

文章编号 1004-924X(2014)06-1562-09

静电诱导自组装碳纳米管薄膜的结构表征与电学性能

张冬至*

(中国石油大学(华东)信息与控制工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:为了给高性能微机电系统(MEMS)薄膜器件提供复合功能薄膜材料,本文将功能化碳纳米管与聚电解质溶液交互沉积技术用于静电诱导逐层自组装碳纳米管/聚合物薄膜。对薄膜制备及其性能的可调控性进行了表征和测试。扫描电镜显微(SEM)形貌观察表明,碳纳米管与聚合物分子链结合致密,形成了质地均匀的随机碳纳米管网络结构。拉曼光谱结果表明,碳纳米管在径向呼吸、缺陷振动、拉伸振动等模式下的指纹特征光谱证实了碳纳米管的有效组装和加载。用石英晶体微天平(QCM)对碳纳米管/聚合物薄膜自组装过程进行了在线实时监测,结果揭示了沉积薄膜厚度和薄膜结构的可调控性。当聚电解质层数由0递增至5时,子层膜厚由6.31 nm增加到111.59 nm,碳纳米管加载体积比由72.35%减小到14.78%。此外,基于I-V表征研究了碳纳米管填充体积比及其薄膜厚度对碳纳米管/聚合物薄膜电学特性的影响,为实现碳纳米管/聚合物薄膜电学性能的可调节性提供了实验及理论依据。

关键词:碳纳米管;静电诱导;可控自组装;薄膜表征;电学性能

中图分类号: TB34; O484.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20142206.1562

Structure characterization and electric properties of electrostatic-induced self-assembly carbon nanotube films

ZHANG Dong-zhi*

(College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

* Corresponding author, E-mail: dzzhang@upc.edu.cn

Abstract: To provide building blocks for high-performance Micro-electro-mechanical System (MEMS) devices, Layer-by-layer (LbL) self-assembly of Single-walled Carbon Nanotube (SWNT)/polymer films was proposed and their properties were characterized and tested. The surface morphologies of the SWNT/polymer films observed under a Scanning Electron Microscope (SEM) show high strength, dense and random network structures. Raman spectra of all characteristic peaks for the SWNT in radial breathing mode, disorder mode and tangential mode demonstrate the presence of the SWNT in overall good quality and a loading state. Real time Quartz Crystal Microbalance (QCM) online monitoring illustrates that the deposition thickness and the SWNT loading fraction in the nanocomposite can be controlled in a large range based on LbL sequential deposition process. When the cycle number of polymers increase from 0 to 5, the average film thickness increases from 6.31 to 111.59 nm, and the

收稿日期: 2013-11-08; **修订日期:** 2013-12-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 51205414); 山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目 (No. BS2012DX044); 青岛市科技发展计划资助项目 (No. 13-1-4-179-jch); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (No. 12CX04065A)

SWNT volume fraction decreases from 72.35 % to 14.78 %. In addition, the electric properties of the SWNT/polymer films under the influence of SWNT loading fraction and film thickness were investigated through current-voltage characterization. These results provide experimental and theoretical bases for potential applications of SWNT films in MEMS devices.

Key words: Carbon Nanotube (CNT); electrostatic induction; controllable self-assembly; film characterization; electric property

1 引言

如今,硅基器件已接近其物理性能极限,设计具有微型化、智能化、高精度、低功耗和低成本等特殊性能的 MEMS 器件成为各国科技发展的角逐热点。研究人员日趋重视微纳米尺度器件的开发研究,并致力于发展原子、分子尺度的新型材料、器件及其操控技术,以期设计出更加优良的器件或微系统^[1]。1991年,日本科学家 S. Iijima 发现了碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs),其独特的力学和电学性能(杨氏模量和拉伸强度分别在 1 000 GPa 和 60 GPa 以上,热导系数和载电流容量分别达 $3\ 500\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 和 $109\ \text{Acm}^{-2}$)使其成为了纳米科技重要的研究前沿和构建微纳机电器件的理想材料^[2-4],同时出现了一批令人瞩目的研究成果,如纳米尺度的质量天平^[5]、逻辑器件^[6]、射频开关^[7]、微纳谐振器^[8]、湿敏传感器^[9]、微力传感器^[10]、红外热探测器^[11]、柔性显示屏^[12]、电子肌肤^[13]、微能源电池^[14]等。这些科研成果有力地推动了微纳机电器件的开发研究,但是由于其制备在很大程度上依赖于复杂昂贵的高端设备(如电子束光刻设备等)制备工艺苛刻,制造成本高昂且可控性差,这些均限制了该类器件的进一步快速发展。因此,在微纳制造领域,制备宏观的碳纳米管薄膜器件前景广阔,它们在生物检测、柔性电极、气敏元件、力传感器等领域具有重要的潜在应用。碳纳米管薄膜制备大多采用化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)^[15],即在衬底表面生长碳纳米管,然后在上面制备电极;其它方法还有涂覆法^[16]和喷墨打印法^[17-18],即先在衬底上制作电极,而后再将碳纳米管溶液涂覆或打印到电极之间。CVD 方法需要在高温下加入催化剂生长,工序复杂,同时效率低,

设备依赖性强。涂覆法和喷墨打印法克服了 CVD 方法的缺陷,但薄膜制备的均匀性差,碳纳米管与电极间的接触不牢固,涂布或打印区域也难以精确控制。静电诱导自组装方法因其简单易行,成为可控制备有序超薄复合薄膜的有效方法,具有低成本、易操作、可控性强、室温下即可进行、不需昂贵的设备仪器等突出优势,其中碳纳米管的可控自组装、薄膜制备监测及性能表征仍是目前碳纳米管薄膜器件发展中的关键。

本文提出表面功能化碳纳米管与聚电解质溶液交互沉积技术用于静电诱导逐层(LbL)自组装碳纳米管/聚合物薄膜。采用石英晶体微天平(QCM)、扫描电子显微镜(SEM)、共焦拉曼光谱仪、半导体参数分析仪等仪器对静电自组装机理、成膜动力学、微观形貌、拉曼光谱、电学特性等进行表征和实验研究,对基于微纳尺度薄膜制备的新原理、新现象、新材料等基本问题进行了深入分析,研究了碳纳米管/聚合物薄膜电学特性受碳纳米管填充体积比及其薄膜厚度的影响关系,并发现了其电学性能的尺寸效应及可控性。

2 实验材料与薄膜制备工艺

单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT)由化学气相沉积法制备,管直径为 1.1 nm,平均长度为 $50\ \mu\text{m}$,纯度大于 90%。将 SWNTs 浸泡在浓硫酸和浓硝酸按体积比 3 : 1 配制的混合浓酸中 $110\ ^\circ\text{C}$ 加热、以 $140\sim 150\ \text{r}/\text{min}$ 搅拌 1 h;再将溶液用去离子水稀释,经 $0.22\ \mu\text{m}$ 微孔过滤膜过滤至 $\text{pH}=5$ 。然后置于超声波振荡器中分散 1 h,最后离心处理 15 min,取上清液集分装备用。混合酸氧化碳纳米管可使其端口及侧壁缺陷位点附带-COOH 功能团,呈弱负电性,如图 1 所示。

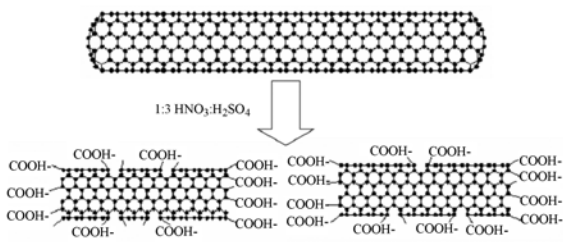


图 1 基于混合浓酸氧化的羧基化 SWNT

Fig. 1 Functionalized SWNT based on mixed concentrated acid

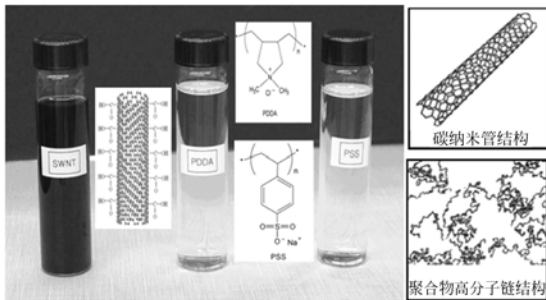


图 2 制备试剂光学照片、化学结构及其聚合物高分子链

Fig. 2 Nanoparticle solutions, chemical structure and macromolecule chain for experiment materials

利用混合浓酸氧化法制备的羧基化碳纳米管之间的同性电荷相互排斥力有利于分散性的稳定,可有效防止碳纳米管团聚发生,更有利于在静电力作用下与聚电解质交互沉积。聚电解质溶液分别为聚阳离子电解质 PDPA 和聚阴离子电解质 PSS 溶液,购自 Sigma-Aldrich 公司,浓度分别为质量分数 1.5% 和 0.3%,辅之以 0.5 M NaCl,可提高离子强度和聚合离子的自组装吸附。SWNT-COOH、PDPA 和 PSS 溶液的光学照片、化学结构及其聚合物高分子链如图 2 所示。

制备静电诱导自组装碳纳米管/聚合物薄膜时,首先在 Si/SiO₂ 衬底上沉积 (PDPA/PSS)₂ 作为前置层,其中 PDPA 和 PSS 层各组装 10 min,重复操作 2 个循环,使衬底表面电荷加强,有利于后续有效薄膜组装。然后制备有效薄膜 [(PDPA/PSS)_m(PDPA/SWNT)]_n,其中 *m* 表示 (PDPA/PSS) 双层的循环次数, *n* 表示堆栈子层 (PDPA/PSS)_m(PDPA/SWNT) 的循环次数。在溶液中交替进行,聚电解质与 SWNT 组装周期分别为 10 和 15 min。相邻单层之间均采用去离子水冲洗,氮气吹干,旨在去除衬底表面组装不够稳定的聚电解质和碳纳米管,加强单层之间的结合性。

自组装超薄多层薄膜制备工艺流程如图 3 所示,其中 *m* 可用于调节聚合物和碳纳米管在复合纳米材料中的体积比, *n* 可用于控制薄膜中堆栈子层的层数和薄膜总厚度,可实现厚度上纳米尺度可控性组装。

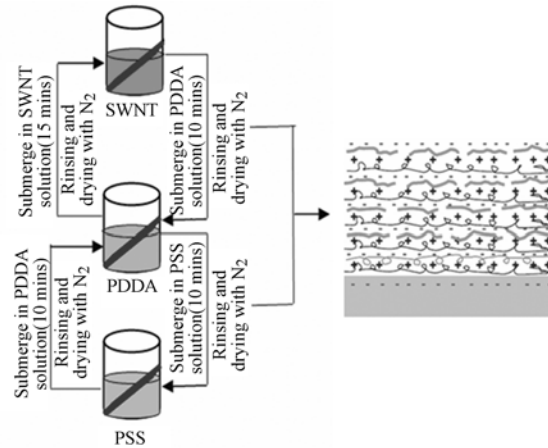


图 3 静电诱导自组装碳纳米管基薄膜工艺

Fig. 3 Fabrication process of SWNT/polymer multilayer film

3 薄膜形貌及拉曼光谱表征

以硅晶片为衬底,采用静电诱导自组装方法制备薄膜 (PDPA/SWNT)₁₀ 试样,采用溅射镀膜仪对试样表面溅金处理,采用扫描式电子显微镜观察成膜表面微观形貌。SEM 电子束探针和试样表面之间施加电压为 5 kV,放大倍数为 20 000,获得 SEM 形貌观察结果如图 4 所示。表征结果表明,碳纳米管在自组装多层薄膜中以碳纳米管束的形式均匀分布,并在聚合物基质中形成致密结构、强结合力、高纯度的随机碳纳米管网络。

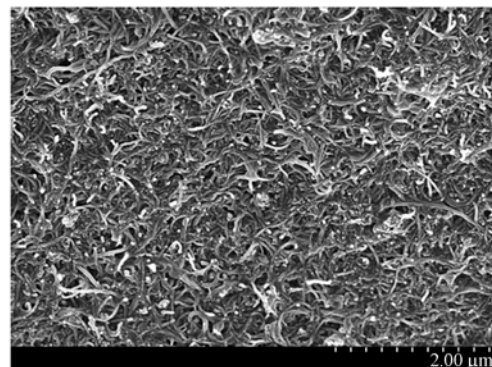


图 4 碳纳米管基薄膜的 SEM 微观形貌

Fig. 4 SEM of carbon nanotube film

采用明尼苏达大学的共焦显微拉曼光谱仪 alpha300R 对碳纳米管/聚合物薄膜等样品进行表征。该系统由扫描台、激光源、单/多模光纤、分光镜系统、白光照明器、调焦台、滤波器、CCD 检测器等组成。拉曼频移峰位与激发波长无关。在表征实验中,采用激发波长为 514.45 nm 的可见激光进行光谱测定,激光功率为 10 mW,光谱扫描速率为 $10 \mu\text{m/s}$,光谱中心选择 $2000/\text{cm}$,扫描时间为 10 s,样品衬底材料为玻璃片,测试在室温下操作。测试过程中应避免样品损坏和激光诱导的样品表面温度变化。

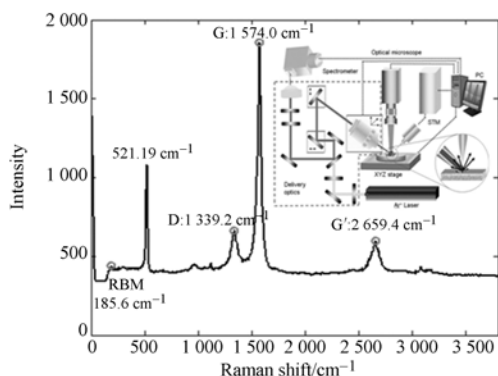


图5 碳纳米管薄膜的拉曼光谱表征(嵌入图为拉曼光谱检测系统)

Fig. 5 Raman characterization of electrostatic-induced LbL self-assembled films (insert is measurement system of Raman spectroscopy)

在硅晶片衬底上采用静电诱导自组装方法制备了碳纳米管/聚合物薄膜 (PDDA / SWNT)₁₀, 采用波长为 514.45 nm 的可见激光进行光谱测定,激光功率为 6 mW,光谱扫描速率为 $10 \mu\text{m/s}$,光谱中心选择为 $2000/\text{cm}$,测试在室温下操作。拉曼表征的光学图片和光谱谱线如图 5 所示,其中嵌入图为拉曼光谱检测系统。碳纳米管的拉曼光谱具有不同的振动模式,其中径向呼吸模式 (Radial Breathing Mode, RBM)、缺陷振动模式 (Disorder Mode, D-模式)、拉伸振动模式 (Tangential Mode, G-模式)、二阶拉伸振动模式 (G'-模式) 分别位于 $185.6, 1339.2, 1574.0$ 和 2659.4 cm^{-1} 处,而出现在 521.19 cm^{-1} 处的峰值是由于 Si 衬底影响导致的。拉曼光谱表征结果证实了碳纳米管结构的指纹光谱^[19-20]。

4 QCM 测试与结构表征

石英晶体微天平 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) 是一种高度敏感的石英谐振器,将被测成分沉积在振动晶片上,可通过谐振频移捕获纳克级的质量变化。QCM 对过程质量变化敏感,能够检测微观过程中的微小变化,是研究微观变化过程,诠释微观作用机理等重要的仪器装置,是由 AT 切石英晶片经真空沉积或蒸镀等方式在晶片上下表面修饰 2 个平行的金属电极构成的一种谐振式传感器。晶片表面沉积质量的增加会使石英晶片的共振频率减小。基于共振频率改变与电极片质量的相关性,通过检测共振频率的下降值,可实时测定被测成分在电极表面的吸附量。采用 Maxtek QCM 及 9 MHz AT 切石英晶片,结构如图 6 所示,AT 切石英晶片面积为 0.34 cm^2 ,Au 为电极金属,工作频率为 9 MHz,电阻为 7Ω ,厚度为 $185 \mu\text{m}$,品质因数 Q 为 55 000。QCM 电极表面吸附质量与晶片共振频率偏移量满足 Sauerbrey 方程^[21],即:

$$\Delta f = -C_f \times \Delta m, \quad (1)$$

其中: Δf 为观测频率的改变量,单位为 Hz; $C_f = 1.88 \text{ Hz}/(\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2})$,为晶片的敏感因数; Δm 为单位面积吸附质量的改变量,单位为 g/cm^2 ;负号表示吸附质量的增加导致共振频率降低。将石英晶体的频率变化转化为自组装薄膜膜厚的定量关系,可进一步研究自组装薄膜沉积和动力学过程。晶片频率 Δf 与沉积膜厚 Δh 满足:

$$\Delta h = -\frac{0.01 \Delta f}{C_f \rho}, \quad (2)$$

其中: ρ 为薄膜密度,取聚电解质层密度 $\rho_{\text{poly}} = 1.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 和碳纳米管层密度 $\rho_{\text{SWNT}} = 2.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。描述了晶片频率 Δf 与沉积膜厚 Δh 之间的关系,可在纳米尺寸上对沉积薄膜厚度实时监测和结构分析。

抛光石英晶片采用食人鱼液 (质量分数为 98% 的浓硫酸:30% 的过氧化氢 = 3:1) 浸泡 3~5 min,去除表面污物,用去离子水冲刷,氮气吹干。基于 QCM 测试平台对多层膜 [(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]_n 沉积过程进行实时在线监控,其中 $m=0, 1, 2, \dots, 5, n=5$,自组装成膜沉积过程中石英晶片谐振频率的变化由

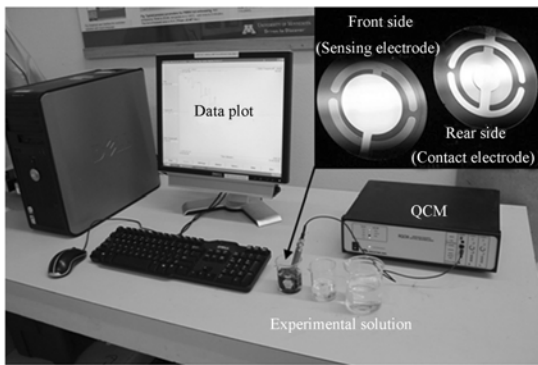


图 6 QCM 测试系统平台及晶片结构

Fig. 6 Platform of QCM testing and crystal structure

QCM 数据采集系统实时记录,如图 7 所示。石英晶片谐振频率随着自组装层数的增加而减小,表明多层膜的正规化沉积。对于 $n=5$, 聚电解质层数 m 由 0 递增到 5,每一堆栈子层 (PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT) 薄膜沉积致使石英晶片频率下降量由 975 增加到 12 966 Hz。在由 SWNT 溶液更替到 PDDA 溶液时,频率有一个上升沿的突变,这是由 SWNT 和 PDDA 物性不同产生的补偿效应。在由 PSS 溶液到 PDDA 溶液的相互更替时,因 PSS 和 PDDA 两溶液为物性相近的聚电解质溶液,频率变化连续过渡,无明显的突变行为。

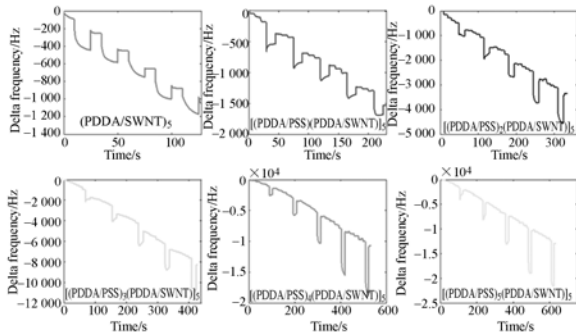


图 7 静电自组装成膜过程频移测量

Fig. 7 Delta frequency shift for electrostatic-induced self-assembly deposition

薄膜 [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] $_n$ 自组装沉积过程可分为聚电解质 (PDDA/PSS) $_m$ PDDA 和 SWNT 的交替组装,其中 $m=0, 1, 2, \dots, 5, n=5$,利用式(2)计算薄膜成膜厚度,多层薄膜成膜厚度与循环次数 n 的关系如图 8 所示。多层膜 [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] $_n$ 膜厚随循环次数的增加线性增加,随聚电解质层数 m 的增加线性增长率提高。堆栈

子层 [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] 的平均厚度与聚电解质层数 m 之间的关系如图 9 所示,误差柄为实验数据的标准偏差,实线为实验数据的拟合关系。由图 9 可见,多层膜的膜厚可通过调节聚电解质层数 m 和 n 来控制沉积生长。对于堆栈子层 [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] $_n$,聚电解质层数 m 由 0 递增到 5,堆栈子层平均膜厚由 (6.31 ± 1.24) nm 增加到 (111.59 ± 11.62) nm。

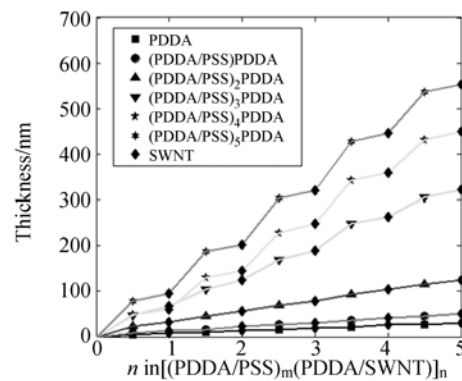


图 8 多层膜 [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] $_n$ 厚度与循环次数 n 的关系

Fig. 8 Film thickness for [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] $_n$ vs. varied cycle numbers n

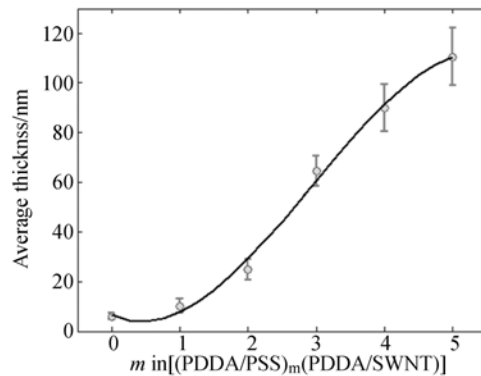


图 9 堆栈子层 [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] 的平均厚度与 m 之间的关系

Fig. 9 Average thickness of stacked sub-layer [(PDDA/PSS) $_m$ (PDDA/SWNT)] vs. m

基于 QCM 测量聚电解质和碳纳米管层的频率偏移,根据式(2)计算聚电解质膜厚 h_{poly} 和 SWNT 膜厚 h_{swnt} ,可进一步得到 SWNT 在复合多层膜中的体积比 v_t 及其薄膜等效密度 ρ_{eq} ^[22]:

$$v_t = \frac{V_{swnt}}{V} \times 100\% = \frac{h_{swnt}}{h_{swnt} + h_{poly}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\rho_{eq} = \frac{\rho_{swnt} h_{swnt} + \rho_{poly} h_{poly}}{h_{swnt} + h_{poly}} \quad (4)$$

根据式(3),SWNT 在多层膜堆栈子层[(PD-DA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]中的体积比与聚电解质层数 *m* 之间的关系如图 10 所示,误差柄为实验数据的标准偏差,实线为实验数据的拟合关系。由图 10 可见,SWNT 在多层膜中的平均体积比可通过调节聚电解质层数 *m* 来控制。对于堆栈子层[(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)],聚电解质层数 *m* 由 0 递增至 5,SWNT 的加载体积比由(72.35±8.14)%减小到(14.78±0.89)%。表 1 列出了薄膜样品[(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]的平均薄膜厚度、SWNT 体积比、密度等性能参数的理论计算结果,数据显示表明静电自组装制备方法对薄膜结构和材料性能参数具有很好的可调控性。

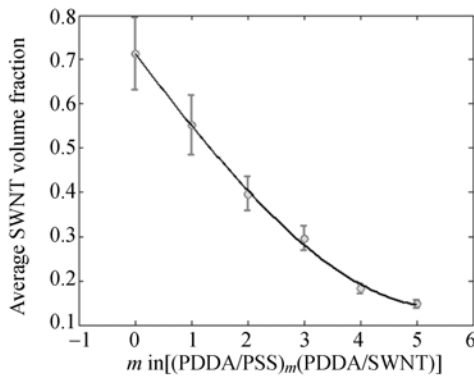


图 10 堆栈子层[(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]中 SWNT 体积比与 *m* 之间的关系

Fig. 10 SWNT volume fraction in stacked sublayer [(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)] vs. *m*

表 1 薄膜[(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]的材料性能参数
Tab. 1 Material property parameters for multilayer film [(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]

薄膜	<i>h_t</i> /nm	<i>h_{swnt}</i> /nm	<i>h_{poly}</i> /nm	<i>α</i> /%	<i>ρ_{eq}</i> /(kg·m ⁻³)
<i>m</i> =0	6.312 7	4.504 1	1.808 6	72.35	1 827.8
<i>m</i> =1	10.198 9	5.625 7	4.573 2	55.16	1 674.0
<i>m</i> =2	24.909 5	9.869 1	15.040 4	39.62	1 526.4
<i>m</i> =3	64.408 2	19.097 0	45.311 2	29.65	1 431.7
<i>m</i> =4	89.991 1	16.423 4	73.567 7	18.25	1 323.4
<i>m</i> =5	110.594 5	16.345 9	94.248 6	14.78	1 290.4

5 电学性能测试

静电诱导自组装方法可在纳米尺度上控制薄

膜结构,从而获得期望的电学性能。以 Si/SiO₂ 作为衬底在其上采用静电自组装方法沉积了一系列的碳纳米管/聚合物薄膜制备电阻器件,并在电阻器两端制作电极引线作为测量电极,其结构如图 11 所示。薄膜电阻器件的长度 *l*=15 mm,宽度 *w*=5 mm,其电阻率采用半导体参数分析仪(4145B)和探针台进行表征测试,由探针测试系统、I-V 测试系统及数据获取系统组成,如图 12 所示。通过调节薄膜样品[(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]_{*n*}的参数 *m* 和 *n*,可得到一系列材料参数可调控的薄膜电阻器件。

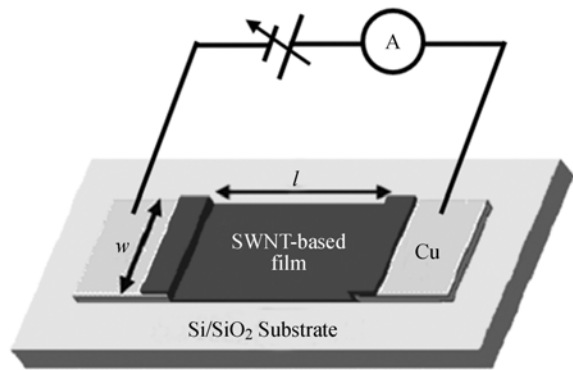


图 11 SWNT/聚合物薄膜电阻器结构示意图

Fig. 11 Schematic structure of SWNT/polymer thin-film resistor

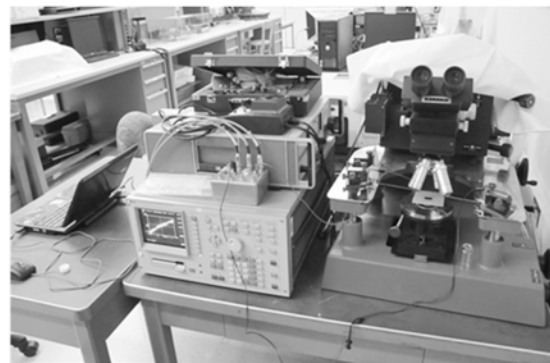


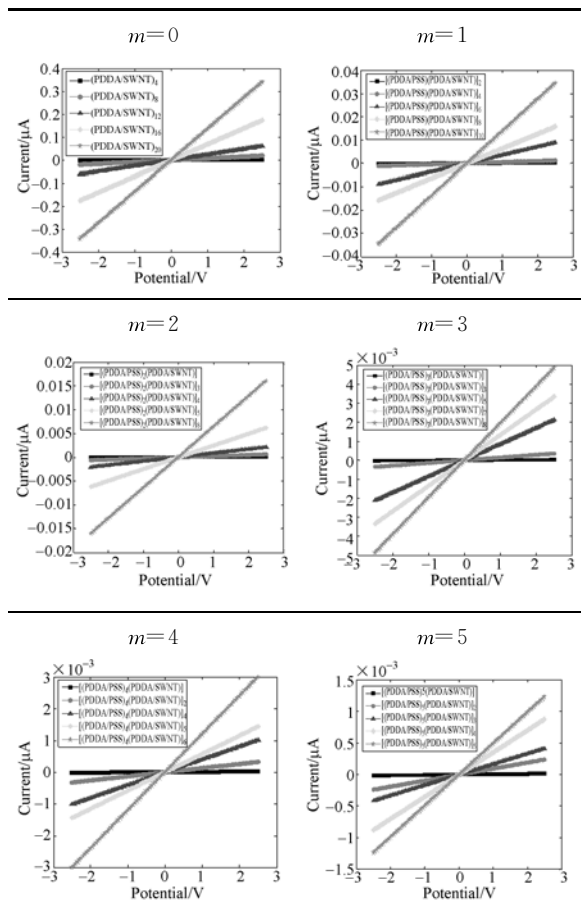
图 12 SWNT/聚合物薄膜电阻器 I-V 特性测试系统

Fig. 12 I-V characterization and testing platform for SWNT/polymer resistor

测试时,电压为-2.5~2.5 V,间隔为 0.05 V,测量环境为室温。不同的薄膜样品[(PDDA/PSS)_m(PDDA/SWNT)]_{*n*}(*m*=0, 1, 2, 3, 4, 5)的 I-V 特性与其组装层数 *n* 之间的表征关系如表 2 所示,其中 I-V 特性曲线斜率的倒数即为薄膜

样品的电阻值。由 I - V 表征结果可知,对于同一比例成分的薄膜电阻器件,其电阻随薄膜堆栈子层数 n 的增加而减小。对于不同比例成分的薄膜电阻器,其电阻随薄膜堆栈子层中聚电解质层数 m 的增加而增加。

表 2 静电自组装碳纳米管/聚合物薄膜的 I - V 特性表征
Tab.2 I - V characterization of electrostatic self-assembled SWNT/polymer film



为进一步分析静电自组装碳纳米管/聚合物薄膜电学特性的尺寸效应,研究了电导率与厚度之间的模拟关系。采用电导率对其电学性能进行表征,其中电导率为:

$$g_{mn} = \frac{1}{\rho_{mn}} = \frac{l_{mn}}{R_{mn} S_{mn}} = \frac{1}{R_{mn} \omega h_{mn}}, \quad (5)$$

其中: S_{mn} 为薄膜电阻器的截面积; h_{mn} 为薄膜电阻器的厚度; l 和 ω 分别为薄膜电阻器的长度和宽度; R_{mn} 和 ρ_{mn} 分别为薄膜电阻器的电阻和电阻率。

图 13 所示为静电诱导自组装碳纳米管薄膜的电学特性与 SWNT 填充体积及薄膜厚度的影

响关系。SWNT/聚合物薄膜的电导率表现出尺寸效应,与厚度大致成正比。对于同一比例成分的薄膜,在薄膜的初期沉积阶段,电导率较小;而后薄膜为网状结构,电导率随膜厚的增加而急剧增大;当形成连续薄膜结构时,电导率随膜厚变化趋于相对稳定。对于不同比例成分的薄膜,其电导率随薄膜堆栈子层中聚电解质层数 m (由 0 到 5) 的增加而明显减小。薄膜电导对薄膜中 SWNT 比例变化较为敏感,整体电导随 SWNT 比例增加而明显上升,甚至发生数量级的电导变化,即渗流特性^[23-24]。基于实验数据进行最小二乘拟合,确定了不同比例成分的薄膜电导率与厚度的模型,并对模型拟合与实验测试之间的线性相关系数进行计算,结果如表 3 所示。研究结果及其模型为静电自组装碳纳米管/聚合物薄膜电学性能的可调节性提供了实验及其理论参考。

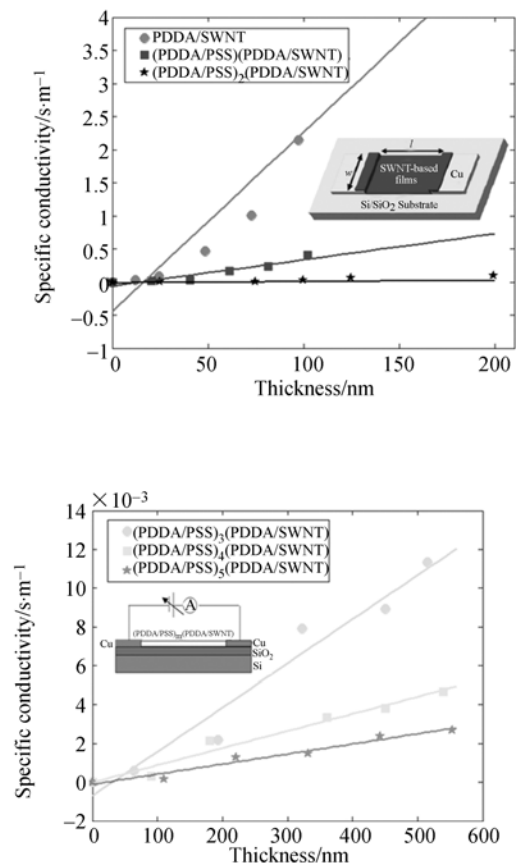


图 13 静电自组装碳纳米管薄膜的电学特性与薄膜厚度的影响关系

Fig. 13 Electrical property of electrostatic self-assembled SWNT/polymer films vs. film thickness

表3 LbL自组装碳纳米管/聚合物薄膜电学特性分析
Tab.3 Electrical characterization and analysis on LbL self-assembled SWNT/polymer films

薄膜类型	电导率拟合模型	线性相关系数 R^2
$m=0$	$g=0.0302h-0.7106$	0.9276
$m=1$	$g=0.0048h-0.1234$	0.9423
$m=2$	$g=0.0002h-0.0233$	0.9306
$m=3$	$g=2.4293 \times 10^{-5}h-0.0013$	0.9518
$m=4$	$g=0.8826 \times 10^{-5}h+0.0867 \times 10^{-5}$	0.9460
$m=5$	$g=5.5078 \times 10^{-6}h-2.225 \times 10^{-4}$	0.9510

6 结论

采用表面功能化碳纳米管与聚电解质溶液交互沉积技术制备了静电诱导逐层(LbL)自组装碳纳米管/聚合物薄膜,对薄膜制备及其性能的可调控性进行了表征和测试。SEM形貌观察表明,碳纳米管与聚合物分子链致密结合,形成质地均

匀的随机碳纳米管网络结构。拉曼光谱测试给出了碳纳米管在径向呼吸、缺陷振动、拉伸振动等模式下的指纹特征光谱,证实了碳纳米管的有效组装和加载。基于 QCM 对碳纳米管/聚合物薄膜的自组装过程在线实时监测,揭示了沉积薄膜厚度和薄膜结构的可调控性。当聚电解质层数由 0 递增至 5,子层平均膜厚由 (6.31 ± 1.24) nm 增加到 (111.59 ± 11.62) nm,SWNT 的平均体积比由 $(72.35 \pm 8.14)\%$ 减小到 $(14.78 \pm 0.89)\%$ 。此外,基于 I-V 表征研究了碳纳米管/聚合物薄膜电学特性受 SWNT 填充体积比及其薄膜厚度的影响关系,为静电自组装碳纳米管/聚合物薄膜电学性能的可调节性提供了实验及其理论依据。本文研究结果对研究新一代高性能 MEMS 薄膜器件、自组装薄膜传感器、人工电子肌肤等奠定了理论与实验基础。

致谢:感谢美国明尼苏达大学崔天宏教授给予的指导和实验支持。感谢美国明尼苏达大学纳米制造中心和表征设施中心对本文研究中的表征测试工作提供的设备及技术支持。

参考文献:

- [1] 刘智,李传波,薛春来,等. Si基Ge异质结构发光器件的研究进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4): 449-456.
- LIU ZH, LI CH B, XUE CH L, *et al.*. Progress in Ge/Si heterostructures for light emitters [J]. *Chinese Optics*, 2013, 6(4): 449-456. (in Chinese)
- [2] WAGNER H D. Nanocomposites: paving the way to stronger materials [J]. *Nat. Nanotech.*, 2007, 2: 742-744.
- [3] AVOURIS P, CHEN Z, PEREBEINOS V. Carbon-based electronics [J]. *Nat. Nanotech.*, 2007, 2: 605-615.
- [4] BAUGHMAN R H, ZAKHIDOV A A, HEER W A. Carbon nanotubes-the route toward applications [J]. *Science*, 2002, 279: 787-792.
- [5] JENSEN K, KIM K, ZETTL A. An atomic-resolution nanomechanical mass sensor [J]. *Nat. Nanotech.*, 2008, 3(9): 533-537.
- [6] GAO P Q, ZOU J P, LI H, *et al.*. Complementary logic gate arrays based on carbon nanotube network

- transistors [J]. *Small*, 2013, 9(6): 813-819.
- [7] LU M, LU X K, JANG M W, *et al.*. Characterization of carbon nanotube nanoswitches with gigahertz resonance frequency and low pull-in voltages using electrostatic force microscopy [J]. *J. Micro-mech. Microeng.*, 2010, 20(10): 105016.
- [8] LASSAGNE B, GARCIA-SANCHEZ D, AGUAS-CA A, *et al.*. Ultrasensitive mass sensing with a nanotube electromechanical resonator [J]. *Nano Lett.*, 2008, 8(11): 3735-3738.
- [9] 赵振刚, 刘晓为, 王鑫, 等. 基于 555 多谐振荡器检测的碳纳米管湿敏传感器[J]. 光学精密工程, 2011, 19(1): 118-123.
- ZHAO ZH G, LIU X W, WANG X, *et al.*. Carbon nanotube sensors based on 555 multivibrators [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(1): 118-123. (in Chinese)
- [10] STAMPFER C, HELBLING T, OBERGFELL D, *et al.*. Fabrication of single-walled carbon nanotube-based pressure sensors [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(2): 233-237.
- [11] 梁晋涛, 刘诗斌, 刘君华, 等. 碳纳米管压阻微悬臂梁红外热探测器[J]. 光学精密工程, 2008, 16

- (4):682-688.
- LIANG J T, LIU SH B, LIU J H, *et al.*. Micro-cantilever thermal infrared detector with carbon nanotubes [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16 (4):682-688. (in Chinese)
- [12] ZHANG J L, WANG C, ZHOU C W. Rigid/flexible transparent electronics based on separated carbon nanotube thin-film transistors and their application in display electronics [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(8):7412-7419.
- [13] LOH K J, HOU T C, LYNCH J P, *et al.*. Carbon nanotube sensing skins for spatial strain and impact damage identification [J]. *J. Nondestr. Eval.*, 2009, 28(1): 9-25.
- [14] JAFRI R I, RAMAPRABHU S. Multi walled carbon nanotubes based micro direct ethanol fuel cell using printed circuit board technology [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2010, 35(3):1339-1346.
- [15] LIN C T, LEE C Y, CHIN T S. Anisotropic electrical conduction of vertically-aligned single-walled carbon nanotube films [J]. *Carbon*, 2011, 49(4): 1446-1452.
- [16] SOMANI P R, SOMANI S P, LAU S P, *et al.*. Field electron emission of double walled carbon nanotube film prepared by drop casting method [J]. *Solid-State Electron.*, 2007, 51(5): 788-792.
- [17] TAKAGI Y, NOBUSA Y, GOCHO S, *et al.*. Inkjet printing of aligned single-walled carbon nanotube thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(14):143107.
- [18] KWON O S, KIM H, KO H, *et al.*. Fabrication and characterization of inkjet-printed carbon nanotube electrode patterns on paper [J]. *Carbon*, 2013, 58:116-127.
- [19] GRAUPNER R. Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes [J]. *J. Raman Spectrosc.*, 2007, 38(6): 673-683.
- [20] LEBEL L L, ISSA B A, PAEZ O A, *et al.*. Three-dimensional micro structured nanocomposite beams by microfluidic infiltration [J]. *J. Micro-mech. Microeng.*, 2009, 19(12):125009-7.
- [21] SAUERBREY G. Use of crystal oscillators for weighing thin films and for microweighing [J]. *Z. Phys.*, 1959, 155(2): 206-222.
- [22] XUE W, CUI T. Characterization of layer-by-layer self-assembled carbon nanotube multilayer thin films [J]. *Nanotech.*, 2007, 18(14):145709.
- [23] BUNDE A., DIETERICH W. Percolation in composites [J]. *J. Electroceram.*, 2000, 5(2): 81-92.
- [24] 王沛, 姜博, 叶雄英, 等. 多壁碳纳米管/SBS 复合材料的制备及其渗流特性 [J]. *功能材料与器件学报*, 2008, 14(1): 231-235.
- WANG P, JIANG B, YE X Y, *et al.*. Fabrication of multi-walled carbon nanotubes/SBS composite and its electrical percolation [J]. *J. Funct. Mater. Devices*, 2008, 14(1):231-235. (in Chinese)

作者简介:



张冬至(1981—),男,山东聊城人,博士,讲师,2004年于山东理工大学获学士学位,2007年于中国石油大学(华东)获得硕士学位,2011年于华南理工大学获博士学位,主要从事测试计量技术与仪器、微机电系统(MEMS)与柔性电子技术等研究。E-mail: dzzhang@upc.edu.cn