结而成<sup>[6]</sup>,晶粒尺寸在 80 nm 左右;常规 W-20%Cu 阴极材料是用传统熔渗方法制备的。纳米 Cu 阴极材料来自沈阳金属研究所,采用电解沉积技术制备,纳米 Cu 的平均晶粒尺寸在 28 nm 左右<sup>[7]</sup>。常规 Cu 采用电弧熔炼方法制备。

电弧击穿是在经改装的 TDR-40A 型真空单晶炉中进行的。真空室的真空度小于 1.5 mPa。将纳米的和常规的测试样品分别加工成金相试样,抛光成镜面后分别放入真空炉中作为阴极,阳极用纯 W 做成针状并垂直固定在阴极上方。在阴极和阳极之间加上 8 kV 直流电压,使阴极以 0.2 mm/min 的缓慢速度上升,接近阳极直至在阴极和阳极之间引燃电弧,电流峰值在 10 A 左右。熄弧后取出样品,再对阴极表面采用 SEM 观察其形貌。

图 1(a)所示是用纳晶块体 W-Cu 电触头材料首次起弧后的烧蚀形貌,图 1(b)所示是常规 W-Cu 电触头材料首次起弧后的烧蚀形貌。可以看出:纳米晶 W-Cu 复合阴极材料电弧分散,烧蚀为面烧蚀;而传统的 W-Cu 复合阴极材料电弧不分散,蚀坑为几个很深的孔,烧蚀较为严重。图 2(a)和 2(b)所示是纳米 Cu 和常规 Cu 阴极表面烧蚀形貌图。从图看出,纳米阴极 Cu 比常规 Cu 阴极电弧分散,且烧蚀比较轻微。

## 2 模型的建立

实验中所用金属阴极块体材料是多晶体,由小晶粒通过晶界连接起来。晶粒内部原子呈周期性排列,价电子是共有化的,可视为自由电子。晶界处原子排列是无序的,此处集中了较多的位错、空位及其它杂质原子缺陷等,它的存在严重破坏了原子的周期性<sup>[8]</sup>,对电子的运动造成了很强的散射。因此,阴极材料中的电子一方面处在同一个晶粒中原子形成的周期性势

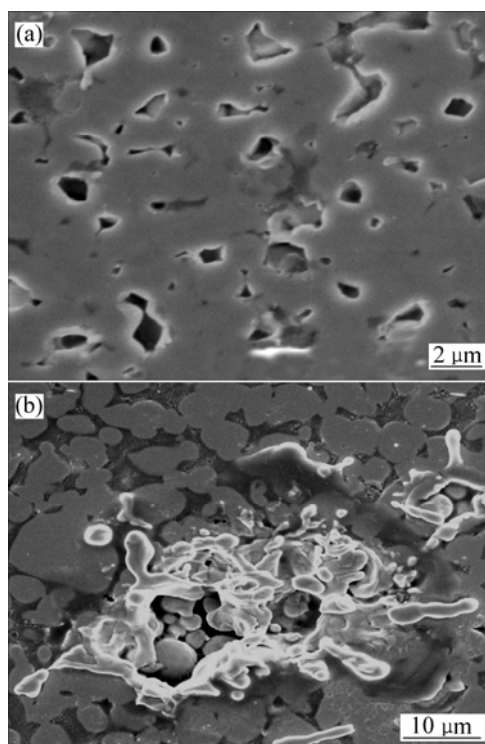


图 1 W-20%Cu 阴极表面首击穿后的烧蚀形貌

Fig.1 Tracks of spots on W-20%Cu after one discharge: (a) Separated slight erosion tracks on nanostructured W-20%Cu cathode surface; (b) Restricted deep spot tracks on surface of conventional W-20%Cu cathode

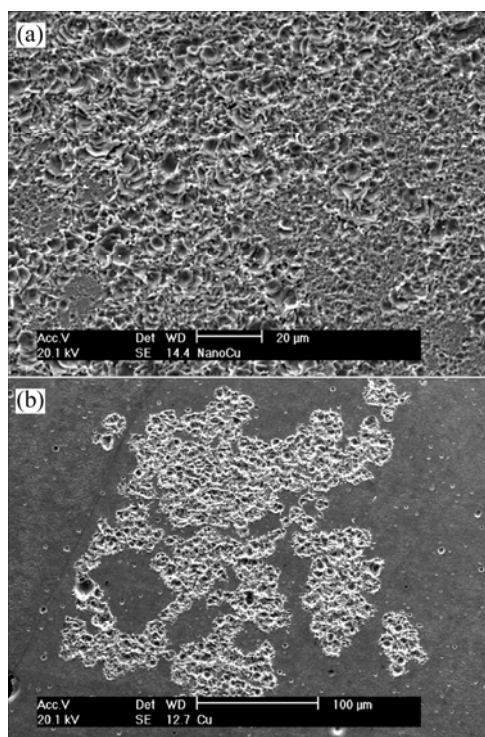


图 2 在  $I=10$  A 下, Cu 阴极表面首击穿后的烧蚀形貌

Fig.2 Arc tracks of Cu at peak current of 10 A after one discharge: (a) Nanocrystalline Cu; (b) Conventional Cu

场之中, 另一方面处在晶粒和晶界所构成的大的周期性势场之中, 如图 3(a)所示。为了简化模型, 假设阴极材料的晶粒尺度相同, 而且是理想的均匀混合, 各处晶界相同, 与晶粒尺寸无关。由于参与导电的主要是费米面上的电子, 所以进一步假定在同一晶粒中电子处在一均匀的平均场中, 且电势能为零。由于晶界对电子运动起散射作用, 即阻碍电子的定向运动, 可看作势垒, 晶粒则如势阱。假定晶界垂直于电流方向, 电流输运是一维的, 则电子所存在的势场可进一步简化为一维周期性方形势场, 如图 3(b)所示。A 为晶粒中形成的周期性势场; B 为晶粒和晶界组成的周期性势场。a 为晶粒的平均线度, 对应势阱宽度, b 为晶界所对应的势垒宽度,  $V_0$  为晶界势垒高度。阴极材料中的价电子的能态可归结为求解一维 Kronig-Penney 模型<sup>[9]</sup>。

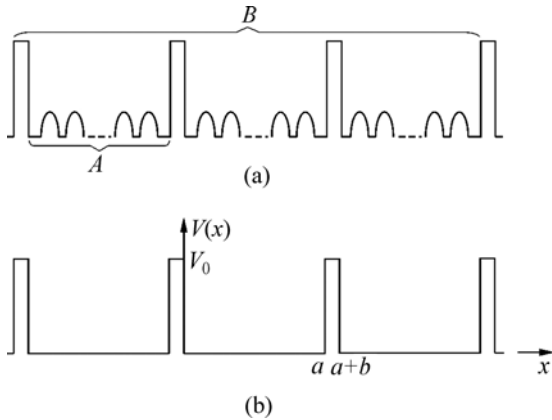


图 3 多晶体中电子所处势场示意图(a)和简化的周期性势场示意图(b)

Fig.3 Schematic diagram of one-dimensional periodic potential(a) and simplified periodic potential(b)

### 3 数值计算及分析

已知电子所处势场, 则可以列出定态薛定谔方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi = 0 \quad (1)$$

其中

$$V(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < a) \\ V_0 & (-b < x < a) \end{cases} \quad (2)$$

$$V(x+d) = V(x) \quad d = a+b \quad (3)$$

式中  $V_0$  为势垒高度, a、b 分别为势阱和势垒宽度, d 为势场函数的周期。若只考虑束缚态, 即  $E < V_0$ ,

可定义

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} E, \quad \beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} (V_0 - E) = \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} V_0 - \alpha^2$$

由 Bloch 定理、周期性边界条件及波函数的连续性可得电子子能带满足的超越方程为

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta\alpha} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos k(a+b) \quad (4)$$

式中  $k$  为 Bloch 波矢量,  $E$  为电子能量,  $m$  为电子质量。若令

$$f = \frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\beta\alpha} \sinh(\beta b) \sin(\alpha a) + \cosh(\beta b) \cos(\alpha a) \quad (5)$$

若给定  $V_0$ 、a 和 b, 则  $f$  只是关于电子能量  $E$  的函数。由于方程(4)右边  $\cos k(a+b)$  的值域在  $[-1, 1]$  之间, 即与  $E$  对应的  $f$  取值只能取在  $[-1, 1]$  之间, 所以能量存在允带和禁带,  $f$  可取区间对应的能量为允带, 不可取区间对应的能量范围为禁带。作数值计算可得  $f-\alpha$  关系图和能级结构图。如图 4 所示。由图可以看出, 原来晶粒中的价带已经不是由原子周期性排列时的几乎连续的能级组成, 而是能带中的各能级重新分布, 形成一个个子能带。由文献[10]可知, 对于一维周期性矩形势场, 随着势垒由窄变宽, 子能带则由宽变窄, 最后变为能级, 相应的电子则可以在势垒间作共有化运动, 逐渐变为束缚在势阱中。固定晶界主要是考虑电子能级结构随晶粒尺寸的变化。假定  $V_0 = 1.5 \text{ eV}$ ,  $b = 1 \text{ nm}$ , 对不同粒度  $a$  进行计算, 得出能带随势阱宽度  $a$  的变化曲线图, 如图 5 所示。由图可以看出, 随着势阱宽度  $a$  增大, 子能带下降, 同时子能带数逐渐

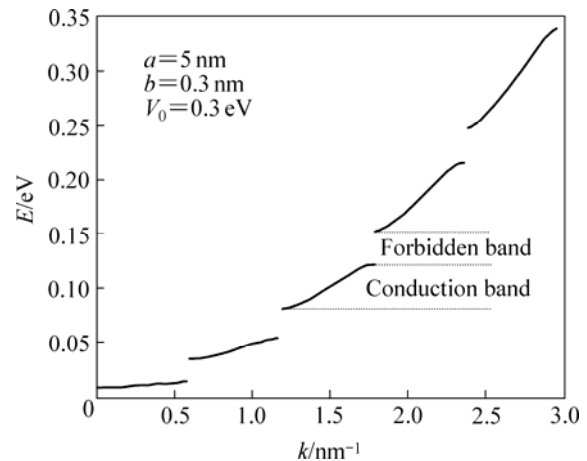


图 4 子能带结构图

Fig.4 Structure of subband

增多,子能带之间的带隙(禁带宽度)减小,最后各子能带连在一起。利用计算结果可将实验现象解释如下。

1) 由爆破性电子发射模型<sup>[11-12]</sup>可知,由于阴极表面的微突起处的场强很强,在这些区域的场致电子发射电流产生的热量使微突起处温度升高。温度升高到一定程度时,场发射就会转变为热场致发射并最终转变为爆破性电子发射,此区域就成为发射电子、离子、金属蒸汽和喷发液滴的中心,即形成阴极斑点,结果使这些区域由于物质损失而在阴极表面留下烧蚀坑。阴极斑点的运动实质是旧的阴极斑点“死亡”和新的

阴极斑点的“产生”过程<sup>[13-14]</sup>。由图5的计算可知,对势垒宽度为1 nm的阴极材料,各子能带已经趋于子能级,且随着构成阴极材料的晶粒的减小,带隙逐渐变宽,这意味着电子在纳米材料中的晶粒之间的运动比在粗晶材料中的困难。因此对于纳米材料,旧的发射中心邻近的晶粒不能及时补充足够的电子来满足发射中心爆破性电子发射对电子的大量需求,进而迫使发射中心向邻近电场强度较高的突起处(由于物质溅射或喷发所致)移动,依次进行下去,形成阴极斑点的快速运动,进而导致阴极表面烧痕轻微且呈分散形貌。

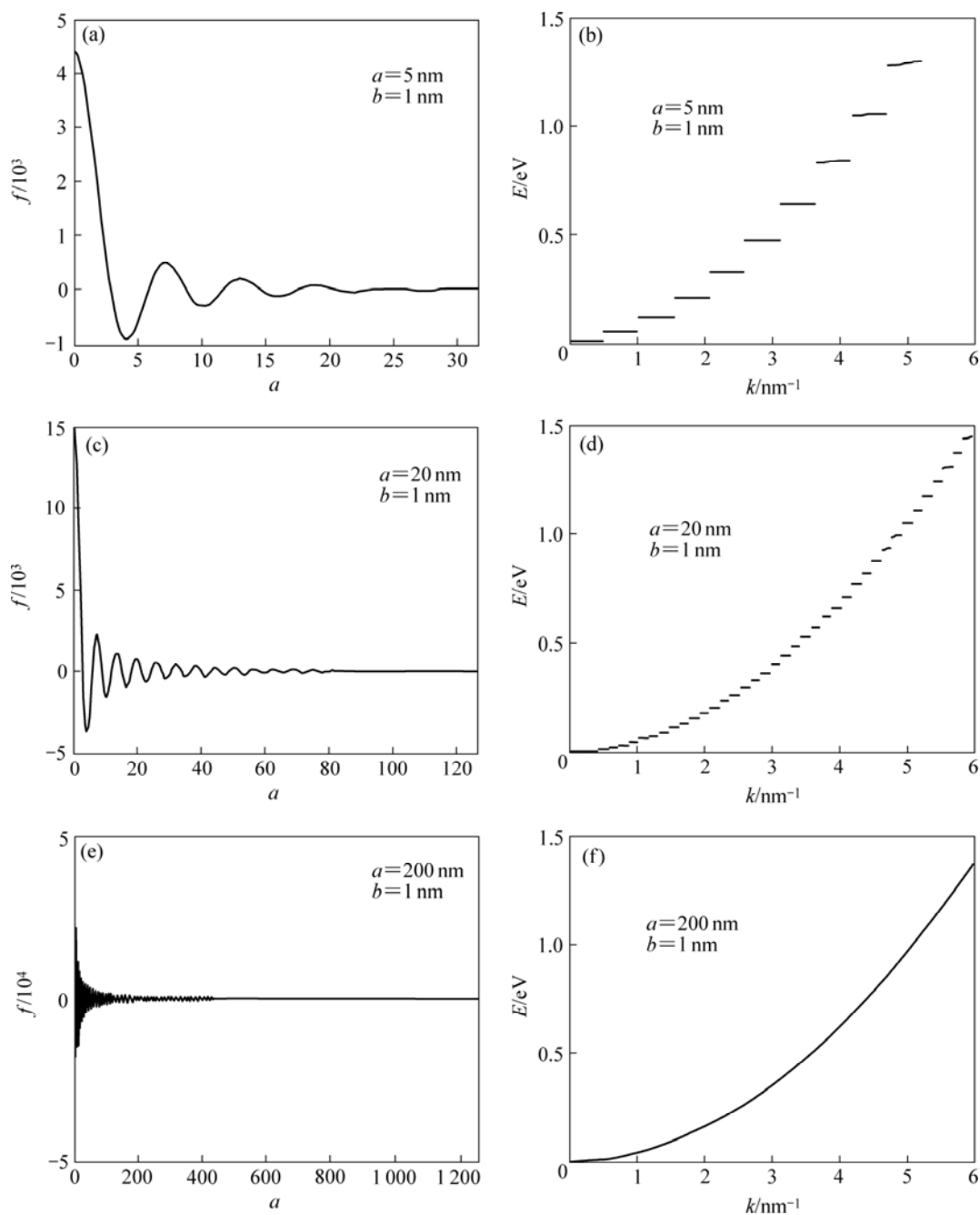


图5 不同晶粒尺寸下的  $f$ - $\alpha$  关系图及相应的子能带结构图

Fig.5 Relation between  $f$  and  $\alpha$  and corresponding structure of subband with different grain sizes

2) 由凝聚态物理知, 带隙越小, 电子在带间跃迁越容易, 从而形成带间的电击穿, 即齐纳击穿<sup>[15-17]</sup>。对于常规材料, 构成阴极材料的晶粒较大, 子能带之间的带隙极小, 电子在外界激励下极容易形成带间接力式跃迁而使大量电子参与导电, 即形成电击穿。结果导致局部区域由于电流过大而温度急剧上升, 引起严重的点烧蚀。而对于纳米材料, 由于带隙较宽, 因此在外界激励(热, 电或光)不大时, 并不是所有的价电子同时参与导电, 而是占据最高子能带的电子优先参与导电。当外界激励足以导致子能带间被击穿时, 方可导致所有价电子参与导电。这与文献[16]中所指出的金属颗粒小到一定的纳米尺寸时, 会由金属转变为半导体的变化趋势一致。纳米材料的局域发射电流不会瞬间急剧增加, 从而避免了大电流导致的温度过高产生的严重烧蚀。这与图1和2所示的实验结果特征相一致。

## 4 结论

纳米 Cu 和纳米 W-Cu 阴极材料电弧烧蚀比常规材料轻微, 且烧蚀分布在阴极表面较为分散的区域上。所建模型的数值计算表明, 这是由于纳米材料的子能带的带隙较大, 电子在晶粒间的运动比较困难, 容易导致发射中心电子供应不足而迫使发射中心向邻近更容易发射电子的区域转移, 即形成阴极斑点的快速运动, 不像常规材料那样由于局部电流过大引起阴极表面温度过高, 产生严重的烧蚀。

## REFERENCES:

- [1] SU Ya-feng, CHEN Wen-ge, WANG Fa-zhan, DING Bing-jun. Cathode spots on the surface of nanostructured W alloys[J]. *Materials Letters*, 2005, 59: 1046-1049.
- [2] 王亚平. 电极材料组织对真空电弧阴极斑点运动行为的影响[J]. *金属学报*, 2004, 40(12): 1269-1273.  
WANG Ya-ping. Influence of the microstructure of electrode materials on the motion behaviors of vacuum arc cathode spot[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2004, 40(12): 1269-1273.
- [3] ZHANG Hui, YANG Zhi-mao, DING Bing-jun. Characteristics of W-ThO<sub>2</sub> thermionic cathode activated with nanoscale oxide[J]. *IEEE Trans Comp Packag Technol*, 1999, 22(3): 455-459.
- [4] WANG Ya-ping, DING Bing-jun. The preparation and the properties of microcrystalline and nanocrystalline CuCr contact materials[J]. *IEEE Trans Comp Packag Technol*, 1999, 22(2): 467-472.
- [5] 张 晖, 丁秉钧. 纳米复合 W-氧化物电极材料的电子发射特性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2000, 29(1): 53-56.  
ZHANG Hui, DING Bing-jun. Electron emission of W-nano-ThO<sub>2</sub> electrode[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2000, 29(1): 53-56.
- [6] WANG Fa-zhan, ZHUGE Fei, ZHANG Hui, DING Bing-jun. Preparation of nanocomposite thoriated tungsten cathode by swaging technique[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2002, 12(2): 242-245.
- [7] 陈文革, 丁秉钧, 张 晖. 机械合金化制备的纳米晶 W-Cu 电触头材料[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1224-1228.  
CHEN Wen-ge, DING Bing-jun, ZHANG Hui. Nanocrystal W-Cu electrical contact material by mechanical alloying and hot pressed sintering[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1224-1228.
- [8] Lu L, Sui M L, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature[J]. *Science*, 2000, 287(25): 1463-1466.
- [9] 阎守胜. 固体物理基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001: 274-275.  
YAN Shou-sheng. *Fundamentals of solid state physics*[M]. Beijing: Peking University Press, 2001: 274-275.
- [10] 吴百诗. 大学物理(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 444-447.  
WU Bai-shi. *University physics (Volume II)*[M]. Beijing: Science Press, 2001: 444-447.
- [11] 谢希德, 陆 栋. 固体能带理论[M]. 上海: 复旦大学出版社, 1998: 161-166.  
XIE Xi-de, LU Dong. *Band theory of solid*[M]. Shanghai: Fudan University Press, 1998: 161-166.
- [12] Litvinov E A, Mesyats G A, Proskurovskii D I. Field emission and explosive electron emission processes in vacuum discharges[J]. *Sov Phys Usp*, 1983, 26(2): 138-159.
- [13] Mesyats G A. Explosive electron emission[M]. Ekaterinburg: URO-Press, 1998.
- [14] Boxman R L, Goldsmith S, Green Wood A. Twenty-five years of progress in vacuum arc research and utilization[J]. *IEEE Trans Plasma Sci*, 1997, 25(6): 1174-1186.
- [15] Beilis I I. State of the theory of vacuum arcs[J]. *IEEE Trans Plasma Sci*, 2001, 29(5): 657-670.
- [16] 冯 端, 金国钧. 凝聚态物理学(上卷)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 255-258.  
FENG Duan, JIN Guo-jun. *Condensed matter physics (Volume I)* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2003: 255-258.
- [17] Mikrajuddin B, Shi F G, Nieh T G, Okuyama K. Metal-to-semiconductor transition in nanocrystals: size and temperature dependence[J]. *Microelectronics Journal*, 2000, 31: 343-351.

(编辑 龙怀中)