

碳纳米管介电电泳组装模型分析与仿真

王香丽*, 王 昆

(河南职业技术学院电气工程系, 河南 郑州 450046)

摘要:对介电电泳工作原理进行了阐述,并建立了长径比较大的一维纳米线材的介电电泳模型。对碳纳米管采用分段的方法,使分段后的每段在局部电场范围内满足“偶极子近似”理论,并对段与段之间施加位移连续边界条件,使碳纳米管在运动过程中保持整体连续。利用 Comsol Multiphysics 对碳纳米管组装过程进行仿真,得出碳纳米管能否实现稳定搭接取决于电极尖端的稳定区域的结论。对电极尖端几何形状对电场分布的影响进行了分析,得出了矩形和半圆形更适合碳纳米管的介电电泳组装。

关键词:碳纳米管;介电电泳;组装;仿真

中图分类号:TP305

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)06-0172-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.06.042

Model analysis and simulation of carbon nanotube assembly by dielectrophoresis

WANG Xiang-li*, WANG Kun

(Department of Electrical Engineering, Henan Polytechnic, Zhengzhou 450046, China)

Abstract: The principle of dielectrophoresis is described. A dielectrophoretic model is established for the large aspect ratio of one-dimensional nano-wire. A method involved the carbon nanotube segment is adopted, in which every segment must satisfy the “dipole approximation” theory in local electric field. Between the segments, the continuous boundary conditions is applied for making the carbon nanotubes to maintain the overall continuity in the course of the movement. The simulation of carbon nanotube assembly is performed. The results indicate that the stability region of the electrode tip determines the situation of the bridged carbon nanotubes. The influence of the different electrodes geometries on the electric field distribution is also analysed. The rectangular and semi-circular electrodes are found the most suitable electrodes geometries for nanotube assembly by dielectrophoresis.

Key words: carbon nanotubes; dielectrophoresis; assemble; simulation

现今碳纳米管的主要组装方法有显微镜探针进行组装、化学气相沉积法(CVD)和介电电泳(DEP)方法组装^[1-3]。用原子力显微镜或扫描隧道电子显微镜探针组装碳纳米管效率低且易损坏碳纳米管的结构,现有的碳纳米管定向生长技术只有在高温条件下才能实现,但是这又跟半导体的制造工艺矛盾^[4-5]。介电电泳组装法是在碳纳米管制备后的独立组装方法,能够不受制于纳米管生长环境限制。碳纳米管的介电电泳组装是将碳纳米管均匀溶于特定介电液中形成溶液,将极少量的溶液滴入金属微电极间隙区域,并外加一定幅值和频率的交流电压形成非均匀交变电场,这样就会在极化作用下使碳纳米管和介电液表面的电荷重新分布,碳纳米管向电极间隙运动,并将两金属电极连接起来,进而完成碳纳米管组装^[6-7]。

由于碳纳米管的长径比非常大,实验中要实现准确地操纵和测量很困难,需要的设备非常昂贵且不容易重复。为了减少这种损失,可以首先利用计算机对碳纳米管组装的过程进行数值模拟,通过这种方法找到适合组装的参数组合,然后再进行实验

研究。数值模拟方便易重复,代价相对较低,并且可以排除复杂的实验环境带来的不良影响。

1 组装碳纳米管的模型建立

1.1 碳纳米管分段积分模型

计算介电电泳力有3种常用的模型^[8],此处采用分段积分模型。将碳纳米管看作是由粒子串组成的,如图1所示。利用积分的形式对介电电泳力进行计算^[9-10]。粒子的有效偶极矩可以表示为:

$$p = \nu \tilde{\alpha} E$$

$$\tilde{\alpha} = 3\epsilon_m [(\tilde{\epsilon}_p - \tilde{\epsilon}_m) / (\tilde{\epsilon}_p + 2\tilde{\epsilon}_m)] = 3\epsilon_m \tilde{f}_{CM}$$

非均匀电场中的偶极子:

$$\nu = \pi r^2 dL$$

$$dL = \sqrt{dx^2 + dy^2} \quad (1)$$

式中, ν 为粒子的体积; $\tilde{\alpha}$ 为有效复合极化率。

偶极子的受力表达式为:

$$\vec{F}_{DEP} = \vec{F} = (\dot{p} \cdot \nabla) \vec{E}, F_{DEP} = (\nu \tilde{\alpha} E \cdot \nabla) E$$

因而有:

$$dF_{DEP} = (\pi r^2 dL \tilde{\alpha} E \cdot \nabla) E = (\pi r^2 dL \tilde{\alpha}) (E \cdot \nabla) E \quad (2)$$

由于电场是无旋的,基于向量微积分原理,矢

量场的旋度为0,即 $\nabla \times E = 0$,公式(1)可以变为:

$$dF_{DEP} = (1/2)\pi r^2 dL Re\{\tilde{\alpha}\} \nabla |E|^2 \quad (3)$$

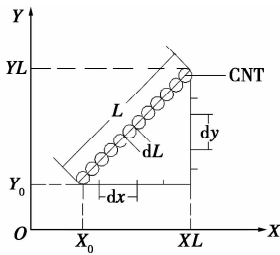


图1 碳纳米管看做粒子线

假设碳纳米管为二维的,通过图1所示的几何结构可以作如下的定义:

$$L: y = f(x) \quad (4)$$

对公式(4)两边进行求导可得:

$$dy = f'(x) dx \quad (5)$$

把公式(5)带入公式(1)得:

$$dL = \sqrt{(f'(x) dx)^2 + dx^2} = \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx$$

$$dF_{DEP} = (1/2)\pi r^2 \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx Re\{\tilde{\alpha}\} \nabla |E|^2 \quad (6)$$

将公式(6)带入到式(3)得:

$$dF_{DEP} = (1/2)\pi r^2 \sqrt{1 + (f'(x))^2} dx Re\{\tilde{\alpha}\} \nabla |E|^2 \quad (7)$$

对公式(7)的两边从 x_0 到 x_L 进行积分就可以得到整个碳纳米管粒子串结构在交流电场中所受的介电电泳力为:

$$F_{DEP} = (3/2)\pi r^2 \epsilon_m Re\{\tilde{\alpha}_{CM}\} \int_{x_0}^{x_L} \sqrt{1 + (f'(x))^2} \nabla |E|^2 dx \quad (8)$$

1.2 建立组装模型

碳纳米管在电场中先沿电场线方向做平动,如

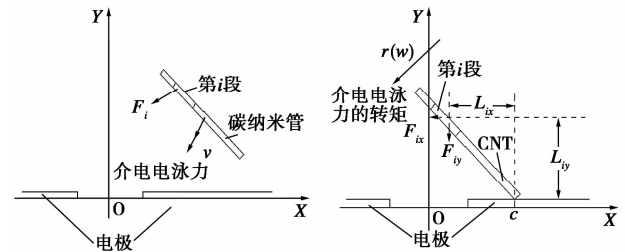
(上接第171页)

初步结果表明,高含硅铝的煤灰对钠盐有固定作用,根据锅炉防止沾污的要求进行了掺入量极限分析计算,结合一个煤制天然气废水处理产生的结晶盐量和配套燃煤锅炉情况,可以实现结晶盐全部固化处理,为煤化工实现零排放和固废处置提供了一个新的解决途径。为满足工程应用需要,还需要进行系统深入的实验和工业试验,为产业化实施提供保障。

参考文献

[1] 曹洪湘. 实现我国煤化工、煤制油产业健康发展的若干思考[J]. 化工进展, 2011, 30(1): 80-87.
 [2] 林长平. 中国煤制油化工产业发展前景分析[J]. 中国石油和化工, 2010, (4): 22-28.
 [3] 杨晔, 姜华. 我国煤化工废水零排放的实践困境与出路[J]. 煤

图2(b)所示,当有一点搭接到电极上以后,然后绕这点做转动。研究表明,碳纳米管的旋转运动所需的时间相较于平动来说很小。在介电电泳过程中,碳纳米管总是与电场线的方向保持一致,并随运动不断地变换其方向。也就是说当CNT运动到电极表面时,其轴向沿电极电场线方向。



(a) 碳纳米管的平动受力分析 (b) 碳纳米管的旋转受力分析

图2 碳纳米管运动过程的受力分析

为了解在近电极间隙处碳纳米管的受力情况,利用有限元分析软件 Comsol Multiphysics 对其进行了数值分析。图3是没有碳纳米管的电场分布图。

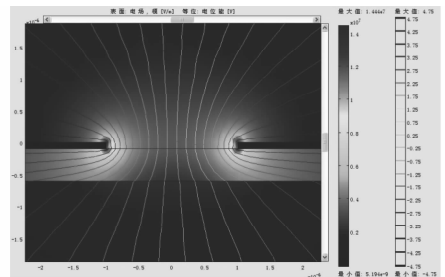


图3 未加入碳纳米管的电场仿真图

从图3中看到,场强最大值出现在电极的尖端处,最大值为 1.444×10^7 。图4是含有碳纳米管的电场分布图。

化工, 2012, 40(5): 26-29.

[4] 黄开东, 李强, 汪炎. 煤化工废水“零排放”技术及工程应用现状分析[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(5): 1-6.
 [5] 童莉, 郭森, 周学双. 煤化工废水零排放的制约性问题[J]. 化工环保, 2010, 3(5): 371-375.
 [6] 蒋建国, 王伟. 危险废物稳定化/固化技术的现状与发展[J]. 环境科学进展, 1998, 6(1): 55-62.
 [7] 王琦, 王起, 闵海华. 我国危险废物固化处理技术的探讨[J]. 环境卫生工程, 2007, 15(5): 57-59.
 [8] 纪钦洪, 于广欣, 张振家. 煤化工含盐废水处理与综合利用探讨[J]. 水处理技术, 2014, 40(11): 8-12.
 [9] 张守玉, 陈川, 施大钟, 等. 高钠煤燃烧利用现状[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(5): 1-12, 17.
 [10] 常家星, 杨忠灿. 能够保证锅炉安全运行的准东煤灰沾污指标研究[J]. 锅炉技术, 2013, 44(6): 17-19.
 [11] 董明钢. 高钠煤对锅炉受热面结渣、沾污和腐蚀的影响及预防措施[J]. 热力发电, 2008, 37(9): 35-39.
 [12] 陈惠超. 含盐有机废液循环流化床燃烧试验研究[D]. 南京: 东南大学, 2006: 44-46. ■

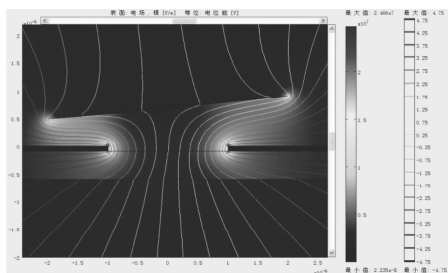


图 4 含有碳纳米管的电场仿真图

只是在图 3 的基础上添加了 CNT,其他的参数都没有变,从中可以明显地看到碳纳米管对电场的干扰作用,且在碳纳米管的两端电场强度明显比中间部分大。不过整个电场的最大场强还是在电极尖端,为 2.466×10^7 ,比不含有 CNT 的场强值大了很多。所以用含有碳纳米管的电场图对碳纳米管的运动过程进行分析更精确。从图 4 的仿真图中可以看出,在碳纳米管的两端场强变化最大,中间部分变化却很小,所以在碳纳米管两端偶极子的长度大于电场的非均匀度,所以偶极子近似不适用。然而现有的介电电泳力的模型基本上都是基于偶极子近似建立的,所以对碳纳米管进行分段,使分段后的每段都可以在局部电场中满足偶极子近似的理论。分段后为了使整个碳纳米管可以连续,即在运动过程中段与段之间的位移必须保持连续,这就要使相邻单元的公共边界具有相同的位移,以避免发生两相邻单元互相脱离或相互位侵入的现象^[11]。这时候加入位移连续性边界条件,碳纳米管所受的介电电泳力就是各段所受的介电电泳力和段与段之间相互作用之和。

2 仿真模型的建立及电场强度分布

AC/DC 模块下的平面电流模式采用泊松方程计算碳纳米管介电电泳组装过程的电场强度^[12],确定材料特性的主要参数是介电常数 ϵ 和电导率 σ 。该模型将高斯定律 $-\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_r \nabla V) = \rho$ 代入连续性方程:

$$-\nabla \cdot (\sigma \nabla V) = -\partial \rho / \partial t \quad (9)$$

$$\text{准静形变 } \partial \rho / \partial t \approx (\rho - \rho_0) / T。$$

其中, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$; ϵ_r 是相对介电常数; V 是电势; ρ 是体积电荷密度, C/m^3 ; ρ_0 是空间电荷密度, $t = 0$ 。

导体和介质的偏微分方程: $-\nabla \cdot [(\sigma + \epsilon_0 \epsilon_r / T) \nabla V] = 0$, $T = 8.85 \times 10^{-13} \text{ s}$,是金属性碳纳米管电荷迁移速度的 100 倍。碳纳米管介电电泳组装示意图如图 5 所示。

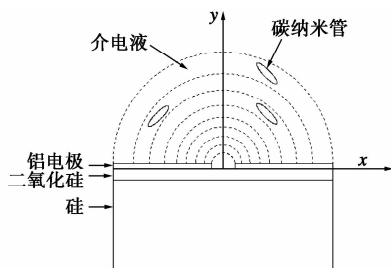


图 5 碳纳米管介电电泳组装示意图

平行铝电极沉积在 SiO_2/Si 基片上,含有碳纳米管的介电液滴在电极间隙处。碳纳米管组装系统的尺寸和提供电压的各项参数见表 1。

表 1 碳纳米管组装系统的几何尺寸和电场参数

系统参数	参数大小
碳纳米管/介电液半球形液滴	半径 = $200 \mu\text{m}$
金属性碳纳米管(CNT)	长度 = $4 \mu\text{m}$, 半径 = 20 nm
铝电极(Al)	厚度 = 100 nm , 间隙距离 = $2 \mu\text{m}$
电极静态电势	$\pm 5 \text{ V}$
二氧化硅(SiO_2)层	厚度 = $0.5 \mu\text{m}$
硅基片(Si)	厚度 = $200 \mu\text{m}$
应用电场频率	100 kHz

系统中涉及到的各个材料电特性见表 2。

表 2 碳纳米管组装系统材料电特性参数

系统材料	电导率	相对介电常数
金属性碳纳米管(CNT)	1×10^7	1×10^4
介电液	6×10^{-6}	18.6
铝	3.774×10^7	1
二氧化硅	1×10^{-18}	3.8
硅	1.2×10^{-6}	11.7

在 Comsol Multiphysics 中建立好仿真模型以后,需要将表中不同材料的电导率和相对介电常数在软件中进行设定,还要对不同的边界条件进行设定,然后进行网格划分和求解就可得电场的分布图。电场分布图出来以后就可以对很多影响因素进行分析。利用 Matlab 脚本可以通过程序调用电场中各点的场强并计算各点的场强平方的梯度,由此可得各点的介电电泳力。

3 电极尖端几何形状对电场强度的影响

电极尖端的几何形状一般为三角形、半圆形和矩形。电极尖端的几何形状通过电场强度的变化影响介电电泳力的大小。要实现碳纳米管的稳定搭

接,电极尖端必须要有相对稳定的区域,及场强平方的梯度趋于零的区域。对这3种不同的电极形状进行分析如图6~图8所示。

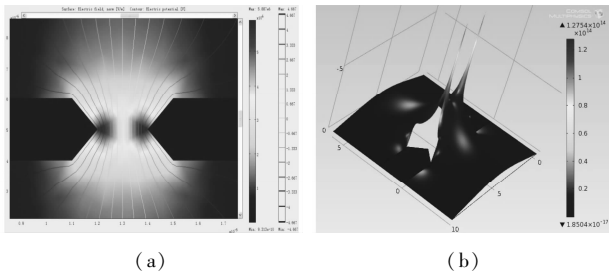


图6 三角形末端电极电场强度分布

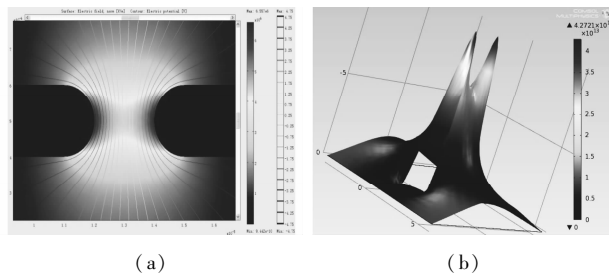


图7 半圆形末端电极电场强度分布

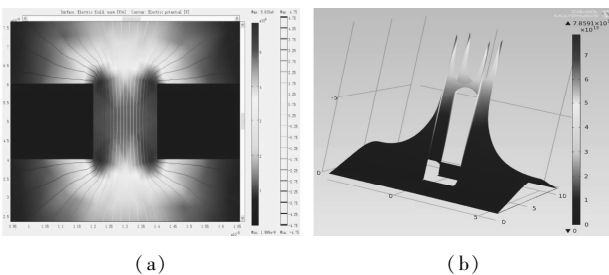


图8 矩形末端电极电场强度分布

在电极材料特性和介电液相同的情况下,通过仿真图可以发现不同形状的电极尖端所产生的电场分布图是有很明显的区别的,并且最大电场值也不一样。从3种不同的电极形状的电场强度分布图中可见,半圆形的最大,三角形其次,矩形最小。

由图6可以看到对于三角形电极,其最大电场强度在三角形的尖端位置,所形成的稳定区域很窄,因此碳纳米管很难搭接到电极两端。圆形末端电极所形成的电场强度有一个更宽的非均匀电场强度最大区域,较宽的电场强度最大区出现在圆形末端电极中间位置处,碳纳米管组装到电极两端的数量也会比三角形末端电极更多些。矩形末端电极有着不同的电场强度分布,整个电极末端即电极边缘处,形成均匀分布的电场强度,电场梯度的平方几乎为零,碳纳米管在均匀电场下不受介电电泳力作用。

4 结语

对现有的介电电泳模型进行了介绍。采用了有限元分段的方法将碳纳米管分段,使分段后的每段在局部电场中满足“偶极子近似”理论。然后利用位移连续性边界条件保证碳纳米管的整体连续性。利用 Comsol Multiphysics 对影响碳纳米管组装的不同因素进行了仿真分析得到了如下的结论。

(1) 电极尖端的几何形状不仅通过影响电场强度,从而影响介电电泳力,而且碳纳米管能否实现稳定搭接还要取决于电极尖端的稳定区域。分析了3种不同电极尖端的几何形状,包括半圆形、矩形和三角形,对它们的电场强度的分布进行了分析,得出了矩形和半圆形更适合碳纳米管的介电电泳组装。

(2) 电极尖端的应用电压的大小影响的是电场强度的大小,而场强的变化则会影响电场梯度的大小,从而影响组装的时间和组装的平均速度。

参考文献

- [1] 韩子旭,安立宝. 碳纳米管介电电泳组装及过程控制研究进展[J]. 微电子学,2015,(3):382-386.
- [2] 郭士军,杨庆生. 基于碳纳米管的三维纳米结构及其力学性能预测[J]. 北京工业大学学报,2015,41(1):25-31.
- [3] 程晓圆,孙晓刚,庞志鹏,等. 修饰后多壁碳纳米管的分散性对比及其应用研究[J]. 现代化工,2015,35(6):87-90.
- [4] 王小羊. 基于量子模型的碳纳米管场效应晶体管电子输运特性[J]. 电子元件与材料,2015,34(7):28-30.
- [5] 丁沐沂,雷威. 基于SOI场效应管控制的背栅极碳纳米管场发射结构研究[J]. 电子器件,2014,37(4):597-600.
- [6] 韩子旭,安立宝. 碳纳米管介电电泳组装及过程控制研究进展[J]. 微电子学,2015,(3):382-386.
- [7] 周国华,皮晓明,陈倪莉. 锂离子电池石墨负极材料掺杂碳纳米管研究[J]. 电源技术,2015,39(6):1189-1190.
- [8] 霍海波,麻华丽,丁佩,等. 基于有限元轴对称分析的碳纳米管场增强因子建模与计算[J]. 人工晶体学报,2014,43(12):3290-3294.
- [9] Wejinya U C, Xi N, Shen Y, et al. Modeling dielectrophoretic force for manipulating carbon nanotubes (CNTs) [M]. Nice, France: 2008 IEEE/RST Internet Conference on Intelligent Robots and Systems, 2008.
- [10] Morgan H, Green N G. AC Electrokinetics: colloids and nanoparticles [M]. Hertfordshire: Research Studies Press Ltd, 2003.
- [11] 聂艳艳,孙晓刚,庞志鹏,等. 碳纳米管导电纸超级电容器[J]. 现代化工,2015,35(8):105-108.
- [12] 张冬至. 静电诱导自组装碳纳米管薄膜的结构表征与电学性能[J]. 光学精密工程,2014,22(6):1562-1570. ■