

多壁碳纳米管薄膜的压阻效应研究*

王永田^{1)†} 刘宗德¹⁾²⁾ 易军³⁾ 薛志勇¹⁾

1) (华北电力大学电站设备状态监测与控制教育部重点实验室, 北京 102206)

2) (华北电力大学苏州研究院, 苏州 215123)

3) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2011 年 8 月 11 日收到; 2011 年 9 月 9 日收到修改稿)

对多壁碳纳米管薄膜的压阻效应进行了研究. 实验所用的多壁碳纳米管用热灯丝化学气相沉积法合成, 压阻效应应用三点弯曲法测量. 研究发现: 在室温下与 500 微应变内, 原始的多壁碳纳米管薄膜无明显压阻效应, 而经化学修饰处理的碳纳米管膜的压阻因子最高可达 120 左右, 大大超过多晶硅 (Si) 在 35 °C 时的压阻因子 30, 并且压阻因子与制备方法密切相关. 重点讨论了多壁碳纳米管薄膜产生压阻效应的机制.

关键词: 压阻效应, 碳纳米管, 压阻因子

PACS: 73.22.-f, 73.50.Dn, 72.20.Fr

1 引言

自从 1991 年被发现以来, 碳纳米管以其独特的电学和力学特性受到广泛关注^[1-4]. 在静态高压下, Gaal 等^[5] 和 Bozhko 等^[6] 均观察到了单壁碳纳米管的电阻变化, Tomlber 等^[7] 则进一步研究了单根单壁管在拉伸力作用下的导电特性, 在应变从 0—3.2% 变化过程中, 碳纳米管的电导率降低了两个数量级, 该过程与金属 - 半导体转变有关. 但是 Paulson 等^[8] 在单根多壁碳纳米管变形过程中没有观察到电阻变化. 压阻效应是在外力作用下电阻的变化, 压阻因子是在单位应变下电阻的相对改变, 是材料压阻效应的量度. 金属材料、半导体材料、有机金属材料的压阻因子, 一般范围大小是 2—12, 5—175 以及 100—500^[9], 并被广泛应用于压力计、流量计、加速度计以及频率计中^[10]. 单根碳管的压阻效应需要特殊施力条件, 且依赖相变过程; 我们对多壁碳纳米管进行化学修饰处理后, 发现基于薄板衬底的碳管薄膜的压阻效应大幅增强, 并对其机理做了深入分析. 传统压阻材料存在功能单一和环境兼容性等局限, 由于薄板基体变形方式灵活, 大面积碳管膜的压阻效应有潜力应用于

高铁、桥梁和大坝等建筑物的全方位立体实时监测^[11].

本文用三点弯曲法对多壁碳纳米管膜的压阻效应进行了研究^[12]. 结果发现, 室温下与 500 微应变内, 经化学修饰的碳纳米管薄膜的电阻随应变呈线性可逆变化, 其压阻因子最高可达 120, 并且压阻因子大小和不同的制备方式密切相关. 文中还重点讨论了多壁碳纳米管膜出现压阻效应的机制.

2 实验方法

碳纳米管是用热灯丝气相沉积法 (CVD) 合成的^[13]. 制备出的碳纳米管经过提纯后成为实验待用的原料. 试验中, 共制备了 2 组样品, 所用衬底均为弹性极好的薄不锈钢片, 其表面涂覆环氧树脂层绝缘. A 组: 原始的碳纳米管长度为 10—20 μm 左右, 取原料加入乙醇中, 用超声波分散后, 喷在衬底上, 红外烘干, 重复多次, 得到碳纳米管薄膜. B 组: 先对碳纳米管进行化学修饰处理^[14-17], 其步骤为 1) 按 3 : 1 的比例将浓硫酸和浓硝酸 (浓度分别为 98% 和 70%) 混合, 放入适量多壁碳纳米管, 用超声波以 40 kHz 的频率连续分散 8 h, 然后将混

* 国家自然科学基金 (批准号: 51101056, 51006034)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB710706)、新金属材料国家重点实验室开放基金 (批准号: 2010Z-02) 和苏州市科技计划项目 (批准号: SYG201002) 资助的课题.

† E-mail: wyt@ncepu.edu.cn

合物冷却到室温; 2) 用大量的去离子水稀释, 除去酸液; 3) 用孔径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 的过滤膜过滤, 收集多壁碳纳米管, 薄膜制备过程同 A 组.

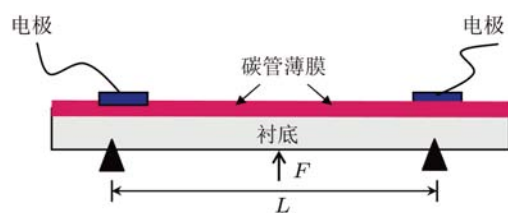


图1 三点弯曲法示意图

碳纳米管膜的压阻效应采用三点弯曲法测量^[12,18], 实验装置如图1所示. 将测试样品(连同衬底)切割成长条, 用银浆做成电极, 在样品中间位置加外力, 使样品弯曲, 并引起薄膜电阻变化. 计算压阻因子 K 的公式为^[18,19]

$$K = \frac{\Delta R}{R_0 d\varepsilon} = L^2 (3t \cdot \Delta Y)^{-1} \cdot \Delta R \cdot R^{-1}, \quad (1)$$

式中 $\Delta R = R(T) - R_0(T)$, $R(T)$ 和 $R_0(T)$ 分别表示温度为 T 时形变为 ε 和 0 时的电阻值, $d\varepsilon$ 是相对应变; L 为一对固定点的间距, t 为样品总厚度(薄膜加衬底), ΔY 为样品中心点在外力作用下的最大弯曲度(扰度), 采用灵敏的千分表或光杠杆法测出, $\Delta R/R$ 为样品电阻相对变化.

3 试验结果与分析

图2为样品B中碳纳米管的透射电子显微镜(TEM)图像, 碳纳米管直径在 $20\text{--}50\ \text{nm}$ 之间, 且为多壁结构; 经化学修饰后, 碳管长度大幅缩短, 分布在 $1\ \mu\text{m}$ 内, 原来封闭的端口被打开; 碳纳米管在衬底上呈网状随机分布, 形成均匀致密的薄膜. 修饰前后多壁碳纳米管的 Raman 光谱完全相似, 而其红外吸收谱在 $1729\ \text{cm}^{-1}$ 处多出一个明显的峰, 这个峰对应于羟基(OH)的值. 这说明化学修饰不但将碳管切割成小段, 而且给碳管外壁和端口接上了OH, 即含氧官能团^[14].

图3(a)是室温下碳纳米管膜电阻相对变化 $|\Delta R/R_0|$ 与应变 ε 之间的关系. 在 $0\text{--}200$ 微应变范围内, 电阻的相对变化与应变近似于线性关系, 而超过 200 微应变时, 样品B电阻相对变化趋缓; 在同一应变下, 修饰样品B的电阻相对变化较大, 原始样品A则很小. 碳纳米管膜相对于衬底的伸张应变 $\varepsilon > 0$, 使薄膜位于凸起面, 导致电阻增加 ($\Delta R > 0$); 而压缩应变 $\varepsilon < 0$, 使薄膜位于凹进面, 导致电阻减小 ($\Delta R < 0$), 且两者所引起的改

变量大小相近, 即具有对称性. 另外电阻随应变的变化具有可逆性, 即随应变量的增加和减少, 电阻相对变化的增加曲线和减小曲线接近重合.

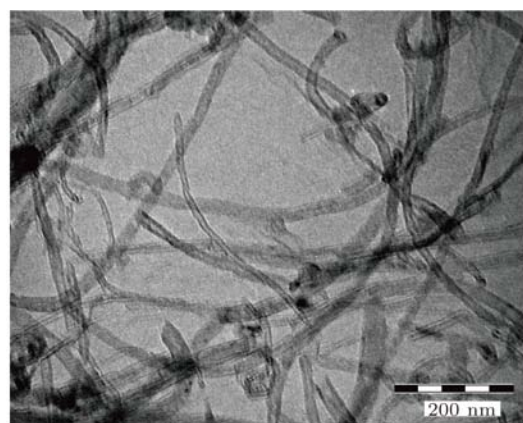


图2 经化学修饰处理后碳纳米管的 TEM 像

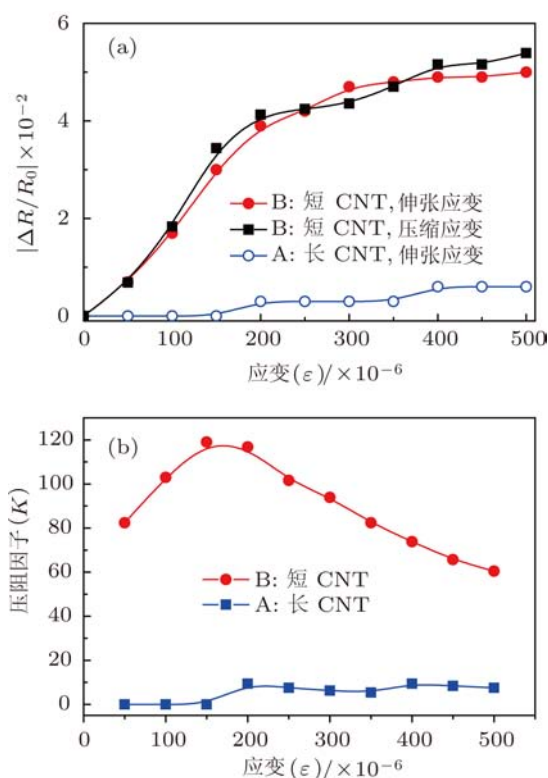


图3 碳纳米管膜的电阻相对变化(a)以及压阻因子(b)与应变的关系

图3(b)是室温下碳纳米管膜的压阻因子随应变量的变化关系, 这里只给出伸张应变的情况. 随着应变量的增加, 样品A的压阻因子一直较小, 并且没有明显变化; 样品B的压阻因子先增加, 在 150 微应变附近, 达到最大值, 约为 120 左右, 之后呈线性下降趋势, 但始终大大超过多晶硅(Si)在 $35\ ^\circ\text{C}$ 时的压阻因子 30 . 室温下样品B在多个连续应变

循环过程中, 对外加应变响应灵敏, 重复性和稳定性很好. 为了进一步验证碳纳米管薄膜的压阻效应, 我们将样品置于真空室内, 然后逐步充入氩气增加气压. 图 4 为室温下样品 B 的电阻相对变化随压强的变化关系, 薄膜电阻随压强的升高和降低, 而分别线性减小和增大, 并且该过程具有可逆性. 这说明外部气压和三点弯曲变形均能造成碳纳米管薄膜类似的电阻变化. 碳纳米管薄膜不仅可检测形变, 还能用于压强计量等.

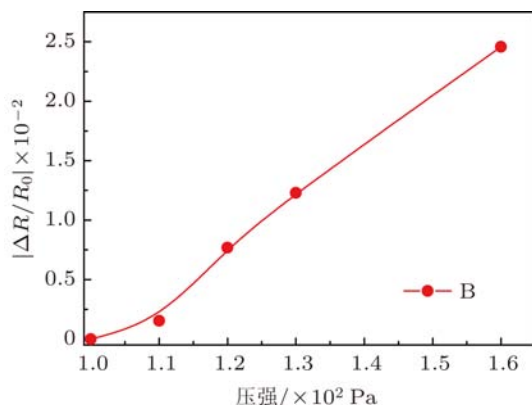


图 4 样品 B 的电阻相对变化随压强的变化情况

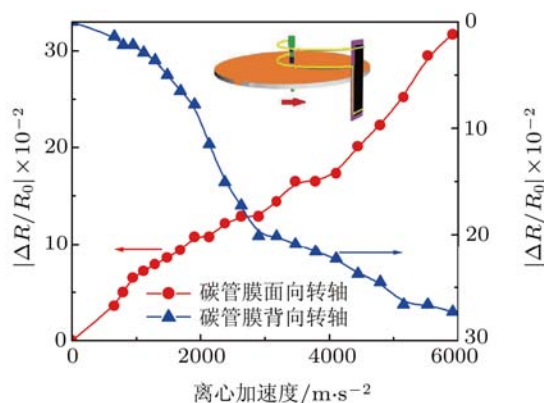


图 5 在圆盘旋转实验中, 样品 B 的电阻相对变化随离心加速度的变化曲线, 插图为实验装置示意图

此外, 碳管膜压阻效应的动态特性采用离心旋转法进行了测试. 我们将样品 B 对称地固定于转动圆盘的边缘, 薄片长度方向与转轴平行, 与半径方向垂直. 转盘由调频电机驱动, 实验所用转速范围为 0—3000 r/min; 中心固定一个同轴的电刷, 电阻采用两引线法测量, 信号经电刷输出 (见图 5 中插图). 图 5 为电阻的相对变化随离心加速度的变化曲线, 测试包括两种模式: 1) 当碳纳米管膜面向圆盘中心时, 离心力使薄膜被拉伸, 形成凸起面, 电阻随转速增加而逐渐增大; 2) 当碳纳米管膜背向圆盘中心时, 离心力使薄膜被压缩, 形成凹进面, 电阻随

转速增加而逐渐减小. 当转速在 3 min 内从 0 均匀增加到 3000 r/min 时, 对应的离心加速度从 0 增加到 6000 m/s², 两种测试模式下电阻均发生了 30% 左右的相对变化, 且与离心加速度之间近似呈线性关系. 当圆盘高速旋转时, 固定在圆盘边缘的片状样品在离心力的作用下产生形变, 转速越大则产生的离心加速度就越大, 从而碳管膜的形变和电阻变化就越大.

在室温和 200 微应变下, 原始的碳纳米管薄膜样品 A 和经化学修饰处理的样品 B 的压阻效应相差近 10 倍, 这说明两者内部的导电机理明显不同. 图 6 是电阻随温度变化的情况. 样品 A 的电阻-温度曲线同文献 [20] 中多壁碳纳米管自身的电阻随温度变化曲线类似, 其电阻随温度缓慢上升; 样品 B 的电阻随温度增加大幅下降, 和文献 [21] 中多壁碳纳米管之间的接触电阻-温度曲线变化趋势一致. 对比可见, 样品 A 中以原始制备的较长碳纳米管为主, 其长度为 10—20 μm, 薄膜的电阻主要由碳管自身的电阻决定; 经过化学修饰处理的样品 B 中以较短的碳管为主, 长度小于 1 μm, 其电阻主要来源于碳管网络中的接触电阻, 该部分对碳纳米管薄膜的压阻效应贡献最大.

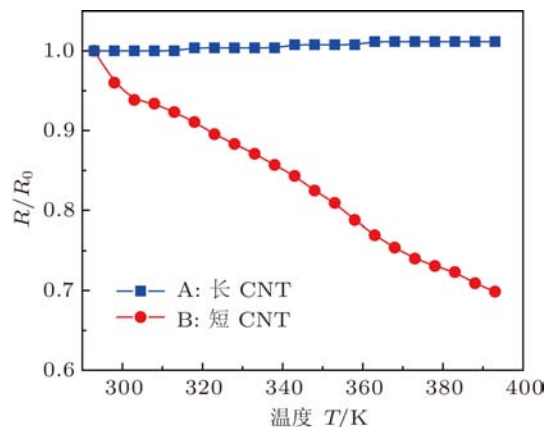


图 6 样品电阻与温度的关系

4 讨论

4.1 压阻效应的产生机制

碳纳米管薄膜的电阻一般符合 Kaisor 等提出的非均匀纤维模型 (Hereogenenours Fibrillar Model)^[22–25], 薄膜的总电阻 R 由碳纳米管自身的电阻 R_1 或碳纳米管之间的接触电阻 R_2 决定, 即

$$R = g_1 R_1 + g_2 R_2, \quad (2)$$

其中

$$g_i = L_i/A_i, \quad (3)$$

$$R_1 = A \exp(-\eta\omega_0/k_B T), \quad (4)$$

$$R_2 = B \exp[J_1/(T + J_0)], \quad (5)$$

式中 L_i 是自身电阻为 R_i 的材料参与导电的有效长度, A_i 则是其相应的有效典型面积; R_1 表示声子频率 ω_0 为 $2k_F$ 的连续一维金属型电阻, 即碳纳米管自身的电阻; R_2 表示碳纳米管在薄膜中呈网状随机分布产生的接触电阻, 即碳纳米管结 (carbon nanotube junction) 的电阻, 在该模型中, J_1 和 J_0 分别与碳纳米管结处的隧道势垒高度和宽度有关.

所以, 总电阻 R 与温度 T 的普遍关系式为^[23]

$$R(T) = R_m \exp\left(-\frac{J_m}{T}\right) + R_t \exp\left(\frac{J_1}{T + J_0}\right), \quad (6)$$

其中 R_m , R_t , J_m 均为常数, 结合 R_1 和 R_2 满足的试验规律, 可以进一步对 (6) 式做近似处理, 简化为^[21,23]

$$R(T) = \alpha T + \beta T^{-a}, \quad (7)$$

其中 α , β , a 均为常数, 并且 $a > 0$, 大小与碳纳米管之间的不同接触方式有关, 以端对端接触型 (end-end) 为例, 此时 $a = 1.24$ ^[21]. (7) 式中第一部分表示碳纳米管自身的金属型电阻, 其电阻随温度线性增加 (见图 6 的 A 曲线), 第二部分表示碳纳米管结的电阻, 其值随温度升高大幅下降 (见图 6 的 B 曲线).

根据以上讨论结果, 可判定不同样品中起主导作用的电阻类型和压阻效应的产生机制: 样品 A 的电阻随温度升高线性增加, 满足 $R \propto T$, 所以薄膜中碳管自身电阻 R_1 起主导作用, $R \approx (L_1/A_1)R_1$, 而对单根多壁碳纳米管的研究表明^[8], 在其弹性形变范围内, 电阻值没有任何可观测到的变化, 因此样品 A 没有明显的压阻效应; 对经过化学修饰的样品 B, 其电阻随温度大幅下降, 与碳纳米管结变化趋势一致, 近似满足 $R \propto T^{-a}$, 所以薄膜电阻中 R_2 起主导作用, $R \approx (L_2/A_2)R_2$, 而大量的理论和试验结果已表明^[26-29], 碳纳米管结的电阻 R_2 对外加微小应力十分敏感, 所以样品 B 有较强的压阻效应. 这是因为经过化学切割后碳纳米管的长度大幅减小^[14], 薄膜中产生更多的碳纳米管结, 使得 R_2 在总电阻中占主导地位, 其压阻效应主要是 R_2 随应变的变化产生的.

除了切割效应, 化学修饰还给多壁碳管的外壁和端帽带来大量含氧官能团, 这些官能团削弱了碳纳米管之间的 van der Waals 力, 显著增强碳纳米管与衬底的环氧树脂层作用力^[30]. 因此, 修饰后的碳

纳米管结更容易在微小应力下发生可恢复的弹性形变, 而且附着性好, 其压阻效应在一定变形范围内有良好的重复性和稳定性.

4.2 碳纳米管结的压阻因子

碳纳米管结电阻 R_{jun} 与结附近存在的隧道势垒密切相关^[11,31], 该隧道势垒一般可近似为方势垒, 两者满足如下关系^[31]:

$$R_{\text{jun}} = (h/4e^2)(\nu_F/\nu_\perp)(1/T) \approx (h/4e^2)e^{2kd_{\text{jun}}}, \quad (8)$$

即

$$R_{\text{jun}} \approx Ae^{2kd_{\text{jun}}}, \quad (9)$$

式中, A 为常数, k 与碳纳米管结之间的势垒高度有关, 遂穿距离 d_{jun} 表示两个碳纳米管中心间的距离. 设未加应力前, 碳纳米管结的电阻为 R_0 , 遂穿距离为 d_0 , $R_0 \approx Ae^{2kd_0}$; 施加微小应力后, k 近似不变, $R_{\text{jun}} = R$, $d_{\text{jun}} = d$, $R \approx Ae^{2kd}$.

所以:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = e^{2k(d-d_0)} - 1. \quad (10)$$

令:

$$\delta = d\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0}, \quad (11)$$

代入 (10) 式得

$$\frac{\Delta R}{R_0} = e^{2k \cdot \delta \cdot d_0} - 1. \quad (12)$$

则单个碳纳米管结的压阻因子为^[19]

$$K = \frac{\Delta R}{R_0 \cdot d\varepsilon} = \frac{e^{2k \cdot \delta \cdot d_0} - 1}{\delta}. \quad (13)$$

通常情况下, 可估算出在相对应变 δ 为 500×10^{-6} 的范围内, 理论压阻因子 K 随应变增加呈上升趋势. 理论值要比实验值高得多, 主要归于如下两个原因: 碳纳米管之间及其与衬底间存在 van der Waals 力的作用^[11,30], 导致碳纳米管结实际形变偏小, 相应的电阻变化实验值减小; 实验中, 由于衬底的存在, 只有一部分力传递给碳纳米管薄膜而引起形变^[19], 计算结果中未对此做必要的修正.

5 总结

本文对多壁碳纳米管膜的压阻效应进行了研究. 发现在室温下与 500 微应变内, 碳纳米管膜的压阻因子最高可达 120, 大大超过多晶硅在 35 °C 时的压阻因子 30, 并且碳纳米管膜的不同制作方

法对所获得的压阻因子有重要影响. 理论分析表明: 碳纳米管结电阻对外加微小应力十分敏感, 随应变发生显著变化, 因此在外力作用下, 化学修饰后多壁碳纳米管之间的接触电阻变化是其压阻效

应产生的主要来源. 由于碳纳米管有许多优异的物理化学性能, 从而可用于研制性能优良的多功能微型压阻传感器, 在纳米电子学中将有广阔的应用前景.

- [1] Lijima S 1991 *Nature* **358** 56
- [2] Zhang Z X, Hou S M, Zhao X Y, Zhang H, Sun J P, Liu W M, Xue Z Q, Shi Z J, Gu Z N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 434 (in Chinese) [张兆祥, 侯士敏, 赵兴钰, 张浩, 孙建平, 刘惟敏, 薛增泉, 施祖进, 顾镇南 2002 物理学报 **51** 434]
- [3] Wang Y J, Wang L D, Yang M, Yan C, Wang X D, Xi C P, Li S N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077303 (in Chinese) [王益军, 王六定, 杨敏, 严诚, 王小冬, 席彩萍, 李邵宁 2011 物理学报 **60** 077303]
- [4] Liu H, Yin H J, Xia S N 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 8489 (in Chinese) [刘红, 印海建, 夏树宁 2009 物理学报 **58** 8489]
- [5] Gaal R, Salvétat J P, Forro L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 7320
- [6] Bozhko A D, Sklovsky D E, Nalimova V A, Rinzler A G, Smalley R E, Fischer J E 1998 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process* **67** 75
- [7] Tombler T W, Zhou C, Alexseyev L, Kong J, Dai H, Liu L, Jayanthi S C, Tang M, Wu S Y 2000 *Nature* **405** 769
- [8] Paulson S, Falvo M R, Snider N 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 2936
- [9] Fang L, Wang W L, Ding P D, Liao K J, Wang J 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5185
- [10] Wang W L, Jiang X, Taube K, Klages C P 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 729
- [11] Rueckers T, Kim K, Joselevich E, Tseng G Y, Cheung C L, Lieber C M 2000 *Science* **289** 94
- [12] Wang W L, Liao K J, Feng B, Sanchez G, Polo M C, Esteve J 1998 *Diam. Relat. Mater.* **7** 528
- [13] Cao P J, Gu Y S, Liu F, Liu H W, Zhang Q F, Wang Y G, Gao H J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 854 (in Chinese) [曹培江, 顾有松, 刘飞, 刘虹雯, 张琦锋, 王岩国, 高鸿钧 2004 物理学报 **53** 854]
- [14] Wu Z H, Wang W L, Liao K J, Wang Y T, Hu C G, Fu G Z, Wan B Y, Yu P 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3462 (in Chinese) [吴子华, 王万录, 廖克俊, 王永田, 胡陈果, 付光宗, 万步勇, 余鹏 2004 物理学报 **53** 3462]
- [15] Jin L, Bower C, Zhou O 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 1197
- [16] Shui X P, Chung D L 1995 *Smart Mater. Struct.* **5** 243
- [17] Kazaoui S, Minami N, Jacquemin R, Kataura H, Achiba Y 1999 *Phys. Rev. B* **60** 13339
- [18] He Y L, Lin H Y, Wu X H, Yu M B, Yu X M, Wang H, Li C 1996 *Chinese Journal of Materials Research* **10** 33 (in Chinese) [何宇亮, 林鸿溢, 武旭辉, 余明斌, 于晓梅, 王珩, 李冲 1996 材料研究导报 **10** 33]
- [19] Wang W L, Zhang Z G, Liao K J, Wu B, Zhang S B, Liao M Y 1997 *Chinese J. Semiconductors* 1997 **18** 474 (in Chinese) [王万录, 张振刚, 廖克俊, 吴彬, 张世斌, 廖梅勇 1997 半导体学报 **18** 474]
- [20] Jang J W, Lee D K, Lee C E, Lee T J, Lee C J, Noh S J 2002 *Solid State Communications* **122** 619
- [21] Bachtold A, Jonge M D, Grove R K, McEuen P L, Buitelaar M, Schonenberger C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 166801
- [22] Kaiser A B 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2806
- [23] Kaiser A B, Dusberg G, Roth S 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1418
- [24] Kaiser A B, Flanagan G U, Stewart D M, Beaglehole D 2001 *Synthetic Metals* **117** 67
- [25] Kim G T, Burghard M, Suh D S, Liu K, Park J G, Roth S, Park Y W 1999 *Synthetic Metals* **105** 207
- [26] Yoon Y G, Mazzoni M S C, Choi H J, Ihm J, Louie S G 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 688
- [27] Buldum A, Lu J P 2001 *Phys. Rev. B* **63** 161403
- [28] Fuhrer M S, Nygard J, Shih L, Forero M, Yoon Y G, Mazzoni M S C, Choi H J, Ihm J, Louie S G, Zettl A, McEuen P L 2000 *Science* **288** 494
- [29] Liu K, Avouris Ph, Martel R, Hsu W K 2001 *Phys. Rev. B* **63** 161404
- [30] Hertel T, Walkup R E, Avouris P 1998 *Phys. Rev. B* **58** 13870
- [31] Stahl H, Appenzeller J, Martel R, Avouris Ph, Lengeler B 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5186

Study on the piezoresistive effect of the multiwalled carbon nanotube films*

Wang Yong-Tian^{1)†} Liu Zong-De¹⁾³⁾ Yi Jun²⁾ Xue Zhi-Yong¹⁾

1) (*Key Laboratory of Condition Monitoring and Control for Power Plant Equipment of Ministry of Education, North China Electric Power University, Beijing 102206, China*)

2) (*The Suzhou Research Institute of North China Electric Power University, Suzhou 215123, China*)

3) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

(Received 11 August 2011; revised manuscript received 9 September 2011)

Abstract

In this paper, the piezoresistive effect of the multiwalled carbon nanotube (MWCNT) film is studied. Carbon nanotubes are synthesized by hot filament chemical vapor deposition. The piezoresistive effect in the MWCNT film is studied by a three-point bending test. The gauge factor of the MWCNT film under 500 microstrain is found to be at most 120 at room temperature, exceeding that of polycrystalline silicon (30) at 35 °C. The origin of the piezoresistivity in MWCNT film is also discussed.

Keywords: piezoresistive effect, carbon nanotubes, gauge factor

PACS: 73.22.-f, 73.50.Dn, 72.20.Fr

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51101056, 51006034), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB710706), the State Key Laboratory of Advanced Metals and Materials (Grant No. 2010Z-02), and the Planned Science and Technology Project of Suzhou, China (Grant No. SYG201002).

† E-mail: wyt@ncepu.edu.cn