碳纳米管应变传感测量与偏振拉曼控制方法研究

李石磊1, 仇 巍1*, 亢一澜1, 雷振坤2, 李 秋1, 邓卫林1, 高 頔1

- 1. 天津大学机械工程学院力学系,现代工程力学天津市重点实验室,天津 300072
- 2. 大连理工大学工程力学系,工业装备结构分析国家重点实验室,辽宁 大连 116024

摘 要 面向微尺度平面变形的精细测量对碳纳米管应变传感测量方法进行了理论与实验研究。利用碳纳米管的拉曼应变敏感性及其偏振选择性,针对各种典型的拉曼光谱系统偏振构型,推导建立了适于各种偏振拉曼构型的碳纳米管平面应变传感解析关系式。从测量学角度出发,对不同偏振构型下的应变传感进行了对比分析,得出入射与散射光偏振方向皆能够连续控制且始终保持平行的双偏协同构型最适合于平面应变传感,并进一步提出易于实现的双偏协同构型光路配置方式与控制方法。通过实验应用证明,所提出的方法能够有效的实现基于偏振拉曼的碳纳米管平面应变传感测量。

关键词 偏振微拉曼光谱;碳纳米管传感器;平面应变测量;偏振构型与控制 **PB分类号**: 0657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j. issn. 1000-0593(2013)05-1244-05

引言

显微拉曼光谱技术是在材料物理、分析化学、生物工程等领域广泛应用的测试方法,近年来在实验力学研究及其相关工程应用中也取得了一系列的成功应用 $[1\cdot 2]$ 。基于拉曼的微尺度实验力学分析具有许多独特、难于替代的优点,例如无损非接触、空间分辨率高($<1 \mu$ m)、可实现对透明/半透明物体内部确定深度位置的实验应力测试等。

然而,大多数材料(如金属、陶瓷、非晶高聚物等)并不兼具拉曼活性和拉曼-应力/应变敏感性,这使得显微拉曼力学分析方法的发展与应用受到了一定的局限。一些研究者尝试将各种具有典型拉曼活性和敏感性材料的薄膜^[3,4]或纤维^[5,6]附着于被测对象表面或微粒掺杂于其内部作为应力/应变传感介质,从而实现对非拉曼活性、敏感材料与结构的力学实验分析。

碳纳米管以其几何尺度和优秀的力学、光谱学特性[7],可能成为优秀的应变传感介质。相关研究中,Young 教授课题组的早期实验研究最早验证了碳纳米管拉曼-应变传感的可行性[8]。Cronin等采用实验与模拟相结合的方式,分析了单根碳纳米管的拉曼-应变传感敏感系数和线性度[9]。Wagner 教授团队进行了一系列的应用性研究工作,实现了以碳纳米管做为介质的单向应变分析[10]。但是,应变作为二阶张

量在平面上具有三个相互独立分量,而以上研究只实现了平面上单向或平均应变的测量,这对于复杂变形的定量分析是 远远不够的。

本工作面向碳纳米管平面应变传感测量,以偏振拉曼及 其仪器系统为基础,建立针对各种典型偏振构型的传感理论 关系式并进行分析对比,提出适于平面应变传感的偏振控制 方式,并利用基础性实验对相关解析模型与实验技术进行可 行性与有效性验证。

基于偏振拉曼的碳纳米管平面应变传感测量方法

碳纳米管平面应变传感测量方法,是将含有大量方向随机分布碳纳米管的薄膜作为平面传感器,将薄膜附着物被测对象表面并与其共同变形,并采用显微拉曼系统测量薄膜的拉曼信息^[11]。测量中,拉曼采样点内包含成百上千、方向各异的碳纳米管,其中任一碳管的 G'峰拉曼频移与其轴向变形的关系皆遵从式(1)^[11]

$$\Delta \omega_{(\theta)} = \Psi_{\text{CNT}} \varepsilon(\theta) \tag{1}$$

其中, $\Delta \omega$ 表示变形前后的频移增量; Ψ_{CNT} 表示碳纳米管 (carbon nanotube,CNT)本征的频移-应变系数; θ 碳纳米管的轴向, ϵ 为其应变。由于碳管与基体共同变形,通过引入平面变形的应变关系,得出式(2)[11]

收稿日期: 2012-08-31,修订日期: 2012-10-29

基金项目: 国家重大科学研究计划项目(2012CB937500), 国家自然科学基金项目(11002097 和 10972047)资助

作者简介: 李石磊, 1987 年生, 天津大学机械工程学院力学系现代工程力学天津市重点实验室研究生 e-mail: leeshilei@163.com

*通讯联系人 e-mail: qiuwei@tju. edu. cn

 $\Delta\omega_{(\theta)} = \Psi_{\text{Sensor}}(\varepsilon_X \cos^2\theta + \varepsilon_Y \sin^2\theta - \gamma_{xy} \cos\theta \sin\theta)$ 其中, ϵ_X , ϵ_Y 和 γ_{XY} 分别为平面变形的两个正交的正应变分 量和一个剪应变分量; Ψ_{Sensor}表示碳纳米管变形传感的频移-应变系数,由于界面应力与变形传递等原因, $\Psi_{Sensor} \leq \Psi_{CNT}$ 。

显微拉曼系统所获得并给出的光谱信息实际上采样点内 所有碳纳米管散射信息的总和。利用拉曼光谱谱线(Gauss 或 Lorenz 型)的函数特征,建立总体光谱的峰位与其中单根 碳管拉曼峰位之间的解析关系,如式(3)[11]

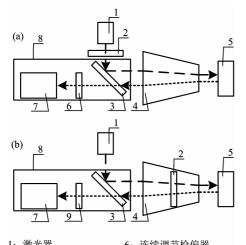
$$\Delta\Omega^{(\varphi)} = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} \Delta\omega_{(\theta)} R(\theta - \varphi) \rho(\theta) d\theta}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} R(\theta - \varphi) \rho(\theta) d\theta}$$
(3)

其中, $\Delta\Omega^{(\varphi)}$ 表示入射光偏振方向为 φ 时拉曼系统所获得的 被测对象变形前后拉曼频移增量; R 为描述碳纳米管偏振拉 曼天线效应的函数; $\rho(\theta)$ 为碳纳米管平面分布函数。对于方 向随机分布的碳纳米管薄膜, $\rho(\theta)$ 恒为常数。将式(2)和R的 具体函数形式带入式(3),便能够得到偏振拉曼测量结果与 被分析对象平面应变分量之间的解析关系,其中决定该解析 关系最终形式的关键在干拉曼系统的偏振构形与控制方式。

平面应变传感测量中的拉曼偏振控制

2.1 拉曼偏振构型与应变传感

拉曼系统的偏振调节具有以下几种典型构型。平行/正 交构型: 入射光偏振方向固定, 散射光路配制正交切换检偏 器,用以选择偏振平行或正交于入射光偏振方向的散射光。 单偏控制构型,在入射光路中配制光轴角度连续可调的起偏 器,散射光不检偏或者配制正交切换检偏器。双偏控制构 型:在入射与散射各自独立的光路中分别配制光轴角度连续 可调的起偏器和检偏器,如图 1(a)。



- 激光器 连续调节起偏器
 - 色散式摄谱仪 显微镜及物镜
- 试样

Fig. 1 Optic schematic of (a) independent and (b) coordinated bipolarization Raman system

在单偏控制构型下,碳纳米管偏振拉曼天线效应函数的 表示式为 $R(\theta-\varphi)=\cos^2(\theta-\varphi)$,将其与式(2)共同代人式 (3)得出式(4a)

$$\Delta\Omega^{(\varphi)} = \frac{1}{4} \Psi_{\text{Sensor}} [(2 + \cos 2\varphi) \varepsilon_X + (2 - \cos 2\varphi) \varepsilon_Y - \sin 2\varphi \gamma_{XY}]$$
(4a)

在双偏控制构型下,如始终保持入/散射偏振方向平行 (称为双偏协同构型), $R(\theta-\varphi) = \cos^4(\theta-\varphi)$, 则得出式 (4b)^[11]

$$\Delta\Omega^{(\varphi)} = \frac{1}{6} \Psi_{\text{Sensor}} [(3 + 2\cos 2\varphi)\varepsilon_X + (3 - 2\cos 2\varphi)\varepsilon_Y - 2\sin 2\varphi \chi_{XY}]$$
(4b)

如果人/散射偏振方向不平行,则或者始终保持相同夹角 α (称为双偏协异构型)、或者夹角不固定。后者缺乏测量学现 实价值,而对于前者有 $R(\theta-\varphi)=\cos^2(\theta-\varphi)\cos^2(\theta-\varphi-\alpha)$, 其中 0<α≤90°。则得出式(4c)

$$\Delta\Omega^{(\varphi)} = \frac{\Psi_{\text{Sensor}}}{4 + 2\cos 2\alpha} \{ [2 + \cos 2\varphi + \cos 2\alpha + \cos 2(\varphi + \alpha)] \mathbf{\epsilon}_X + [2 - \cos 2\varphi + \cos 2\alpha - \cos 2(\varphi + \alpha)] \mathbf{\epsilon}_Y - [\sin 2\varphi + \sin 2(\varphi + \alpha)] \mathbf{\gamma}_{XY} \}$$

$$(4c)$$

从测量目标角度考量,对各种偏振构型所对应的碳纳米 管平面应变传感解析关系进行对比分析。作为一种应变分量 测量方法,实测结果中被测应变分量的影响权重越大则越有 利于减小误差和干扰、实现精细准确测量。因此本文对于分 析对比的标准为:某一指定偏振方向的拉曼测量结果中,该 方向应变分量所贡献的权重。

不失一般性地,以于 φ =0 即 X 方向为例。由式(4a—c) 得出:三种偏振构型下得到的频移信息 $\Delta\Omega^{(0)}$ 中, X 方向应 变所占权重分别为 3/4, 5/6 和 $(3+2\cos 2\alpha)/(4+2\cos 2\alpha)$ 。 因为 $0 < \alpha \le 90^{\circ}$,则恒有 $(3 + 2\cos 2\alpha)/(4 + 2\cos 2\alpha) < 5/6$ 。所 以三者相比, 双偏协同构型对应的碳纳米管平面应变传感解 析关系,其指定方向应变分量在该方向偏振的频移信息中所 贡献的权重最大,即具有最大的传感系数,因此最符合测量 需求。实际上,以 φ 为其他角度进行分析也能得到相同结 论。

2.2 应变传感中的拉曼偏振控制技术

以上分析可见,基于偏振拉曼的碳纳米管平面应变传感 测量,采用起偏与检偏的角度皆能连续控制且保持相互平行 的双偏协同构型为佳。实验中, 在现有的显微拉曼系统中实 现如图 1(a) 所示的人、散独立调节的双偏控制存在一定困 难。原因在于, 高度集成化的商用化显微拉曼系统, 其可利 用的、入射和散射相互独立的光路有限,入射光的起偏器尚 可利用激光器出光口的开放空间,而散射光的检偏器则往往 只能设在光谱仪内部,一般需要专门定制或自行设计加工, 而且实验中大量、经常性的连续检偏调节则需反复开启光谱 仪箱体。

由于基于偏振拉曼的碳纳米管平面应变传感测量官于采 用双偏协同构型,因此可以利用在显微镜开放槽在入/散射 光的公共光路中插入连续调节起偏器,使用图 1(b)所示的光 路配置方式,实现双偏协同控制,以替代图 1(a)所示双偏独 立控制的经典方式。其中,连续偏振起偏器是对显微镜配制 的 360°检偏器进行改造(如图 2),将其上的偏振片替换成与 拉曼系统激光频率对应的半波片;正交切换检偏器使用拉曼 系统标配附件,并调节至平行检偏模式。

图 3 给出了双偏协同控制的光学原理。设激光器出射的激光初始在其法平面上以垂直方向偏振,沿光传播方向观察并取其法平面上顺时针为正。协同调节人/散射光偏振方向皆为 φ 的操作是:将连续偏振起偏器的半波片快光轴方向调节到与人射光初始偏振方向呈 φ /2 角,正交切换检偏器始终保持平行检偏模式(即检偏方向与人射光初始偏振方向平行)。按照"沿光传播方向观察并取其法平面上顺时针为正"这一规则,人射光经过时半波片的快光轴角度为 φ /2;返回的散射光经过时半波片的快光轴角度取 $-\varphi$ /2。

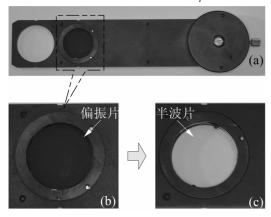


Fig. 2 Polarizer for coordinated bipolarization

(a): 360° analyzer; (b): polarizer plate; (c): half-wave plate

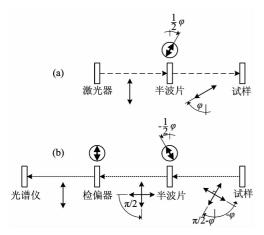


Fig. 3 Optic schematic of coordinated bipolarization

(a): incident light path; (b): scattering light path

如图 3(a),当人射激光经过半波片后,其偏振角度(即偏振方向与入射光初始方向的夹角)变为 $0+2\times(\varphi/2)=\varphi$ 。然后继续前进经由显微镜物镜聚焦入射在被测物体表面。如图 3(b),从被测物体表面背向散射的散射光包含在其法平面内任意方向的偏振,并可通过正交分解得到偏振角度为 $-\varphi$ 的分量和偏振角度为 $\pi/2-\varphi$ 的分量,二者与最终到达被测样片的入射光的偏振方向之间夹角分别为 0 和 $\pi/2$ 。偏振角度为 $-\varphi$ 的散射光分量为经过半波片时,其偏振方向距离半

波片快光轴的夹角为 $(-\varphi/2)-(-\varphi)=\varphi/2$,因此其偏振角度转动至 $(-\varphi)+2\times(\varphi/2)=0$,即其偏振方向与入射激光的初始方向平行。而偏振角度为 $\pi/2-\varphi$ 的散射光分量经过半波片时,其偏振方向距离半波片快光轴的夹角为 $(-\varphi/2)-(\pi/2-\varphi)=\varphi/2-\pi/2$,因此其偏振角度转动至 $(\pi/2-\varphi)+2\times(\varphi/2-\pi/2)=-\pi/2$,即其偏振方向与入射激光初始方向垂直。这两个正交的偏振光分量经过检偏器时,偏振角度为0的散射光分量,由于其偏振方向恰与检偏器的检偏方向平行,因而透射通过并进入拉曼摄谱仪。而此时偏振角度为 $-\pi/2$ 的分量,由于其偏振方向恰与检偏器的检偏方向垂直而基本被阻挡。这样,到达被测物体表面的入射光其偏振角度为 $-\varphi$,而最终进入光谱仪的那部分是发自于被测物体且偏振角度为 $-\varphi$ 的散射光,二者之间的夹角为 $-\varphi-(-\varphi)=0$,即实现了双偏协同控制。

如果因使用公共实验平台而无法对系统及其配件进行改造,也可在图 1(b)所示配制基础上,无须对显微镜标配的连续调节检偏器[图 2(a)]进行改造,而直接置于原来 2 的位置,将搭载半波片的通用型偏光调节架置于激光器 1 出光口位置,并把 9 从光路中取出,以此作为替代方法实现双偏连续协同控制。如果所使用系统没有配制正交切换检偏器,则可以将连续调节起偏器和连续调节检偏器同时插入显微镜中的入散射公共光路,也能实现双偏连续协同控制。各自的光学原理与控制方法与图 1(b)所示配制的类似。

3 实验部分

3.1 材料与试件

采用固液共混法制备了单壁碳纳米管-环氧树脂复合材料自体薄膜(简称 CNT 自体膜)。其中,单壁碳纳米管(single wall carbon nanotube, SWNT)为中科时代纳米公司生产,直径 $1\sim2$ nm, CNT 含量 95%, SWNT 含量 90%, —COOH 重量比 2.73%。环氧树脂为双酚 A-E51 (产品国内编号 618 #),环氧值 $0.45\sim0.54$; 固化剂选用改性脂肪胺 593 #(二乙烯三胺与丁基缩水甘油醚的加成物),固化 618 # 时用量为 $23\%\sim25\%$, 25 ℃适用期 1 h,固化时间 24 h; 50 ℃适用期约 10 min,固化时间 6 h。

样品制备首先将 0.5 Wt%碳管掺入 618 # 中,充分搅拌后 50 ℃水浴超声分散>24 h,再与固化剂混合,利用石英玻璃板压制薄膜,固化后剥离玻璃板,获得平均厚度 160 μm 的 CNT 自体膜。将材料裁成若干 40 mm×2 mm 的细长条形试件,采用宏观单轴拉伸试验测量得出其平均弹性模量为 2.00 GPa、泊松比为 0.379。

3.2 加载与拉曼测量

利用微拉曼实验力学分析专用微加载装置(发明专利授权号: ZL201010102102.6),对 CNT 自体膜试件进行步进位移载荷单轴拉伸实验(如图 4)。步进位移载荷为 $10~\mu m(\epsilon_U < 0.72\%)$ 和 $50~\mu m(\epsilon_U \ge 0.72\%)$,加载至试件被拉断。

采用 Renishaw InVia 显微拉曼系统对试件进行偏振拉曼测量。测量分别在单偏控制和双偏协同控制下进行。实验使用 He-Ne 激光器,能量输出 5%,选择 50X 物镜,采样点

直径约为 2 μ m。在每个步进位移载荷状态,分别采集偏振角度为 0°, 45°和 90°的拉曼信号,采样时间 10 s,静态取谱模式。图 5 给出了典型的实验谱线,由于 2 450~2 800 cm⁻¹范围内不存在环氧树脂的特征峰,因此 G′峰的频移变化对应的皆为碳纳米管的应变传感信息。对所有采集的拉曼信息进行拟合,得到不同偏振构型下的载荷-拉曼频移实验曲线。

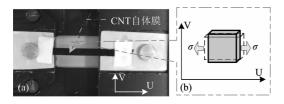


Fig. 4 Uniaxial tensile test on free-standing CNT film

(a): Photograph of mini-test; (b): Stress state unit

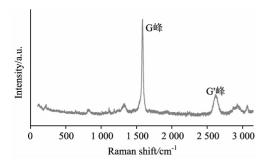
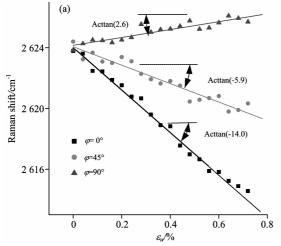


Fig. 5 Raman spectrum of free-standing CNT film



4 结果与讨论

图 6(a)和(b)分别给出了双偏协同控制和单偏控制两种偏振构型下得到的实验结果。其中由图 6(a)可见,三个测量方向所得频移 $\Omega^{(0)}$, $\Omega^{(45)}$ 及 $\Omega^{(90)}$ 在零应变下的起始频移位置都在 2 624 cm⁻¹左右;频移增量 $\Delta\Omega^{(0)}$, $\Delta\Omega^{(45)}$ 及 $\Delta\Omega^{(90)}$ 在 ε_U 小于 0.8%时保持较好的线性度。对各组数据的线性段部分进行拟合,得出各自斜率分别为一14.0,-5.9 和 2.6。此外,当 ε_U 超过 1%时 $\Delta\Omega^{(0)}$, $\Delta\Omega^{(45)}$ 及 $\Delta\Omega^{(90)}$ 都表现出斜率趋缓,呈非线性变化。分别将 0° , 45° 和 90° 带入式 (4b),联立求解得出三个平面应变分量的定解方程组为式 (5)

$$\begin{cases} \varepsilon_{\mathrm{U}} = \frac{1}{4\Psi_{\mathrm{Sensor}}} (5\Delta\Omega^{(0)} - \Delta\Omega^{(90)}) \\ \varepsilon_{\mathrm{V}} = \frac{1}{4\Psi_{\mathrm{Sensor}}} (5\Delta\Omega^{(90)} - \Delta\Omega^{(0)}) \\ \gamma_{\mathrm{UV}} = \frac{3}{2\Psi_{\mathrm{Sensor}}} (\Delta\Omega^{(0)} + \Delta\Omega^{(90)} - 2\Delta\Omega^{(45)}) \end{cases}$$
(5)

对式(5)各等式两侧除以 ε_U 并代人图 6(a)中的实验结果,得出

$$\Psi_{\text{Sensor}} = -1 \ 815 \ \text{cm}^{-1}, \ \nu = -\frac{\varepsilon_{\text{V}}}{\varepsilon_{\text{U}}} = 0.372,$$
$$\gamma_{\text{UV}} = 0.033\varepsilon_{\text{U}} \rightarrow 0 \tag{6}$$

由式(6)可见实验结果与真实值基本吻合。实验给出的泊松比测量值为 0.372,与真实值 0.379 比较接近;沿 U 方向的剪应变仅为 ε_U 的 3.3%,已趋近于理论值 0,认为这是单轴拉伸实验中综合实验误差所致。此外,实验测得 CNT 自体膜的传感器应变-频移因子为-1815 cm $^{-1}$ 。

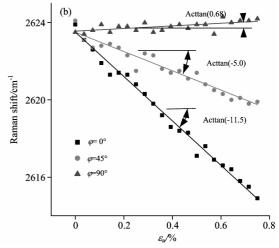


Fig. 6 Raman-shift data of the free-standing CNT film with uniaxial tensile loading by using (a) coordinated bipolarization and (b) monopolarization Raman system

对单偏控制构型的实验结果进行同上类似处理得出:实测 CNT 自体膜的应变-频移因子为一1 759 cm⁻¹、泊松比为0.385、剪应变为拉伸变形的9.3%。可见实验结果也与真实值基本吻合,但相比双偏协同构型的实验结果则误差偏大。

就目前给中常用的研究级显微拉曼系统而言,无论是 Renishaw 使用的徕卡显微镜还是 Horiba JY, Thermo Fisher 等采用的奥林巴斯的显微镜、或是 Witec 使用的蔡司显微镜,均可配置适用于其各自显微镜开放槽的连续调节检偏器且易于改造。因此,针对基于偏振拉曼的碳纳米管平面应变传感测量,双偏协同构型与控制在系统配置方面实现了模块化,实施方式多样且简易,无须专门定制或额外设计、加工;在操作方面偏振调节简单、无须操作者反复走动打开光谱仪

箱体,有利于提高实验效率、拓展实验范围、减少对仪器的 损伤。

5 结 论

针对各种典型的拉曼光谱系统偏振构型,对基于偏振拉

曼的碳纳米管平面应变传感理论的具体解析关系式进行了推导和对比分析,得出入射与散射光偏振方向皆能够连续控制且始终保持平行的双偏协同构型最适合于平面应变传感,并以此为基础进一步提出了易于实现的双偏协同构型光路配制方式。实验证明,采用所提出的配制方式能够有效的实现基于偏振拉曼的碳纳米管平面应变传感测量。

References

- [1] Qiu W, Kang Y L, Li Q. Applied Physics Letters, 2008, 92(4): 041906.
- [2] Li Q, Kang Y L, Qiu W. Nanotechnology, 2011, 22(22): 225704.
- [3] Ward Y, Young RJ, Shatwell RA. Journal of Materials Science, 2004, 39(22): 6781.
- [4] Prasithphol W, Young R J. Journal of Materials Science, 2005, 40(20): 5381.
- [5] Lei Z K, Qiu W, Kang Y L. Composites Part A, 2008, 39(1): 113.
- [6] Liu L, Ma PC, Xu M, et al. Composites Science and Technology, 2012, 72(13): 1548.
- [7] Gao Y, Li L Y, Tan P H, et al. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(35): 3978.
- [8] Cooper C A, Young R J, Halsall M. Composites Part A, 2001, 32(3-4): 401.
- [9] Cronin S B, Swan A K, Unlu M S. Physical Review B, 2005, 72(3): 035425.
- [10] Frogley M D, Zhao Q, Wagner H D. Physical Review B, 2002, 65(11): 113413.
- [11] Qiu W, Kang Y L, Lei Z K. Journal of Raman Spectroscopy, 2010, 41(10): 1216.

Study on the CNT Sensor for Strain Measurement and Its Control Method of Raman Polarization

LI Shi-lei¹, QIU Wei¹*, KANG Yi-lan¹, LEI Zhen-kun², LI Qiu¹, DENG Wei-lin¹, GAO Di¹

- 1. Tianjin Key Laboratory of Modern Engineering Mechanics, Department of Mechanics, Tianjin University, Tianjin 300072,
- 2. State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Department of Engineering Mechanics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

Abstract The present paper studied the methodology of carbon nanotube (CNT) sensor applicable for the strain measurement in microscale. Based on the varieties of polarization configurations of the Raman spectrometers, a series of analytic expressions of CNT sensor were derived by applying the Raman properties of the CNT, such as the strain sensitivity and the polarization selectivity. From the viewpoint of metrology, the sensoring relationships corresponding to different polarization configurations were compared and contrasted with one another, which educed that the "bipolar homology" type is most suitable for the strain measurement where both the incident and scattered lights are continuously controllable and always remain parallel to each other. A new easy-realized control method for this configuration is introduced. The experiments proved that the method presented in this paper can effectively measure the in-plane strain components in microscale by polarized micro-Raman spectroscopy.

Keywords Polarized micro-Raman spectroscopy; Carbon nanotube sensor; In-plane strain measurement; Polarization configuration and control

(Received Aug. 31, 2012; accepted Oct. 29, 2012)