

碳纳米管 柔性应变传感器的研究

蔡乐¹ 周维亚¹ 解思深¹ 宋礼²

(1 中国科学院物理研究所 100190, 2 中国科学技术大学国家同步辐射实验室 230029)

传感器(sensor), 顾名思义, 是一种传递“感觉”的仪器; 所谓“感觉”, 就是各种物理、化学信号。传感器可以将某种物理信号转换为另一种可观察或者可测量的(电、光)信号。水银温度计可以看成一种最简单的传感器, 它利用水银热胀冷缩的特性把温度转换为水银柱的高度, 人们通过观察水银柱的高度就可以间接地、定量的测知温度值。常用的传感器有温度传感器(热敏电阻、热电偶)、压力传感器、位移传感器、应变传感器(应变计)、光传感器(光电二极管)、化学传感器、生物传感器等。广义的讲, 生物体也是一个极其复杂的传感器系统。虽然传感器的品种繁多, 其工作原理也千差万别, 但是, 评价一个传感器性能好坏的特征参数(性能指标)都是一样的。传感器的主要性能指标包括传递函数(线性度)、灵敏度、精度(不确定度)、分辨率、量程、迟滞等。我们以水银温度计为例进行简单的说明: 传递函数是指水银柱高度与温度之间的函数关系, 通常情况下, 我们希望得到线性的函数关系; 灵敏度就是水银柱高度随着温度的变化率(传递函数的斜率), 如果1℃的温度变化导致水银柱高度变化

1 cm, 那么灵敏度就是1 cm/℃; 不确定度是指实际温度值与温度计读数之间最大期望误差, 通常用满量程读数的百分数来表示; 分辨率就是温度计能够探测到的最小的温度波动; 量程是温度计能够探测的温度范围; 迟滞反映了温度计对于外界温度变化的响应速度。另外, 传感器对于外界激励信号的选择性也是一个重要的性能参数。例如, 我们希望压力传感器只对压力信号敏感。通常情况下, 温度变化会引起传感器输出信号的变化, 因此, 在某些场合我们需要采取温度修正措施。

应变传感器, 亦称应变计(strain gauge), 可以将应变量转换成电信号, 被广泛的用于测量应变、位移、压力、加速度、扭矩以及称重等。常见的应变计有金属箔应变计、金属丝应变计、半导体压阻应变计和液态金属应变计。其中, 金属箔应变计由于制备简单、成本低、性能稳定而被广泛使用; 半导体压阻应变计由于具有很高的灵敏

度而被用于测量微小应变和制作高灵敏度传感器; 近年来, 结合微电子和微纳加工技术, 半导体微型传感器受到越来越广泛的关注。应变计工作原理是材料的压阻效应(应力导致电阻变化), 将应变计按照电桥结构接入电路, 就可以把该电阻变化量转换为电压信号(图1)。

金属的压阻效应是由开尔文(Lord Kelvin)于1856年发现的。

从电阻的计算公式 $R = \rho \frac{L}{A}$ 可知, 压阻效应的来源可以分为两部分: 几何部分和电阻率部分。几何部分是指由于材料的几何形状变化导致的电阻变化; 电阻率部分来源于材料的电阻率随应力(应变)的变化。金属(包括液态和固态金属)应变计的电阻变化主要是几何部分, 其灵敏度(gauge factor, 亦称应变计因子, 定义为 $\frac{\Delta R}{R} / \epsilon$) 通常为2~4; 半导体压阻应变计更多的来源于电阻率随应变的显著变化, 因而具有很大的灵敏度(高达200)。除了

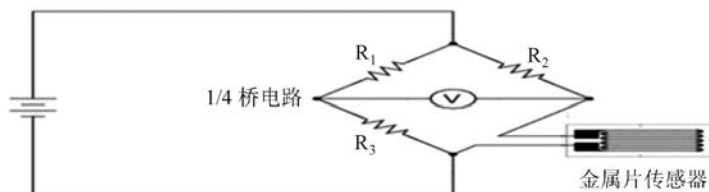


图1 金属片应变计及其测量电路

利用材料的压阻效应，应变引起的电容变化也可以被用来探测应变，即电容式的应变传感器。考虑一个平行板电容器，其电容量与两极板的面积成正比、与极板之间的距离成反比；若电容器受到极板平面内的拉伸，那么极板面积将增大，而极板之间的距离将会减小（泊松效应），最终导致电容量将增大。虽然金属和半导体应变计已经得到广泛的应用，但是它们都具有两个明显的缺点：首先，它们能够探测的应变范围都有限，金属应变计的探测范围通常为 $0.1 \sim 40000 \mu\epsilon$ ($1 \mu\epsilon=10^{-6}$)，而半导体压阻应变计可以测量的应变范围只有 $0.001 \sim 3000 \mu\epsilon$ ；其次，金属和半导体的硬度都比较大。上述缺点使得它们很难被用在大应变 ($\gg 5\%$) 和涉及探测“软材料”的应变的场合，比如仿生机器人、人体健康监测、可穿戴电子器件等领域，因此，开展可拉伸应变传感器的研究是非常有必要的。

谈到可拉伸应变传感器，就不得不说可拉伸电子学的发展。众所周知，基于硅半导体技术的微电子产业在过去的半个多世纪里沿着摩尔 (Moore) 定律的路线，朝着小型化、高速度、高集成度的方向取得了巨大的成功，极大的推动了人类文明进步。然而，小型化、高集成度并不是电子产业的唯一发展方向，在许多应用场合，我们要求电子器件具有大面积、柔韧性甚至可拉伸性。20 世纪 90 年代，大面积液晶显示的研究催生了所谓“宏观电子学” (Macroelectronics) ——

器件越轻柔、覆盖面积越大越好。屋顶太阳能电池板、壁挂式显示器，都是宏观电子学发展的成果。未来的电子器件不仅要大面积，而且要克服传统硅基电子器件的刚性、脆性、易碎等缺点，柔性电子学应运而生。柔性电子学的一个代表性成果是“电子纸”柔性显示器。相比传统的平板显示器，柔性显示器可以适应更加恶劣的环境，在消费电子产业和军用电子产品中的应用前景非常可观。国外多家大型电子公司已经将“电子纸柔性显示器”纳入重点研发规划中。早在 2005 年，亚利桑那州立大学就在美国军方的支持下与 HP 公司合作成立了“柔性显示中心” (Flexible Display Center, FDC)，该中心于 2012 年 5 月 30 日宣称成功研制出世界上尺寸最大的“全色有机发光二极管柔性显示器”。在我国，发展“大尺寸、触屏式、彩色、柔性有源驱动电子纸显示屏”也被列为《电子信息制造业“十二五”发展规划》的重点发展项目。我们相信柔性电子学的发展将推动便携式、触摸式电子器件的发展，大大拓展电子器件的应用范围。

与此同时，虽然柔性电子器件可以克服传统电子器件的刚性、脆性的缺点，可以弯折甚至卷绕，但是仅仅具有柔性并不能满足某些特殊场合的应用。最典型的例子就是涉及与生物体紧密结合的情况；生物体的表面往往是不规则、非平面的，而且是软的、可拉伸的。这就要求电子器件具有可拉伸和柔软的特性，从而可以无缝地、紧密地覆

盖到任意形状的表面，并且在力学特性上可以和生命物质匹配。这就是最近几年刚刚兴起的“可拉伸电子学”所要解决的关键技术难题。理想的可拉伸电子学器件应能够承受大的拉伸应变 ($\gg 1\%$)，同时保持良好的稳定的电子学性能。器件的可拉伸性能使其可以应用在某些特殊场合，比如可以整合到人体关节的活动部分甚至内脏器官，来监测人体健康状况，或者将电子器件紧密地粘贴到衣服甚至皮肤上，而不会限制人体的活动，实现可穿戴的电子器件。可拉伸电子学作为一个新兴的发展方向，正处于步入蓬勃发展的关键时期。美国、日本和欧盟等发达国家早已认识到这一新兴领域潜在的实用价值，并进行了大量的研究投入。早在 2006 年，欧盟就启动了名为 STELLA (Stretchable Electronics for Large area Applications) 的研究项目，投入经费高达 700 万欧元；该项目致力于发展新的可拉伸导体和可拉伸电子器件。我们相信，可拉伸电子学的发展将对生物医学领域、仿生机器人领域、智能电子领域、材料结构缺陷监测、光伏能源和废热回收产业产生巨大影响，并极大地方便人们的日常生活和工业生产。

不难看出，要使电子器件具有可拉伸性的关键之一是实现可拉伸的导电材料，包括连接导线和电极材料。目前，制备可拉伸导体的方法主要有两种：第一种方法基于发展传统材料的新结构，比如把金属纳米线、纳米颗粒组装成波浪形、蛇形或网状结构，将器件受到的拉

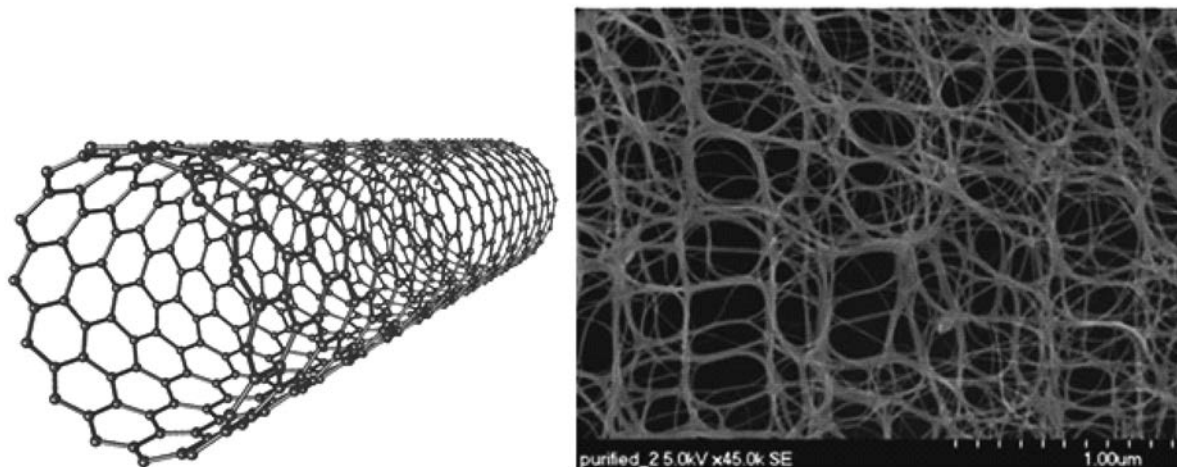


图2 单壁碳纳米管示意图和实际化学气相沉积方法生长的碳纳米管薄膜微观照片

伸应变转化为垂直方向的移动，从而实现可拉伸性能；第二种方法是探索自身具有柔性和可拉伸性能的新材料，比如有机半导体、导电聚合物、碳纳米管、石墨烯等。本文集中介绍基于碳纳米管的可拉伸传感器的研究。碳纳米管是由碳原子组成的准一维、中空的管状纳米材料。单壁碳纳米管可以看成由单层石墨烯沿着一定方向卷绕而成，而多壁碳纳米管则由若干根直径不同的单壁碳管同轴嵌套而成。碳纳米管由于具有非常优异物理性能——杨氏模量和强度分别高达 1TPa 和 100GPa，电导率和载流能力分别高达 10^7 S/m 和 10^9 A/cm²，热导率高达 3500 W/K m，自从其被发现以来，就在基础研究和应用研究领域掀起了一股研究狂潮。图 2 给出了我们采用化学气相沉积方法生长的单壁碳纳米管薄膜的扫描电镜照片。

碳纳米管的长度与直径的比值可高达 10^7 ，在宏观体（薄膜、纤维、复合物等）中自然的处于高度弯曲、扭结的状态。因此，碳纳

米管宏观体是实现可拉伸电子器件的理想材料。2009 年，日本东京大学研究组采用超生长碳管制备出一种可以进行“喷墨打印”的弹性导体，电导率高达 102 S/cm，伸长量高达 118%，并进一步采用这种弹性导体作为连接导线，制备了可拉伸的集成电路和 OLED 显示器件。我们研究小组近年来一直致力于碳纳米管宏观薄膜的生长制备、物性表征和应用基础研究，如采用聚合物包埋的方法，制备出一种基于单壁碳纳米管薄膜的弹性导体，这种弹性导体具有很好的透明性，并且可以承受上千次反复拉伸，同时保持很好的导电性，可以被用作可拉伸电子学器件的连接导线和电极材料。初步的研究结果表明，碳纳米管有望在可拉伸电子学领域发挥巨大的应用潜力。

我们知道相比弹性导体，可拉伸的应变传感器对材料提出了更高的要求——不仅要具有稳定的可拉伸的导电性，而且要对应变有稳定的可逆的电学上的响应。人们将导电颗粒（金属颗粒，炭黑颗粒，

纳米碳材料）分散在橡胶弹性体中制备出的导电橡胶，原理上可以满足上述要求。这种“导电颗粒-橡胶复合物”的导电机制是电子在导电颗粒之间隧穿，施加应变之后，颗粒之间的距离增大，导致隧穿势垒变宽，隧穿几率减小，因而整体上表现为宏观电阻增大。由于隧穿几率与势垒宽度之间呈指数关系，因而可以获得比较高的灵敏度。目前，采用炭黑颗粒已经获得可以探测高达 80% 应变的传感器。但是，这种通过分散导电颗粒制备的应变传感器具有明显的不足：首先，传递函数一般是非线性的；其次，导电颗粒与橡胶基体之间的摩擦导致材料的电阻变化具有明显的迟滞，而且稳定性不好。2011 年，日本研究组采用超生长单壁碳纳米管阵列，利用阵列的横向断裂和相邻碳管的分子间作用力，制备出一种可以探测高达 200% 的电阻型应变计。虽然碳管和弹性体衬底之间的接触面积有限，使得这种应变计的迟滞并不明显，但是其电阻响应仍然是非线性的。此外，其他纳米碳材料

(比如石墨烯)也被用来制备电阻型的可拉伸应变传感器,目前探测范围仍然处于100%以下。与传统的应变计类似,也可以利用“应变引起电容变化”的机制来探测应变。实现电容式传感器的关键在于制备具有稳定的可拉伸性电极材料,采用碳纳米管薄膜制备出的弹性导体可以满足这个要求。例如2011年,斯坦福大学研究小组采用溶液旋涂和衬底预拉伸的方法获得基于碳纳米管的透明的导电薄膜,并用这种薄膜作为电极材料,制备出电容式的压力和应变传感器,可以探测高达50%的应变。2012年,加州大学伯克利分校的研究人员采用真空抽滤法获得的碳纳米管薄膜作为电极材料,制备出了一种可以探测100%应变的传感器。近年来,人们在可拉伸应变传感器方面已经取得了可喜的进展,但是目前制备可以探测高于200%的应变、具有线性传递函数、具有优异的可靠性和耐受性以及透明性的应变传感器仍然面临巨大的挑战。

近期,我们研究小组在之前弹性导体工作的基础上,制备出了一种电容式的透明、可拉伸应变传感器,可以探测高达300%的应变,具有几乎完美的线性响应,

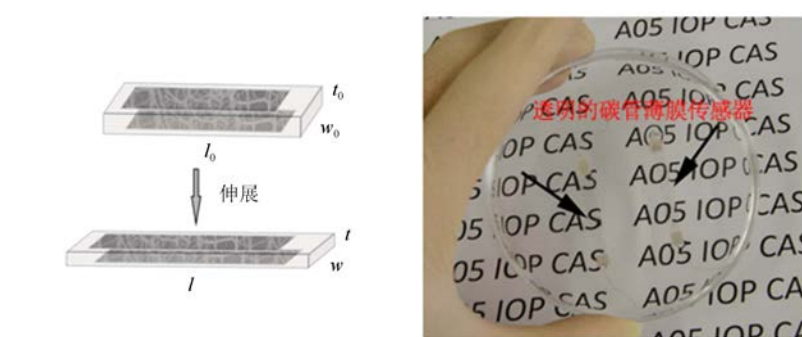


图3 基于碳纳米管薄膜的电容型可拉伸应变传感器的工作原理及其光学照片

表现出优异的可靠性、耐受性、透明性和响应速度。如图3,这种传感器具有平行板电容器的简单结构,其中碳纳米管薄膜作为电极材料,硅胶弹性体作为中间介质层和外围保护层。器件未受拉伸时的电容是 $C_0 = \epsilon \frac{l_0 \cdot w_0}{t_0}$, 其中 ϵ 为硅胶的介电常数;受到沿长度方向的应变 ϵ 时,长度、宽度和厚度分别变为 λl_0 、 $w_0 / \sqrt{\lambda}$ 和 $t_0 / \sqrt{\lambda}$ (假设硅胶各向同性, $\lambda = 1 + \epsilon$), 电容变为 $C = \epsilon \frac{\lambda l_0 \cdot w_0 / \sqrt{\lambda}}{t_0 / \sqrt{\lambda}} = \lambda \cdot \epsilon \frac{l_0 w_0}{t_0} = (1 + \epsilon) C_0$ 。类比电阻型的应变传感器,我们可以定义一个电容型的灵敏度 $\frac{\Delta C}{C_0} / \epsilon = 1$, 即理论上讲,电容型应变传感器的电容响应与应变呈线性,而且斜率等于1,

正如图4。

探测性能分析表明这种碳纳米管薄膜应变传感器可以探测高达300%的应变,而且在整个探测范围内都呈现很好的线性,斜率非常接近1。更重要的是,增大应变和减小应变两个过程,电容响应曲线完全重合、没有回滞,也就是说,这种传感器的电容响应只取决于应变值,而与应变的历史无关,这一点相对于电阻型的传感器是一个很大的优势。真正实用的应变传感器必须能够承受得住长时间的反复拉伸操作,我们对器件进行了最大应变分别为100%、150%和200%的反复拉伸实验,发现即使对于高达200%的拉伸操作,器件依然能够承受上千次的拉伸;对于最大应变为100%的拉伸,更是可以经受住上万次的反复拉伸。前面提到过,电阻型的应变传感器一般具有明显

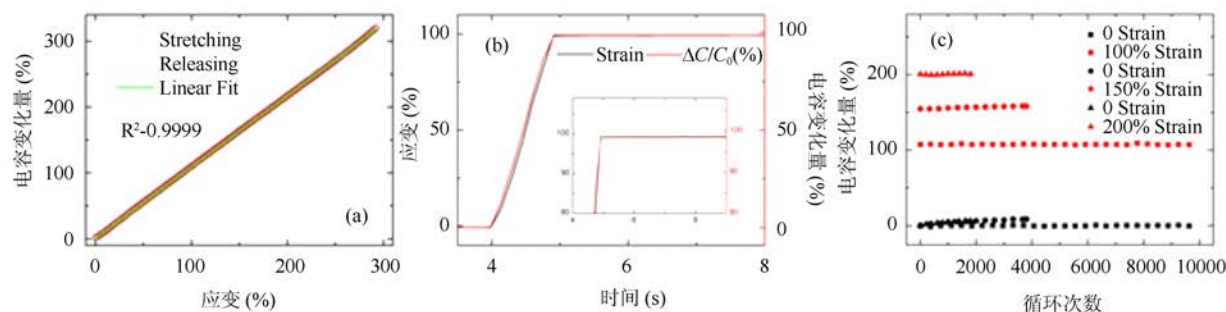


图4 基于碳纳米管薄膜的透明、柔性的电容型可拉伸应变传感器的探测性能分析 (a) 0~300%应变拉伸和回复过程的电容响应以及线性拟合。(b) 器件的响应时间以及弛豫。(c) 器件在长时间反复拉伸过程中的稳定性

的迟滞和弛豫，那么我们的传感器呢？从图4中可以看到，这种电容型的应变传感器响应非常迅速（响应时间小于我们仪器的探测精度），而且没有弛豫——应变保持不变时，电容响应也保持不变。

应当指出的是，这种基于碳纳米管薄膜的应变传感器之所以具有如此优异的性能，主要来源于几方面：首先，碳纳米管具有很高的长径比，在宏观聚集体中处于高度弯曲的状态，因而碳纳米管薄膜即使受到很大的拉伸应变，也能保持良好的导电通路；其次，硅胶弹性体的引入可以有效地减弱碳纳米管薄膜内部的应力集中，使薄膜不至于在拉伸应变下产生严重的结构破坏；另外，新颖的平行板电容器结构避免了碳纳米管与硅橡胶分子之间的摩擦力对器件性能的影响。

可拉伸应变传感器的发展目标是实现可拉伸性和生物兼容性，满足各种特殊应用场合的需求。为此，我们课题组利用这种碳纳米管薄膜的电容型可拉伸应变传感器进行生物兼容的原理性演示，探究其在人体活动监测方面的应用。例如，图5显示了把一个传感器器件整合到橡胶手套上，来探测人手指关节的弯曲运动。可以看到，当演示者逐渐攥紧拳头时，传感器的电容逐步上升到最大值；演示者重新伸开手掌后，传感器的电容值恢复到初始值；如果演示者保持某一姿势不动，传感器的电容响应也保持不变。在另外一个示范性演示中，我们利用这种传感器来监测人呼吸时胸腔的上下起伏，传感器随着人

胸腔的运动也有相应电容响应。可以看出这种基于碳纳米管设计的柔性电容型应变传感器不仅可以满足人体活动监测所需的大探测范围、具有稳定地可靠地探测能力，而且具有可以与生物组织相比拟的力学参数和高达80%的可见光透光率，将来可能在仿生智能机器人、人体健康监测、可穿戴电子学等领域发挥其巨大的应用潜力。

目前，可拉伸电子学仍然处于起步阶段，其发展与应用无疑将极大的推动电子产业的新变革，给人们带来全新的理念，甚至改变人们的生活方式。于此同时，在材料制备、器件组装、纳米材料力-电性质和异质材料界面性质等方面可拉伸器件的实现依然面临巨大的挑战，需要物理学、化学、生物学、材料学、力学、电子学、界面科学等众多领域研究人员的共同努力。特别是，可拉伸的柔性电子学器件通常由电子学功能材料（金属导体，半导体，纳米碳材料等）与弹性体复合构成，因此异质材料的界面性质扮演着至关重要的角色。例如，碳纳米管的杨氏模量、热导率、热膨胀系数等物理参数与硅胶弹性

体有着巨大差异，二者的界面性质在器件性能的提升方面显得尤为重要；对于电容型的传感器，发展一种各向异性的弹性体可能进一步提高器件的灵敏度。事实上，可拉伸电子学的发展将对生物、医学、通讯、工程、能源等诸多领域产生巨大影响；在医学方面，可移植的、生物兼容的、可无缝整合到器官表面的医学诊断和治疗设备将成为可能；在仿生科学领域，人工仿生材料将被赋予更多的生物功能。我们相信，可拉伸应变传感器的发展正在面临前所未有的机遇，通过众多科研人员不懈的努力，未来的应用前景不可估量。

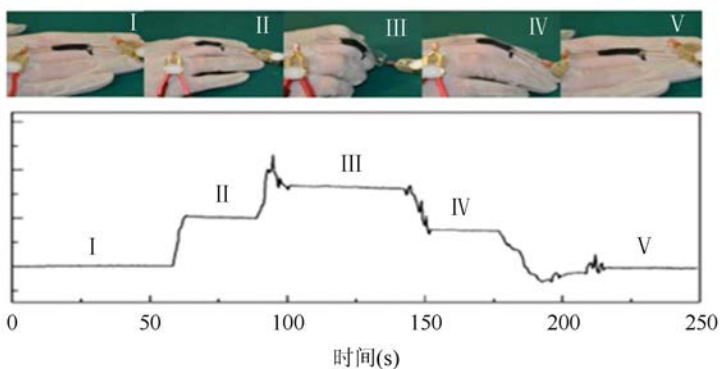


图5 碳纳米管应力传感器的应用演示之一：探测人体活动

