

基于石墨烯用于微弱能量获取的柔性微结构研究*

娄利飞[†] 潘青彪 吴志华

(西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

(2014年2月21日收到; 2014年4月8日收到修改稿)

本文首次提出了一种基于石墨烯用于微弱能量获取的柔性基板/石墨烯/ZnO纳米线/石墨烯的柔性微结构. 首先, 从理论上进行了该新结构的设计及其工作原理分析; 其次, 研究了该结构制备过程中的关键工艺, 并设计了该结构的制备流程; 最后, 成功制备了该结构, 并进行了相关测试. 最终测试结果表明该结构能够成功输出数百毫伏的电压. 这些理论和实验上的研究为自驱动微纳系统提供了研究基础, 同时也对集成微纳系统的实用化发展具有一定的研究意义.

关键词: 石墨烯, ZnO纳米线, 自驱动, 微纳系统

PACS: 85.85.+j, 84.60.-h, 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.63.158501

1 引言

随着微纳系统的发展, 微纳系统的尺寸越来越小, 将来限制整个系统大小的是电源而非其他器件; 而要实现全方位的监测, 其所用到的微纳系统的数目和密度相当庞大且应用环境复杂多变, 采用更换电池的方案及传统的能量获取技术已不能满足微纳系统的功能要求. 因此, 产生了自驱动的概念, 其根本思想是利用从环境中收集的能量, 通过能量转换来驱动这些微纳系统, 实现功率自给, 从而解决微纳系统的供电问题, 实现传感器的微型化和传感网络的广泛分布^[1,2]. 而今自驱动的概念已经成为世界非常活跃的研究领域.

2004年, 英国曼彻斯特大学物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫, 成功地从石墨中分离出石墨烯. 自此, 国内外学者对石墨烯开展了广泛而深入的研究. 经过一系列的探索, 现在可以制备出高质量大面积的石墨烯薄膜^[3,4]. 基于石墨烯优异的电学^[5]、力学、热学等性能, 对其进一步的应用研究也在不断延伸. 但石墨烯的制备工艺与IC工艺不是很兼容, 限制了其应用. 目前转移方法有

基于电化学气体插层的鼓泡无损转移方法^[6]和溶液刻蚀法, 可将石墨烯薄膜转移到任何基底上, 并能够保持其原有的透光性、导电性和力学性能, 进而扩展了石墨烯薄膜的应用范围. 因此, 可将石墨烯的优异电学和力学性能同时应用于微弱能量获取微结构中来提高器件性能. 目前有关纳米能量转换器的研究, 大多是在王中林研究组的研究基础上, 围绕着增加器件的能量转换效率和拓展应用环境等展开的, 例如, 利用碳纳米管涂覆 ZnO 纳米线^[7]、ZnO 纳米复合结构^[8]、压电纳米颗粒复合材料^[9]、CdSe quantum 量子点修饰 ZnO 纳米线^[10]等来制备纳米能量转换器. 石墨烯在微纳电子领域具有巨大的应用潜力^[11,12], 此外还可以应用于其他领域, 有望帮助科学家在其他研究领域取得新突破.

本文提出了将柔性材料作为基板、石墨烯作为电极材料以及承受外界载荷的结构材料、ZnO 纳米线作为功能材料的能量转换器结构. 为了获取微弱的非电能量并能高效率转换为电能, 可以将多个能量转换核心结构进行串并联形成叠加结构, 以达到自驱动微纳系统的供电需求.

* 中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: K5051225011)和国家自然科学基金重点项目(批准号: 61334003)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: loulifei@mail.xidian.edu.cn

2 微结构设计及原理

在纳米能量转换器中,电极与氧化锌的肖特基接触是纳米能量转换器正常工作的一个必要条件. 石墨烯的功函数为4.4—4.7 eV,氧化锌的电子亲和能为4.1—4.35 eV. 因此石墨烯薄膜电极与氧化锌纳米线可以形成肖特基接触. 纳米能量转换器的能量转换机理依赖于外部应变下纳米线上产生的压电势: 纳米线的动态应变使得外部负载电路中的电子在压电势的驱动作用下发生瞬时的流动. 压电势驱动外部电子的流动是纳米能量转换器的功率输出过程. 而利用纳米线的优势在于它们可以被微弱的物理运动激发,并且激发频率可以从一赫兹到几千赫兹,这对于收集环境中的随机能量来说是非常理想的,可以把几千根纳米线收集的能量集成起来.

本文所述的基于石墨烯薄膜用于微弱能量获取的柔性微结构,如图1所示. 微结构包括: 柔性基板(11, 12)、上下石墨烯薄膜电极层(21, 22)、信号引出结构(31, 32)、ZnO纳米线功能层(4). 柔性基板选用的是聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET),其力学性能良好,弹性模量达2200 MPa; 温度使用范围较宽,长期使用温度可达120 °C; 尺寸稳定性良好且表面平滑,易于在其表面沉积各种薄膜; 透明度高,价格低廉. 石墨烯薄膜是一种典型的透明导电薄膜^[13-16],可以取代氧化铟锡(indium tin oxid, ITO)、掺氟氧化锡(fluorinedoped tin oxide, FTO)等透明导电材料及铂、金等常规导电材料,即可克服导电薄膜的脆性缺点,也可提升导电薄膜的最大电流密度、电荷响应等电学性能. 氧化锌是一种比较理想的压电材料,不仅具有良好的压电特性,还具有较大的机电耦合系数,且压电性能稳定,价格低廉^[17,18].

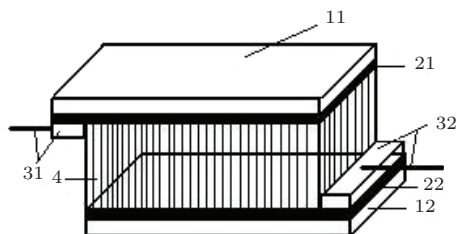


图1 微结构示意图

本文设计的微结构具有以下优点: 首先, 柔性基板的选择拓展了该能量转换器的使用环境, 有利

于器件的微型化和轻型化, 还能降低器件成本; 其次, 由于石墨烯有很高的载流子迁移率、优异的力学性能及与ZnO纳米线的肖特基接触, 选用石墨烯薄膜作为电极材料不仅提高了电荷的收集速度, 更为重要的是, 相对已经出现的ZnO纳米线发电机, 能大大提高器件的可靠性和使用寿命; 最后, ZnO纳米线的可控性生长可以大大提高其压电性能, 并通过巧妙设计的串并联结构, 可以满足不同自驱动微纳米系统的功能要求, 大大拓展了ZnO纳米线发电机的应用.

3 微结构的制备

基于上述微结构, 其具体制备过程如下:

1) 制备基材: ①柔性基底(材料为PET, 厚度为125 μm); ②石墨烯薄膜: 准备色谱纯(99.9%)的乙醇溶液为碳源; 将铜箔放入CVD管式炉中, 通入高纯氩气(99.9993%), 加热至1000 °C, 对铜箔进行高温预热处理2 h; 开启精密流量泵, 使反应溶液通过毛细管注入反应室; 反应完成后, 采用快速冷却方式(冷却速度为10—20 °C/s), 抑制非晶碳的形成. 铜箔在经过高温预热处理后, 晶粒取向一致, 晶粒尺度较大且平整, 有利于碳原子沉积, 并结晶、生长为大面积、连续的石墨烯薄膜. 图2为在铜箔上生长的石墨烯薄膜.

2) 如图3所示, 在基底A、基底B上各转移上一层石墨烯薄膜: 取在铜片上生长好的石墨烯薄膜, 在有石墨烯的一面旋涂聚甲基丙烯酸甲酯(poly-methyl methacrylate, PMMA)进行保护, 再将其放入FeCl₃溶液中腐蚀, 去除铜. 4 h后, 铜被腐蚀, 再转移到去离子水中进行清洗. 再在丙酮中浸泡去除表面的PMMA, 即可转移到衬底上, 再剪取所需的尺寸为2.5 cm \times 3 cm. 图4为转移到PET上的石墨烯薄膜.

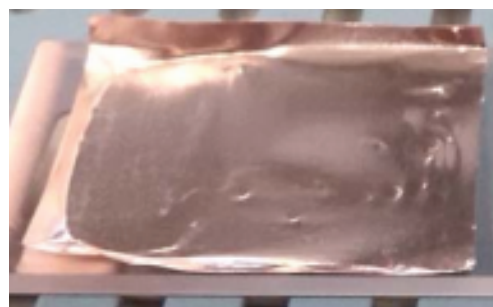


图2 铜箔上生长的石墨烯薄膜

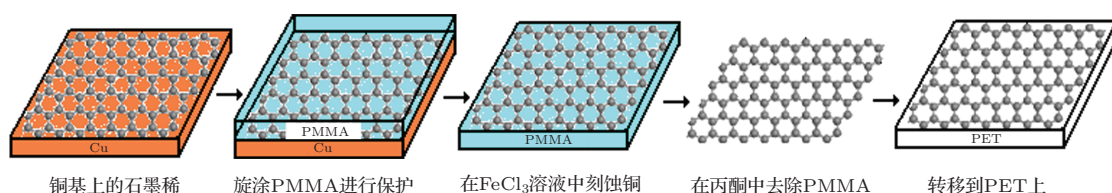


图3 石墨烯转移流程图



图4 转移到PET上的石墨烯薄膜

3) 在基底A、基底B的一端利用热蒸镀法镀上一定尺寸的金层: 尺寸 $2\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$, 厚度 $50\text{—}100\text{ nm}$, 并在金层上用银浆固定铜导线作为输出端, 铜导线尺寸: 直径在 0.03 mm 左右, 长度 5 cm 左右.

4) 取经过上述步骤的基底A, 在其石墨烯区域生长氧化锌纳米线层:

(1) 种子层的制备: 将一定量的二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 溶于乙醇, 配制成 5 mmol/L 的混合溶液. 将该混合溶液旋涂于石墨烯/PET衬底(旋转速度 1000 r/min), 重复3至5次, 制作适合生长的种子层.

(2) 纳米线层的制备: 用电子秤分别称取适量的二水合乙酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 和六次甲基四胺 $[\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$, 放入聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中并加入 80 mL 去离子水作为溶剂, 配制成等摩尔浓度 (25 mmol/L) 的乙酸锌和六次甲基四胺水溶液做为生长液. 然后将聚四氟乙烯内衬放入超声清洗机中超声 10 min 以使溶质完全溶解. 将之前制作好的有种子层的石墨烯/PET衬底放入高压反应釜中, 生长面朝下, 以避免溶液中的 ZnO 晶粒沉积在其表面产生杂乱无序的结构. 将高压反应釜放入 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥烘烤箱中加热, 生长时间为 4 h . 反应结束后将样品取出, 用去离子水反复冲洗并在空气中自然干燥.

5) 如图5所示, 通过常温物理施压, 将步骤3) 所得的基底B有石墨烯的一面与步骤4) 所得的基底A有氧化锌纳米线层的一面相结合, 最后用胶带把整个绑定及保护.

在步骤4) 中, 将基底漂浮在乙酸锌和六次甲基四胺水溶液表面, 相比于将衬底的没有石墨烯的一面贴在上述水溶液的容器底部或者容器壁上的情况, 可以有效地提高所生长的氧化锌纳米线与衬底上的石墨烯层之间的黏附力, 使得氧化锌纳米线不易脱落. 图6为经过上述步骤制作的微结构的实物图.

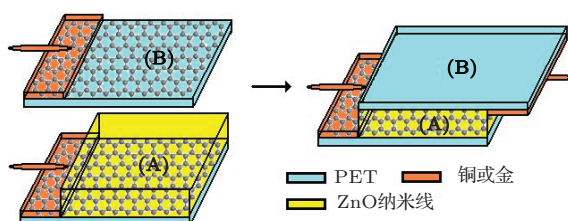


图5 微结构的组装图

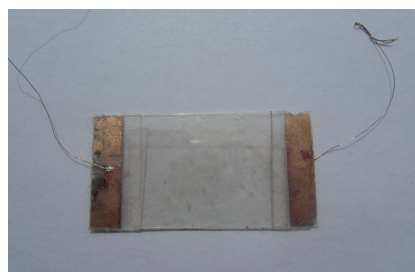


图6 微结构的实物图

4 测试结果分析

在上述制备过程中, 为了确保材料的生长符合设计要求, 我们分别对石墨烯薄膜及 ZnO 纳米线进行了性能表征. 我们对转移后的石墨烯薄膜进行了拉曼表征(图7)和透光性检测(图8), 并测得其薄膜电阻为 $600 \pm 10\ \Omega/\text{cm}^2$. 单层石墨烯的拉曼光谱有如下三个特点: 1) 2D峰为单峰; 2) 2D峰的强度高于G峰; 3) 2D峰的峰位应较块体石墨向左偏移(即峰位位于 2700 cm^{-1} 的左侧)^[19]. 理论和实验结果已经证明, 单层石墨烯可吸收 2.3% 的可见光(即透过率为 97.7%), 每增加一层石墨烯, 其可见光

透过率减少2.3%. 从图中所得的结果可以肯定, 铜箔上生长的石墨烯薄膜为大面积、连续的单层石墨烯薄膜. 透光率没达到理论值的原因是光线在经过柔性基底时, 被柔性基底吸收了一部分.

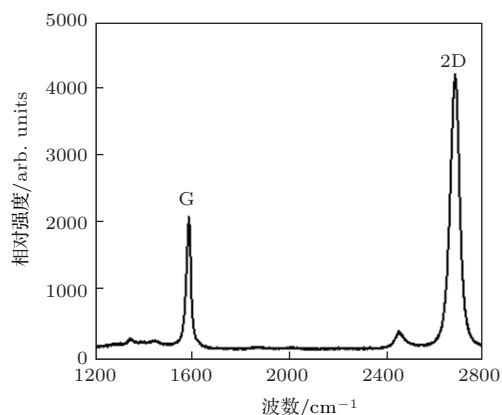


图7 转移后的石墨烯薄膜的拉曼表征

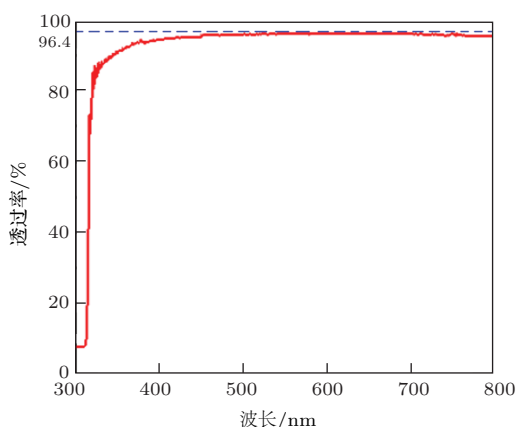


图8 转移后的石墨烯薄膜的透光性检测

图9为采用水热法在石墨烯区域生长的ZnO纳米线的SEM图, 从图中可知ZnO纳米线的分布比较均匀, 垂直生长在石墨烯薄膜上, 直径在70—110 nm之间. 在对ZnO纳米线进行SEM表征之后, 为了了解石墨烯和ZnO纳米线界面处的电学特性, 我们对此包含石墨烯和ZnO纳米线的结构进行了*I-V*特性测试(图10). 从图中结果可知, 石墨烯和ZnO可以形成肖特基接触, 从而验证了理论上对石墨烯和ZnO纳米线接触特性的分析.

在制备好微结构后, 我们对其进行了输出性能上的相关测试. 图11和图12给出了在不同静态压力和不同动量作用下以及极性反转测试时微结构的输出电压. 在静态压力测试时, 分别使用30—180 g的物体(如硬币或砝码)作用于微结构表

面的中心区域, 反复测试取其均值. 在动量冲击测试时, 使用30 g的物体(如硬币或砝码)分别从0.5—3.0 cm处自由落体作用于微结构表面的中心区域, 反复测试取其均值. 测试结果表明该微结构能够成功地将机械能转化为电能, 输出数十毫伏甚至数百毫伏的电压. 此外, 输出电压也满足极性反转测试, 正接和反接的输出电压基本相当, 可将微结构串并联使用.

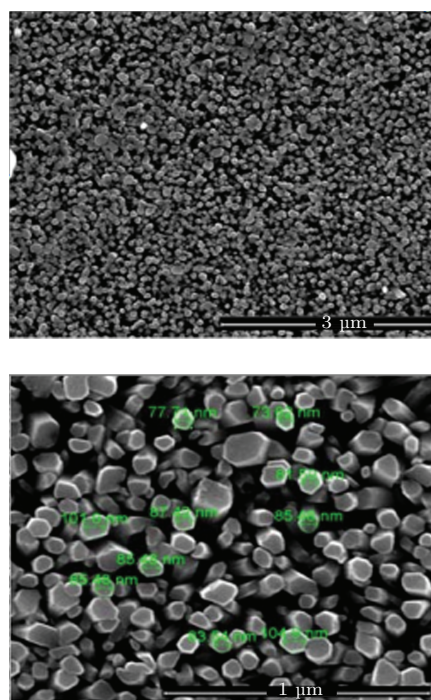


图9 ZnO纳米线的SEM图

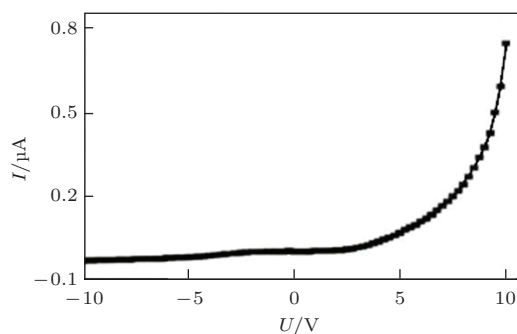


图10 石墨烯和ZnO的*I-V*特性测试

测试结果表明, 我们可以将微结构进行串并联集成以满足不同微纳系统的功能要求. 由于微结构的工作机理是基于功能材料的机械形变而非机械共振, 微结构可以在赫兹、千赫兹到兆赫兹的宽频率范围内工作, 这极大地扩展了微结构在收集各种机械能方面的应用.

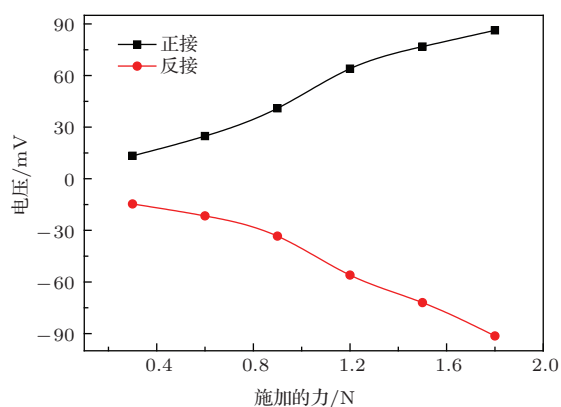


图 11 不同静态压力作用时微结构的输出电压

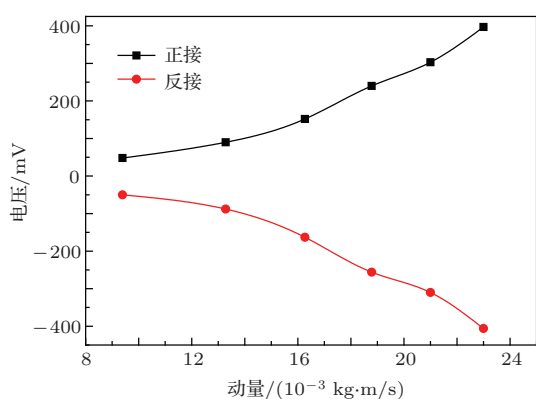


图 12 不同动量作用时微结构的输出电压

5 结 论

本文提出了一种基于石墨烯用于微弱能量获取的柔性基板/石墨烯/ZnO 纳米线/石墨烯的柔性微结构, 并成功制备了这一柔性微结构. 测试结果表明本文制备的微结构能够及时响应外部应变, 有效地将不同形式的机械能转化为电能, 输出幅值达几十到数百毫伏, 可满足不同微纳系统. 这些理论和实验研究结果为实现自驱动的体内微纳器件、微纳机器人、遥控及无线的力/压传感器和声纳探测器等提供了原理型的技术, 同时也为实现真正的集成微纳系统打下了技术基础.

感谢石墨烯研究与表征中心以及泰州巨纳新能源有限公司所提供的帮助.

参考文献

[1] Wang Z L 2006 *Physics* **35** 897 (in Chinese) [王中林 2006 物理 **35** 897]

[2] Wang Z L (translated by Wang Z L, Qin Y, Hu Y F) 2012 *Nanogenerators for self-powered devices and systems* (Beijing: Science Press) pp1-7 (in Chinese) [王中林著(王中林, 秦勇, 胡又凡译) 2012 自驱动系统中的纳米发电机(北京: 科学出版社) 第1-7页]

[3] Yu H L, Zhu J Q, Cao W X, Han J C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 028201 (in Chinese) [于海玲, 朱嘉琦, 曹文鑫, 韩杰才 2013 物理学报 **62** 028201]

[4] Wang W R, Zhou Y X, Li T, Wang Y L, Xie X M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 038702 (in Chinese) [王文荣, 周玉修, 李铁, 王跃林, 谢晓明 2012 物理学报 **61** 038702]

[5] Sun L F, Dong L M, Wu Z F, Fang C 2013 *Chin. Phys. B* **22** 077201

[6] <http://www.cas.cn/ky/kyjz/201202/t201202293447160.shtml>[2013-12-12]

[7] Mason C 2009 *B. S. Dissertation* (Atlanta: Georgia Institute of Technology)

[8] Kumar B, Lee K Y, Park H K, Chae S J, Lee Y H, Kim S W 2011 *ACS Nano* **5** 4197

[9] Park K I, Lee M, Liu Y, Moon S, Hwang G T, Zhu G, Kim J E, Kim S O, Kim D K, Wang Z L, Lee K J 2012 *Adv. Mater.* **24** 2999

[10] Kathalingam A, Valanarasu S, Senthilkumar V, Rhee J K 2013 *Materials Chemistry and Physics* **138** 262

[11] Wu H Q, Linghu C Y, Lu H M, Qian H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098106

[12] Xue S J, Fang L, Long X M, Lu Y, Wu F, Li W J, Zuo J Q, Zhang S F 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 028501

[13] Pang Y Y 2011 *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays* **26** 296 (in Chinese) [庞渊源 2011 液晶与显示 **26** 296]

[14] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706

[15] Bae J, Park Y J, Lee M, Cha S N, Choi Y J, Lee C S, Kim J M, Wang Z L 2011 *Adv. Mater.* **XX** 1

[16] Choi D, Choi M Y, Choi W M, Shin H J, Park H K, Seo J S, Park J, Yoon S M, Chae S J, Lee Y H, Kim S W, Choi J Y, Lee S Y, Kim J M 2010 *Adv. Mater* **22** 2187

[17] Chen X B, He Y, Zhang W F 2008 *Micronanoelectronic Technology* **45** 590 (in Chinese) [谌小斑, 贺英, 张文飞 2008 微纳电子技术 **45** 590]

[18] Qin J M, Tian L F, Zhao D X, Jiang D Y, Cao J M, Ding M, Guo Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107307 (in Chinese) [秦杰明, 田立飞, 赵东旭, 蒋大勇, 曹建明, 丁梦, 郭振 2011 物理学报 **60** 107307]

[19] Zhu H W, Xu Z P, Xie D 2011 *Graphene: Structure, Preparation and Characterization* (Beijing: Tsinghua University Press) pp17-28 (in Chinese) [朱宏伟, 徐志平, 谢丹 2011 石墨烯: 结构, 制备方法与性能表征(北京: 清华大学出版社) 第17-28页]

A flexible microstructure based on graphene for harvesting weak energy*

Lou Li-Fei[†] Pan Qing-Biao Wu Zhi-Hua

(School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 21 February 2014; revised manuscript received 8 April 2014)

Abstract

A novel microstructure of flexible substrate/graphene/ZnO nanowires/graphene multilayer film for harvesting weak energy is for the first time presented as far as we know in this paper. First, the design of this microstructure and its operational principle is discussed theoretically. Next, we study the key technology in the preparation process of this microstructure and carry out the whole preparation process. Finally, the microstructure is successfully achieved and tested. Results show that the output voltage of the microstructure can be up to several hundreds of millivolt. In a word, the theoretical and experimental research of this microstructure provides a basis for self-powered micro-nano systems, and is significant to the practical development of the integrated micro-nano systems.

Keywords: graphene, ZnO nanowires, self-powered, micro-nano systems

PACS: 85.85.+j, 84.60.-h, 81.05.ue

DOI: [10.7498/aps.63.158501](https://doi.org/10.7498/aps.63.158501)

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No.K5051225011), and the Key Program of the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 61334003).

[†] Corresponding author. E-mail: loulifei@mail.xidian.edu.cn