

氧化钒-碳纳米管复合薄膜的制备及特性

温粤江 许向东 何琼 樊泰君 杨书兵 黄龙 敖天宏 马春前 蒋亚东

(电子科技大学光电信息学院, 四川 成都 610054)

摘要 提出了一种制备氧化钒热敏电阻薄膜的新方法。采用紫外光和过氧化氢相结合的方法,对多壁碳纳米管进行功能化处理,然后通过溶胶-凝胶法,使功能化碳纳米管与 V_2O_5 相复合,制备氧化钒-碳纳米管复合薄膜。与单纯的氧化钒薄膜相比,氧化钒-碳纳米管复合膜的薄膜方阻和光学带隙发生减小,而电阻温度系数(TCR)和光吸收率相应增大。复合膜还具有更高的载流子迁移速率,更加适合应用到红外探测器当中。

关键词 薄膜;红外探测器;多壁碳纳米管;五氧化二钒;电学性能;光学性能

中图分类号 TB43; TN215 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201232.0531002

Preparation and Properties of Vanadium Oxide-Carbon Nanotube Composite Films

Wen Yuejiang Xu Xiangdong He Qiong Fan Taijun Yang Shubing Huang Long
Ao Tianhong Ma Chunqian Jiang Yadong

(School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China,
Chengdu, Sichuan 610054, China)

Abstract Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) are functionalized by hydrogen peroxide under UV, then they are used to prepare vanadium oxide-carbon nanotube composite films by Sol-Gel, and a new method is proposed to produce vanadium-oxide thermistor films. Compared with the single vanadium oxide films, the as-prepared composite films possess lower square resistance and optical band gap, larger temperature coefficient of resistance and light absorbance, and higher carrier migration rate. Therefore, such composite films are more suitable to be applied in uncooled infrared detectors.

Key words thin films; infrared detectors; multi-walled carbon nanotubes; V_2O_5 ; electrical properties; optical properties

OCIS codes 310.6860; 310.6870; 160.6060; 250.0040

1 引言

红外探测器被广泛用于预警、夜视等军事领域,同时它在工业监测、故障诊断与维护、医疗和救援等民用领域也有极广的应用前景^[1~3]。而我国的红外探测器的发展较为缓慢,关键部件仍然依赖进口,造成整机价格昂贵,阻碍了红外探测器在各领域的应用和普及。高质量的红外敏感材料是红外探测器发展的最关键因素。因此,研制适合于探测器应用的

敏感材料意义重大。

在众多正在研发的红外热敏材料当中,氧化钒薄膜由于具有综合性能好、适合于大规模制备等优点而备受学术和工业界关注。传统氧化钒薄膜一般采用磁控溅射、电子束蒸发等方法制备。这些方法的优点是适合于器件的大规模制造,但其缺点是:1)对设备要求高、投资大;2)所制备的氧化钒薄膜中钒元素往往呈混合价态,导致材料性能的精确控制

收稿日期: 2011-11-09; 收到修改稿日期: 2011-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC61071032)和国家重点实验室开放基金(KFJJ200917)资助课题。

作者简介: 温粤江(1989—),男,本科生,主要从事信息显示与光电技术等方面的研究。

E-mail: wenyuejiang@uestc.mstechclub.cn

导师简介: 许向东(1969—),男,副教授,博士生导师,主要从事光电探测器材料与器件等方面的研究。

E-mail: xdxu@uestc.edu.cn(通信联系人)

难度大。与之相比,溶胶凝胶法无需复杂的真空设备,而且易获得价态比较集中的氧化钒薄膜,所以也广受重视^[4]。

钒可以形成分别呈 V^{2+} 、 V^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 等价态的氧化物。其中 V_2O_5 薄膜具有较高的稳定性和较大的电阻温度系数(TCR)^[5]。但是,与 VO_2 、 V_2O_3 等低价钒的氧化物薄膜相比, V_2O_5 薄膜的电阻率($100\sim 1000\ \Omega\cdot\text{cm}$)较高^[6],由此导致噪音高、响应慢等缺点,影响了该材料在红外探测器的直接应用。碳纳米管(FCNT)是一种特殊的一维纳米材料^[7],具有优良的电学及光学性能。近年研究表明,碳纳米管还具有较高的电阻温度系数(TCR为 $-0.21\sim -0.66\%/^{\circ}\text{C}$)^[8]。如果把两维的 V_2O_5 与一维的碳纳米管相复合,有望获取综合性能更加优良的新型热敏电阻材料。但是, V_2O_5 (主要是 $V-O$ 、 $V=O$ 键)、碳纳米管(主要是 $C-C$ 键)分别呈极性与非极性。显然,两者的简单组合难以获取均匀而连续的复合膜。为此,必须先对碳纳米管进行表面改性,引入一些极性的官能团,增强碳纳米管与 V_2O_5 的相互耦合作用^[9]。传统的碳纳米管改性的方法有混酸法、浓硝酸法、高锰酸钾氧化法和 Fenton 法等^[10~14]。前面三种方法均能有效地把一些特殊的官能团,如 $-OH$ 、 $-COOH$ 等,引入到碳纳米管当中。但是,由于这些方法采用了浓硫酸、浓硝酸和高锰酸钾等强氧化性试剂,所以,在引入官能团的同时也将明显截短碳纳米管的长度、破坏 $C-C$ 的六元环结构,从而对碳纳米管造成严重损坏^[15]。虽然 Fenton 法无需上述强氧化性试剂,但是此方法采用了一些易水解、而且易被碳纳米管吸附的金属离子,所以难以得到纯度较高的碳纳米管改性物。由此可见,上述方法均存在不足之处。采用紫外光和过氧化氢相结合的方法,同样具有类似的功能化效果^[16,17],更重要的是该方法对材料化学结构的负面损伤较小。

为此,本文探索采用在紫外光照射下、过氧化氢氧化的方法,首先对碳纳米管进行表面改性,然后采用溶胶-凝胶的方法,使所制备的碳纳米管改性物与 V_2O_5 相复合、制备新型红外热敏电阻材料。

2 实 验

2.1 氧化钒制备

称取 3.2826 g V_2O_5 粉末(分析纯)、7.5 mL 苯甲醇(分析纯)和 52.5 mL 异丁醇(分析纯)倒入圆底烧

瓶中、混合均匀。然后,采用硅油油浴的方法,在 $110\ ^{\circ}\text{C}$ 下搅拌回流 4 h。取出反应液后,以 2500 r/min 离心 20 min,提取上清液,静置一天后进行二次离心分离。

2.2 碳管改性

取一定质量的碳纳米管超声分散于蒸馏水中,然后缓慢加入 25 mL 浓硫酸(体积分数为 98%)。在室温($30\ ^{\circ}\text{C}$)及紫外光($120\ \mu\text{W}/\text{cm}^2$)照射的条件下,缓慢滴加 100 mL 的 H_2O_2 。反应完成后用 $0.4\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤,并用去离子水洗涤过滤的碳纳米管,直至滤出液 PH 值为 7。将过滤得到的碳纳米管放入 $60\ ^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤 24 h。

2.3 氧化钒-碳纳米管复合薄膜制备

称取 0.0483 g 在 2.2 中制备的功能化的碳纳米管,通过超声的方法,使碳纳米管均匀地分散在 2.1 制备的 12 mL 的氧化钒溶胶中(碳纳米管的质量分数为 10%)。采用旋涂的方法,在已清洁的玻璃基片上涂膜。旋涂条件包括:初转 1000 r/min (5 s),二级 2500 r/min(40 s),旋涂 4 层,每次旋涂结束后,在 $180\ ^{\circ}\text{C}$ 下热处理 20 min,最后在 $400\ ^{\circ}\text{C}$ 下退火 1 h。作为对比,还在相同条件下,制备了未加入碳纳米管的单纯的氧化钒薄膜。

3 结果与讨论

3.1 薄膜的扫描电子显微镜表征

首先,采用扫描电子显微镜(SEM)对不同样品的形貌进行表征。图 1(a)、(b)分别显示改性前后碳纳米管的表面形貌。实验采用的是刚经稀氢氟酸(HF)溶液处理的 Si 衬底,这种衬底的表面含有大量的 $Si-H$ 键,呈非极性。图 1 表明,在此 Si 衬底的表面,改性前碳纳米管的密集程度[见图 1(a)]明显大于改性后的密集程度[见图 1(b)],未改性的碳纳米管的表面极性与 Si 衬底的 $Si-H$ 相同,而改性后则相反。这说明极性官能团(如 $-OH$ 、 $-COOH$ 等)已通过化学反应被加入到碳纳米管表面,这种极性基团与衬底表面的 $Si-H$ 键相互排斥,导致已改性的碳纳米管稀疏地分散在 Si 衬底表面。改性前碳纳米管的长度范围为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ [见图 1(a)],改性后为 $0.5\sim 2.0\ \mu\text{m}$ [图 1(b)]。采用的表面改性过程使碳纳米管的长度略有减小、但并不明显,完全有别于采用混酸改性时碳纳米管长度明显缩短的现象^[15]。所以,采用紫外光和过氧化氢相结合的方法,确实能够减轻对碳纳米管的负面影响。

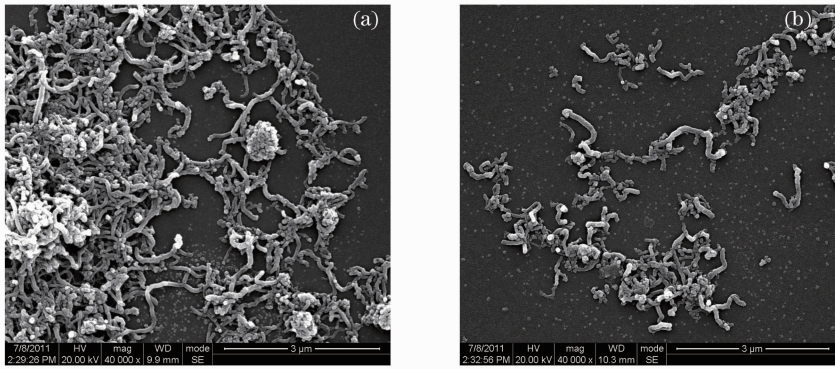


图 1 (a)未改性 MWCNT 和(b)改性 MWCNT 的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of (a) pristine MWCNT and (b) functionalized MWCNT

图 2(a)、(b)分别显示了本文制备的单纯的氧化钒薄膜与氧化钒-碳纳米管复合薄膜的表面形貌, MWCNT 指多壁碳纳米管。从图 2(a)可以看出,单纯的氧化钒薄膜的表面分散着大量的、分布均匀的颗粒,其直径约为 40 nm,说明退火温度较高,形成

了结晶程度高的氧化钒薄膜。图 2(b)显示,功能化后的一维碳纳米管较好地与氧化钒相结合,没有出现一维碳纳米管大量团聚的现象,进一步说明改性过程已把极性官能团引入到碳纳米管的表面,增强了与氧化钒的耦合。

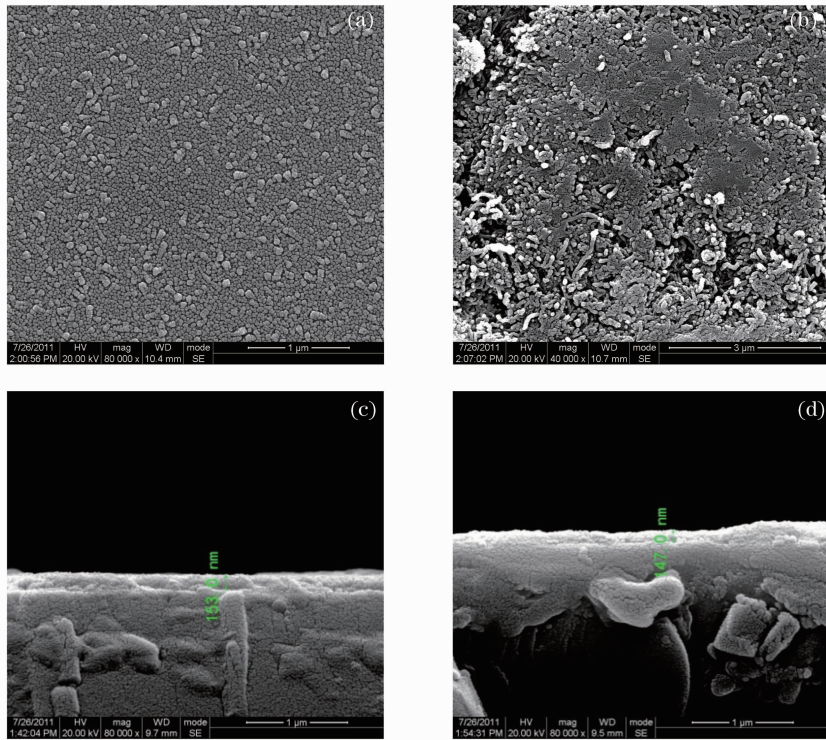


图 2 SEM 图像。(a)单纯氧化钒薄膜表面;(b)氧化钒-碳纳米管复合膜表面;(c)单纯氧化钒薄膜横截面;(d)氧化钒-碳纳米管复合膜横截面

Fig.2 SEM images. (a) Surface of vanadium oxide films; (b) surface of vanadium oxide-MWCNT composite film; (c) cross section of (a); (d) cross section of (b)

图 2(c)、(d)分别显示了两种薄膜横截面的 SEM 图像。这些横截面图像进一步表明形成了结晶态的氧化钒薄膜。图 2(c)与(d)还显示,氧化钒薄膜、氧化钒-碳纳米管复合膜的平均厚度分别为 153 nm 与 147 nm,两者厚度基本相当。

3.2 薄膜的 X 射线衍射表征

本文还采用 X 射线衍射对相关薄膜在玻璃基底上的晶相结构进行了表征,结果如图 3 所示。图 3(a)显示,单纯的氧化钒薄膜在 8.36° 及 12.64° 出现较强的衍射峰,它们分别是 $V_2O_5(-101)$

(PDF # 07-0332)与 V_2O_5 (2 0 0) (PDF # 45-1074) 的衍射峰。此外,在 25.36° 为 V_2O_5 (4 0 0) (PDF # 45-1074) 的衍射峰。X 射线衍射 (XRD) 结果表明,采用本实验方法制备的单纯的氧化钒薄膜主要含 V_2O_5 。图 3(b) 显示,当氧化钒与功能化的碳纳米管相复合之后,上述 V_2O_5 衍射峰强度明显减弱,甚至消失。相反,复合膜在 38.01° 及 44.21° 出现了新的衍射峰。 38.01° 是 V_5O_9 (0 - 2 3) 峰 (PDF # 18-1450), 44.21° 是 VO_2 (-1 2 1) 峰 (PDF # 19-1401)。结果表明,功能化碳纳米管的加入改变了氧化钒薄膜的晶体结构,使薄膜由原先的主要呈 V_2O_5 结构变成复合后的 V_5O_9 和 VO_2 结构。根据谢乐 (Scherrer) 公式^[18]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

式中 D 为晶粒直径、 θ 为 XRD 衍射角、 K 为常数 (用 Cu 靶时近似为 0.89)、 $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ 、 β 是薄膜衍射峰的物理宽化角,一般情况下,

$$\beta = \chi - b, \quad (2)$$

式中 χ 为衍射图谱中衍射峰的半峰全宽, b 为测试仪器宽化角,由测试所用的 X 射线衍射仪决定。对于试验中使用的衍射仪器,取 $b = 0.109^\circ$ 。根据 (1) 式和 (2) 式,制备的单纯氧化钒薄膜和氧化钒-碳纳米管复合薄膜的平均晶粒尺寸分别估算为 30.02 nm 和 41.75 nm ,与 SEM 测量结果 [见图 2(a)] 相一致。

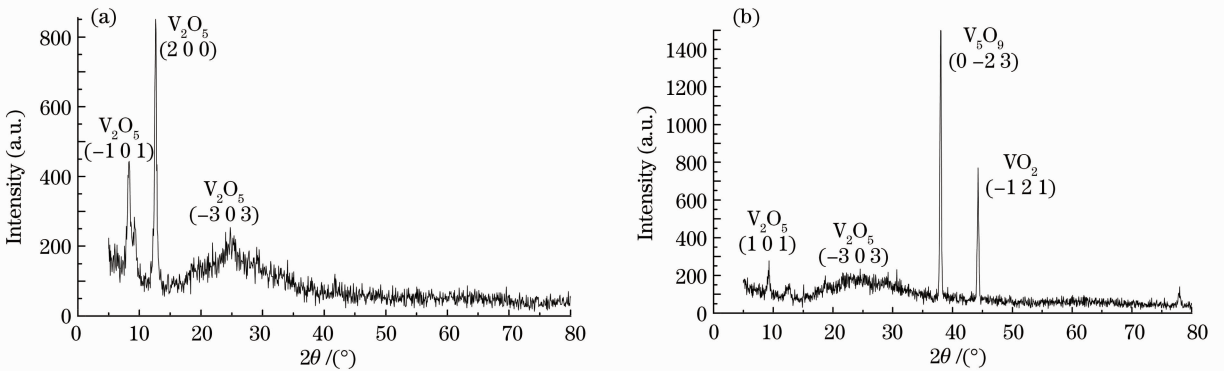


图 3 (a) 单纯氧化钒薄膜和 (b) 氧化钒-碳纳米管复合膜的 XRD 图

Fig. 3 XRD spectra of (a) vanadium oxide thin film and (b) vanadium oxide-WMCNT composite film

3.3 电学性能

热敏电阻薄膜能否应用到红外探测器主要取决于薄膜的电学性能,包括薄膜电阻及电阻温度系数等。本文采用四探针对所制薄膜的这些电学性能进行了测量。3 次测量表明,未添加碳纳米管的单纯的氧化钒薄膜方阻较大、均超出四探针量程 (大于 $2 \text{ M}\Omega$)。与之相比,相同条件下制备的氧化钒-碳纳米管复合膜的方阻减小到四探针量程,测量结果如图 4 所示。在室温 (31°C) 下,复合膜的薄膜方阻为 $766 \text{ k}\Omega$,薄膜方阻随着温度的升高而近似线性下降,到 65°C 时,薄膜方阻降为 $233 \text{ k}\Omega$ 。上述结果证明,采用氧化钒与碳纳米管相复合的方式,能够降低薄膜方阻,满足器件要求。

根据图 4 结果,计算得到氧化钒-碳纳米管复合膜的 TCR 为 $-3.3 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ 。而采用磁控溅射所制备的氧化钒薄膜的 TCR 一般为 $-2 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ 左右^[19]。本文制备的氧化钒-碳纳米管复合膜还具有更高的温度敏感性。电阻温度系数公式^[12]为

$$\alpha = \frac{dR}{RdT} = -\frac{\Delta E}{kT^2}, \quad (3)$$

式中 R 为薄膜方阻, T 为温度, dR 为薄膜方阻变化量, dT 为薄膜温度变化量, k 为玻尔兹曼常数 ($8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$)。根据 (3) 式计算得到复合薄膜的活化能为 $\Delta E = 1.67 \text{ eV}$ 。再次表明,碳纳米管的加入提高了薄膜的电学性能。

此外,还通过霍尔效应测量了相关薄膜的载流子迁移率。结果表明,室温 (30°C) 下,单纯的氧化

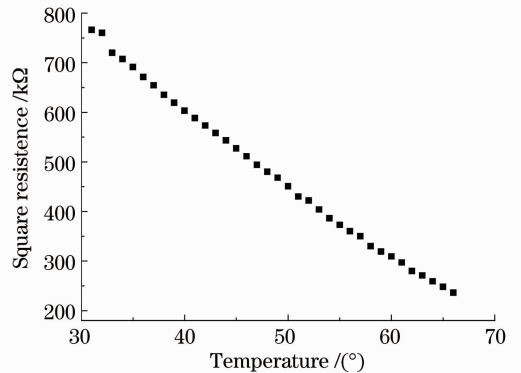


图 4 氧化钒-碳纳米管薄膜方阻特性曲线

Fig. 4 Square resistances of vanadium oxide-WMCNT composite film at different temperatures

钒薄膜与氧化钒-碳纳米管复合膜的载流子迁移率分别为 $0.5101 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 和 $3.6289 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。前者与 Moshfegh 等^[20]测量的 V_2O_5 的载流子迁移率[约 $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]相当。测量结果表明,碳纳米管的加入,能够增强载流子的迁移能力。目前为止,相关结果还未见国内外文献的报道。但是,这结果与前人观察到单纯的碳纳米管具有较高载流子迁移率的现象是相一致的^[21]。此原因可以归结为碳纳米管中的 π 电子具有较快的迁移速率^[22,23]。碳纳米管最外层有 4 个价电子,其中的 3 个价电子与相邻的 3 个碳原子发生 sp^2 杂化形成 3 个强 σ 键。剩下的 1 个垂直于 sp^2 杂化面的未成键 2p 电子以 π 键结合(称 π 电子)。不同碳原子间的 $\text{p}\pi$ 轨道交叠在一起,形成 π 能带。基于晶体场和分子轨道两种理论^[24],对于本文的复合膜结构,存在较窄的反键轨道 π^* 和较宽的成键轨道 π ,是由 O^{2-} 的 $\text{p}\pi$ 轨道与 V^{4+} 的 $3\text{d}\pi$ 轨道杂化构成的。重要的是,还存在碳纳米管的 π 轨道与 O^{2-} 的 $\text{p}\pi$ 轨道、 V^{4+} 的 $3\text{d}\pi$ 轨道交叠,降低了 O^{2-} 、 V^{4+} 禁带宽度,从而提高了载流子迁移率。结果表明,碳纳米管的加入增强了薄膜的导电性能,使之更加合适于应用到红外探测器中。

3.4 紫外-可见光光谱

热敏电阻薄膜能否应用在红外探测器中的另一个重要因素是薄膜的光学性能。红外探测器主要由红外透射窗口和光敏面组成。红外透射窗口需要对特征波段的光子具有高透光率,但是光敏面薄膜则需要对特定光子具有高吸收率、使之转化成可检测的电信号。所以,继续对所制备的薄膜的光学性能进行了表征。

图 5 分别显示了相关薄膜的紫外-可见光透射率曲线。从图中可以看出在可见光及近红外波段内

(600~1100 nm),氧化钒-碳纳米管复合薄膜的光透射率为 52%~49%,该谱峰变化平缓。而相同条件下制备的单纯的氧化钒薄膜的透射率为 58%~50%,该谱峰变化陡峭。复合薄膜的光透射率小于单纯氧化钒薄膜,在相同反射率的情况下,透射率越低则吸收率越大,即复合膜的光吸收率更大、更平稳。这说明碳纳米管的加入,增强了氧化钒薄膜对可见光及近红外波段内电磁波的吸收,有利于提高红外敏感材料的热敏性能。所以,采用氧化钒与碳纳米管相复合的方法,还能够增强材料对特定光子的吸收,进一步提高红外探测器的性能。

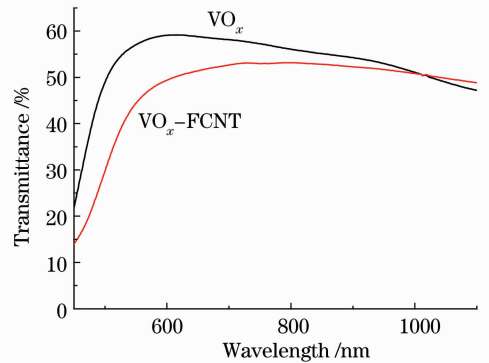


图 5 不同薄膜的紫外-可见光透射率曲线
Fig. 5 Ultraviolet-visible light transmittance spectra of different films

3.5 光学带隙

吸收系数 α 与光子能量和光学带隙之间满足^[25]

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g), \quad (4)$$

式中 α 为光吸收系数、 h 为普朗克常量、 B 为比例系数、 ν 为入射光子的频率、 E_g 为光学带隙。将透射率代入(5)式能够求出材料的吸收系数^[26]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}, \quad (5)$$

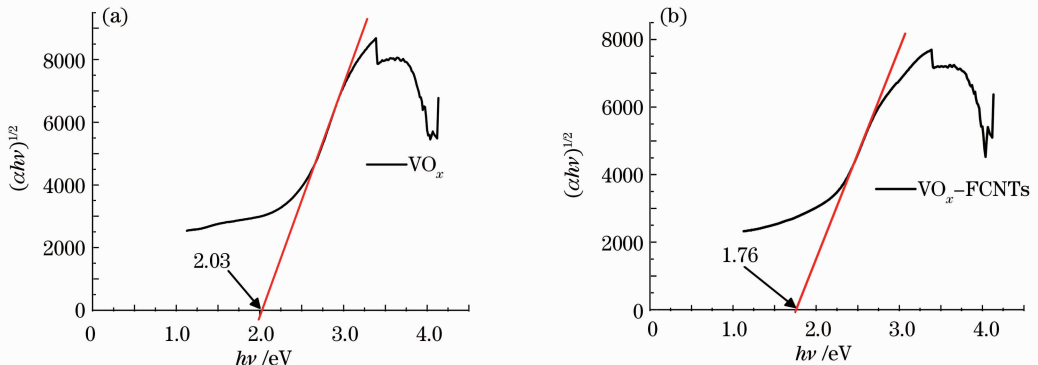


图 6 (a)氧化钒薄膜;(b)氧化钒-碳纳米管复合膜光学带隙

Fig. 6 Optical band gaps of (a) vanadium oxide thin film and (b) vanadium oxide-MWCNT composite film

式中 d 和 T 分别为薄膜的厚度和透射率。得到吸收率之后,根据(4)式,做出以 $(ah\nu)^{1/2}$ 为纵轴,光子能量 $h\nu$ 为横轴的关系曲线,然后延长曲线的直线部分,从直线部分与横轴的交点处所对应的横坐标推算出薄膜的光学带隙^[27]。

图 6(a)、(b)分别显示了实验测得单纯的氧化钒薄膜与氧化钒-碳纳米管复合薄膜的光学带隙。单纯的氧化钒薄膜的光学带隙为 2.03 eV[见图 6(a)],与 Wu 等^[28]测试的 V_2O_5 的光学带隙(2.03 eV)的结果相一致。与之相比,氧化钒-碳纳米管复合薄膜的光学带隙为 1.76 eV[见图 6(b)]。结果表明,复合薄膜的光学带隙小于氧化钒薄膜的光学带隙,可归结为前者呈现更低价的氧化钒。这与 XRD 的测量结果(见图 3)相一致。

4 结 论

本文采用紫外光和过氧化氢相结合的方法,对多壁碳纳米管进行表面改性,提出了一种制备热敏电阻薄膜的新方法。该方法在对碳纳米管损伤较小的情况下,能够有效地引入一些极性官能团。在此基础上,把改性的碳纳米管与氧化钒相结合,采用溶胶-凝胶法制备氧化钒-碳纳米管复合薄膜。与单纯的氧化钒薄膜相比,氧化钒-碳纳米管复合膜具有更小的薄膜方阻、更高的 TCR 以及更强的光吸收性能,而且,薄膜的载流子迁移率由此提高 7 倍。这种复合薄膜更加合适于应用到红外探测器当中。

参 考 文 献

- 1 E. L. Svensson. Combined Infrared-Radar Antenna; US Patent, 2 972 743 [P]. 1961-02-21
- 2 Xiong Zonglong, Yang Kuntao, Zhang Nanyangsheng. Detecting model of infrared radiation of human body indoors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(12): 3380~3384
熊宗龙, 杨坤涛, 张南洋生. 室内人体表面红外辐射探测模型 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(12): 3380~3384
- 3 Wang Zhi, Xu Xiangdong, Zhou Dong *et al.*. Study on effect of thermal-stress on microbridges of uncooled IRFPAs and the controlling methods [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(3): 0331002
王志, 许向东, 周东等. 热应力对非制冷红外焦平面阵列微桥结构的影响及控制研究 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(3): 0331002
- 4 C. J. Brinker, G. W. Scherer. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing [M]. San Diego: Academic Press, 1990
- 5 Y. H. Han, I. H. Choi, H. K. Kang *et al.*. Fabrication of vanadium oxide thin film with high-temperature coefficient of resistance using $V_2O_5/V/V_2O_5$ multi-layers for uncooled microbolometers [J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**(1-2): 260~264
- 6 C. Sanchez, M. Henry, J. C. Grenet *et al.*. Free and bound polarons in vanadium pentoxide [J]. *J. Phys. C: Solid State*

- Phys.*, 1982, **15**(35): 7133~7141
- 7 S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, **354**(6348): 56~58
- 8 S. Selvaprabha, P. Makaram, Chia-Ling Chen *et al.*. A three dimensional multi-walled carbon nanotube based thermal sensor on a flexible polyethylene substrate [C]. Hong Kong: International Conference on Nanotechnology, 2007. 1062~1066
- 9 B. Fiedler, F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann *et al.*. Fundamental aspects of nano-reinforced composites [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2006, **66**(16): 3115~3125
- 10 D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco *et al.*. Chemistry of carbon nanotubes [J]. *Chem. Rev.*, 2006, **106**(3): 1105~1136
- 11 B. Zhao, H. Hu, Y. Aiping *et al.*. Synthesis and characterization of water soluble single-walled carbon nanotube graft copolymers [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**(22): 8197~8203
- 12 H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis *et al.*. Nitric acid purification of single-walled carbon nanotubes [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**(50): 13838~13842
- 13 N. Zhang, J. Xie, V. K. Varadan. Functionalization of carbon nanotubes by potassium permanganate assisted with phase transfer catalyst [J]. *Smart Mater. Struct.*, 2002, **11**(6): 962~965
- 14 I. Fenoglio, M. Tomatis, D. Lison *et al.*. Reactivity of carbon nanotubes; free radical generation or scavenging activity? [J]. *Free Radical Biol. Med.*, 2006, **40**(7): 1227~1233
- 15 Yang Dong. Preparation of Water-Soluble Carbon Nanotubes and Their Preliminary Applications [D]. Shanghai: Fudan University, 2008
杨东. 水溶性碳纳米管的制备及其初步应用 [D]. 上海: 复旦大学, 2008
- 16 Yin Qiang, Li Aiju, Sun Kangning *et al.*. Study on the surface modification of carbon nanotubes using fenton reagents [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2009, **38**(6): 1481~1498
阴强, 李爱菊, 孙康宁等. Fenton 试剂对碳纳米管表面改性研究 [J]. *人工晶体学报*, 2009, **38**(6): 1481~1498
- 17 S. Hilla, K. K. Yasemin, G. L. Karl. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes [J]. *Chemosphere*, 2006, **63**(2): 269~276
- 18 H. P. Klug, L. E. Alexander. X-Ray Diffraction Procedures [M]. New York: John Wiley and Sons, 1974. 687
- 19 J. Dai, X. Wang, S. He *et al.*. Low temperature fabrication of VO_x thin films for uncooled IR detectors by direct current reactive magnetron sputtering method [J]. *Infrared Phys. Technol.*, 2008, **51**(4): 287~291
- 20 A. Z. Moshfegh, A. Ignatiev. Formation and characterization of thin film vanadium oxides; auger electron spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and optical reflectance studies [J]. *Thin Solid Films*, 1991, **198**(1-2): 251~268
- 21 Li Shengdong, Yu Zhen, Rutherglen Christopher *et al.*. Electrical properties of 0.4 cm long single-walled carbon nanotubes [J]. *Nano Lett.*, 2004, **4**(10): 2003~2007
- 22 Philip G. Collins, M. Hersam, M. Arnold *et al.*. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotube [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86**(14): 3128~3131
- 23 Rao Zaoying, Wang Shuxia, Niu Junjie *et al.*. Electronic properties of carbon nanotubes [J]. *J. Chongqing Institute of Technology (Natural Science Edition)*, 2008, **22**(1): 52~54
饶早英, 王蜀霞, 牛君杰等. 碳纳米管的电学性质 [J]. *重庆工学院学报(自然科学版)*, 2008, **22**(1): 52~54
- 24 F. C. Case. Modification in the phase transition properties of predeposited VO_2 films [J]. *J. Sci. Technol. A*, 1984, **2**(4): 1509~1512
- 25 J. F. Leleuvre, J. DelaTorre, A. Kaminski *et al.*. Correlation of

- optical and photoluminescence properties in amorphous SiN_x thin films deposited by PECVD or UVCVD [J]. *Thin Solid Films*, 2006, **511-512**: 103~107
- 26 Z. Q. Yao, P. Yang, N. Huang *et al.*. Fabrication and surface characterization of pulsed reactive closed-field unbalanced magnetron sputtered amorphous silicon nitride films [J]. *Surface & Coat. Technol.*, 2006, **200**(12-13): 4144~4151
- 27 E. C. Samano, R. M. Achorro, G. Soto *et al.*. In situ ellipsometric characterization of SiN_x films grown laser ablation [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998, **84**(9): 5296~5306
- 28 Guangming Wu, Kaifang Du, Changsheng Xia *et al.*. Optical absorption of vanadium oxide films during lithium inner calation [J]. *Thin Solid Films*, 2005, **485**(1-2): 284~289

栏目编辑：韩 峰