

文章编号: 0253-9721(2009)10-0075-05

纳米 AZO 膜的制备及其光电性能

侯大寅, 汤 辉

(安徽工程科技学院 省纺织面料重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

摘 要 为开发光电纳米结构功能纺织品, 采用磁控溅射技术在丙纶非织造布上制备掺铝氧化锌(AZO)薄膜, 并对 AZO 膜进行原子力显微镜(AFM)表征, 分析不同工艺参数对 AZO 薄膜结构以及 AZO 的导电性能和抗紫外线性能的影响。结果表明: 颗粒直径随着压强增大而增大, 当压强增大到一定程度后, 颗粒直径逐渐变小; 颗粒直径随着功率增加而增大, 但继续增加, 薄膜的均匀性将变差, 表面变得粗糙, 但导电性能提高; 溅射时间的延长能改善薄膜的均匀性和致密性。在溅射压强为 0.5 Pa, 溅射功率为 120 W, 溅射时间为 60 min 时, AZO 薄膜的均匀性和致密性最好, 制备的 AZO 薄膜具有优良导电性能, 同时对紫外线的吸收能力较好。

关键词 AZO 薄膜; 磁控溅射; 抗紫外线性能; 光电性能

中图分类号: TS 101.923 **文献标志码**: A

Preparation and photoelectric properties of nano-AZO film

HOU Dayin, TANG Hui

(Provincial Key Laboratory of Textile Fabric, Anhui University of Technology and Science, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract In order to develop the nanostructure functional textile with photoelectricity, AZO thin film has been deposited on the polypropylene non-woven fabric by magnetron sputtering, and characterized by atomic force microscope (AFM). The influences of different process parameters on AZO thin film structure have been analyzed. In addition, the electrical conductivity and anti-UV of AZO thin film have been studied. The results show that the diameter of AZO particles increases with the increase of gas pressure, and then becomes smaller gradually when the pressure continues to increase to a certain extent. With the increase of sputtering power, the diameter of AZO particles increases, but the uniformity of the thin film begins to deteriorate and the surface becomes rough when the power continues to increase, while the conductivity of the film gets better and better. Prolonging the sputtering time improves the uniformity and compactness of the thin film. When the sputtering pressure, power and time are 0.5 Pa, 120 W and 60 min, respectively, the uniformity and compactness of the film is the best. Meanwhile, the film has good conductivity and absorption capacity of UV radiation.

Key words AZO film; magnetron sputtering process; anti-UV property; photoelectric properties

在纳米 ZnO 薄膜中掺入铝、镉、氟等杂质, 能有效提高薄膜的电导率, 改善其导电性能^[1]。AZO 薄膜是一种透明导电膜, 具有高的载流子浓度和较大的光学禁带宽度, 在可见光范围内, 具有较高的透射率^[2-4], 且材料来源丰富, 价格便宜, 因此, AZO 膜在电子显示、防静电及功能性纺织品等领域都有广泛的应用前景^[5]。

魏取福等^[6-8]采用磁控溅射技术在涤纶非织造

布上成功制备了纳米 ZnO 薄膜, 实现了聚合物表面的功能化整理, 制备的薄膜纯度高, 与基材的结合度高, 样品具有一定的抗紫外线性能。

本文在纳米 ZnO 中掺入质量分数为 3% 的 Al₂O₃, 采用射频法磁控溅射工艺在纺粘法丙纶非织造布上制备掺铝氧化锌(AZO)薄膜, 不仅保留了材料优良的抗紫外线性能, 还赋予其良好的光电性能。

收稿日期: 2008-10-23 修回日期: 2009-03-30

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目(070414192); 安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2009A119)

作者简介: 侯大寅(1962—), 男, 教授。主要研究方向为功能性纺织品。E-mail: houdayin0141@sina.com。

1 实验部分

1.1 材料

实验基材为丙纶纺粘法非织造布,面密度为 75 g/cm²,广州市南柒星无纺布有限公司提供。将裁好的非织造布(6.5 cm ×7.0 cm)放入酒精中反复清洗30 min,以除去其表面的有机物和杂质,然后放入烘箱,温度控制在60 左右,烘干后放入清洁袋中备用。

靶材为纯度 99.99% 的 ZnO:Al₂O₃ (质量分数为 3%)陶瓷压片(50 mm ×4 mm)。

1.2 仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射仪,沈阳聚智科技有限公司生产,配置直流和射频电源;CSPM4000 原子力显微镜(AFM),中科院本原纳米科

技有限公司生产,扫描模式为接触模式;TU-1901 双光束紫外可见分光光度计;SX1934 型数字式四探针测试仪。

1.3 方法

选用射频溅射(RE)单靶独立工作模式,打开冷却水源,装上靶材和基材,靶材与基材间距为 60 mm,真空腔抽真空至50 mPa,采用氩气保护,并通入一定氧气,打开射频电源,调起辉至预先设定的实验工艺参数开始镀膜,并开始计时。

2 结果与讨论

2.1 溅射压强对 AZO 薄膜微观结构影响

保持溅射功率为 120 W,溅射时间为60 min,在压强分别为 0.2、0.5、1.0 Pa的条件下制备纳米 AZO 薄膜,其 AFM 三维形貌如图 1 所示。

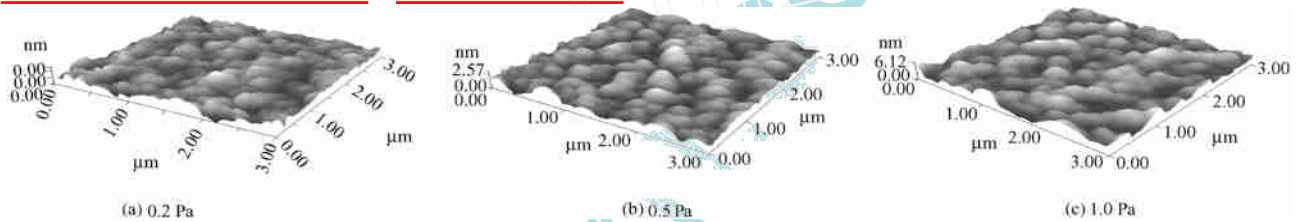


图 1 不同溅射压强下制备的纳米 AZO 薄膜 AFM 形貌图
Fig. 1 AFM images of AZO films with different sputtering coating pressure

由图 1 可以看出,AZO 薄膜表面平整,颗粒均匀地沉积在纤维表面,而且颗粒大小相对均匀。

运用后处理软件对纳米薄膜表面形貌和颗粒粒径大小进行分析发现,图 1(a) 样品颗粒直径为 43.6 nm,图 1(b) 样品颗粒直径为 68.4 nm,图 1(c) 样品颗粒直径为 62.2 nm。当工作气压由 0.2 Pa 增大到 0.5 Pa 时,AZO 纳米颗粒直径由 43.6 nm 增大到 68.4 nm,其原因是当氩气压强较小时,从靶材中溅射出的 AZO 粒子动能较大,在基材表面易沉积,此外,因为压强较小,真空腔内氩气粒子密度较小,溅射出的纳米颗粒不会因为与氩气粒子相互碰撞而减少平均自由程,因此,在纤维表面的迁移量大,也就是说颗粒堆积成核和团簇的概率大大增加,所以得到纳米颗粒直径呈增大趋势^[10]。但当压强由 0.5 Pa 继续增大到 1.0 Pa 时,颗粒直径由 68.4 nm 减小到 62.2 nm。这主要是因为随着气体压强的增大,真空腔内氩气密度继续增大到一定程度后,溅射出来的 AZO 粒子与氩气分子或者 AZO 粒子之间碰撞的概率就会大大增加,粒子的动能减小,溅射速率降低,单位时间内沉积到纤维表面的纳米颗粒减少,纳米

颗粒堆积成核的概率降低,所以得到的纳米颗粒尺寸相应减小。此外,溅射粒子在沉积到基片过程中,因其与氩原子多次碰撞而损失较多能量,而粒子沉积前的能量降低会直接影响薄膜的致密度、附着力和结晶度。

2.2 溅射功率对 AZO 薄膜微观结构影响

保持溅射时间为 60 min,压强为 0.5 Pa,在功率分别为 30、90、150 W 的条件下制备纳米 AZO 薄膜。在制备过程中,透过高真空反应室的观察窗口可以看到,淡蓝色的圈状光芒逐渐增强,这说明氩气等离子体的辉光放电随着功率的增加而逐渐增强。其 AFM 三维形貌图如图 2 所示。

由图 2 可以看出:随着功率的增加,有少许颗粒出现团聚;纳米颗粒均匀地沉积在丙纶基材上,粒子分布均匀,间隙较小,形成致密的薄膜。采用 AFM 处理软件对薄膜表面形貌和颗粒粒径进行表征分析发现,图 2(a) 样品颗粒直径为 27.2 nm,图 2(b) 样品颗粒直径为 54.8 nm,图 2(c) 样品颗粒直径为 67.5 nm。这是因为较高的溅射功率下轰击靶材的 Ar⁺ 能量增大,导致较高的溅射速率,纤维表面原子

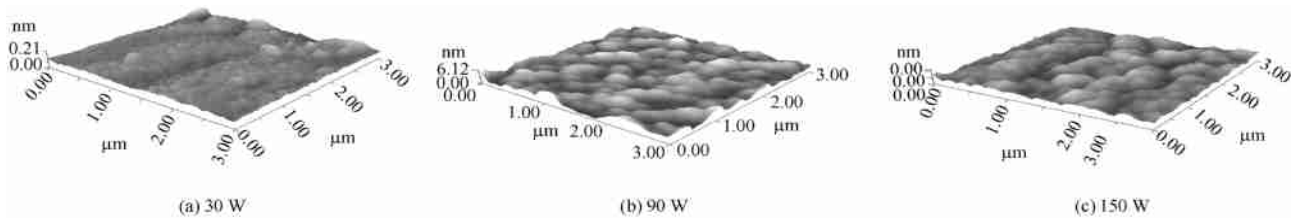


图 2 不同溅射功率下制备的纳米 AZO 薄膜 AFM 形貌图

Fig. 2 AFM images of AZO films with different sputtering coating power

迁移量加大,单位时间内溅射出的纳米颗粒更多,粒子之间直接碰撞成核和团簇的概率增大,从而导致制备的纳米颗粒尺寸较大。较高的功率虽然可以提升溅射速率,缩短镀膜时间,但相应的使原子聚集、扩散、排列形成较稳定结晶结构的时间就会不够,导致膜的均匀性、致密性变差,薄膜变得较为粗糙。

2.3 溅射时间对 AZO 薄膜微观结构影响

保持溅射功率为 120 W,压强为 0.5 Pa,在溅射时间分别为 30、120 min 的条件下制备纳米 AZO 薄膜,其 AFM 三维形貌如图 3 所示。

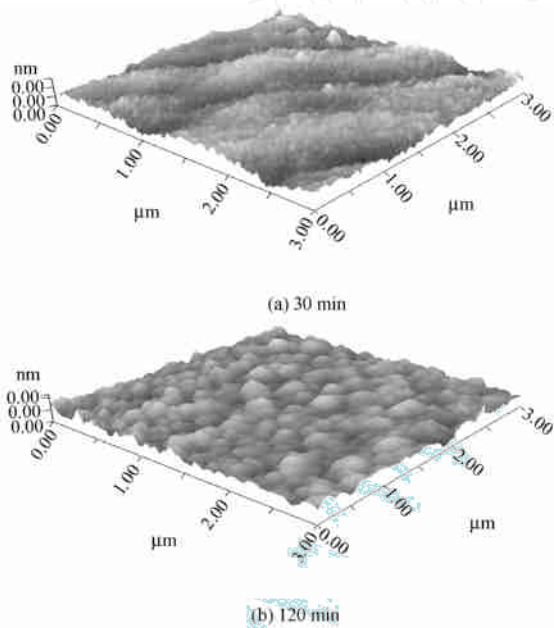


图 3 不同溅射时间下制备的纳米 AZO 薄膜 AFM 形貌图

Fig. 3 AFM images of AZO films with different sputtering coating time

从图 3 看出:当溅射时间为 30 min 时,纤维表面生长的薄膜存在明显的凹坑和沟壑,颗粒直径比较小,均匀性也不够理想,这是由于纤维表面本身也存在凹痕的原因;随着溅射时间的延长,薄膜的均匀性、连续性得到了提高,随后溅射的纳米颗粒填补了原来的沟壑,原子开始堆积,局部出现了团聚现象,表面变得相对平整,最后形成连续致密的薄膜;随着

时间的不断延长,薄膜颗粒的直径也呈上升趋势。这是因为随着溅射时间的延长,靶中溅射出的原子数目增多,沉积到纤维表面的离子和原子团簇密度流随之增加^[11],导致团簇生长速度加快,因而纤维表面的 AZO 纳米颗粒就越来越致密。

2.4 光学性能分析

选择原样和不同溅射时间下制备的样品进行透光率测试,用来比较原样及不同厚度薄膜的光学性能。溅射功率为 120 W,溅射压强为 0.5 Pa,溅射时间分别为 15、30、60、90、120 min 时制备的薄膜样品透光率曲线如图 4 所示。

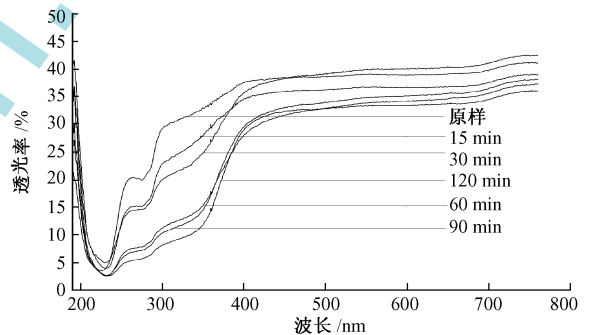


图 4 不同溅射时间下制备的纳米 AZO 薄膜透光率

Fig. 4 Transmittance of AZO film with different sputtering coating time

由图 4 可以看出经过镀膜后,样品对紫外线的吸收指数明显增加,对 240 ~ 380 nm 波段紫外线有很好的屏蔽作用,而对 400 nm 以上波段的可见光区影响不大,并且随着溅射时间的延长,样品对紫外光的吸收效果越来越好。这主要是因为随时间的延长沉积到纤维表面的 AZO 粒子不断增加,薄膜厚度也不断增加,由于掺铝后氧化锌薄膜的主体还是 ZnO,所以薄膜中 ZnO 的含量也就不断增加,当 ZnO 受到紫外线的照射时,价带上的电子可吸收紫外线而被激发到导带上,仅有比禁带宽度能量大的光被吸收,价带的电子激发至导带,结果价带缺少电子,发生空穴,同时产生空穴电子对,这样空穴和电子具有极强化学活性,因此他们具有吸收紫外线的功能^[11]。

2.5 电学性能分析

选择图 2 的 3 个样品,分别测试其方块电阻,结果见表 1。

表 1 不同溅射功率下制备的纳米 AZO 膜的导电性能

Tab.1 Conductive properties of AZO film with different sputtering power /

试验号	功率/W		
	30	90	150
1	68.5	46.4	25.5
2	75.4	39.5	19.8
3	59.6	38.9	24.4
4	62.5	33.1	24.8
5	70.6	32.1	26.1
6	76.2	39.8	24.1
7	65.6	42.3	31.5
8	69.2	30.5	25.2
9	60.3	56.2	33.9
10	71.3	32.4	24.2
平均值	67.92	39.12	25.95

从表 1 可以看出,当溅射功率由 30 W 增大到 150 W 时,AZO 薄膜的方块电阻随着溅射功率的增大而减小,导电性能提高。这主要是因为随着溅射功率的增加,溅射速率也在增加。在较低的速率时,溅射条件稳定,薄膜表面的均匀性好,颗粒大小均匀,单位时间内沉积到纤维表面的纳米颗粒较少,薄膜的厚度相对较薄,薄膜中导电子的迁移能力较弱,所以薄膜的导电率较低,方块电阻值较大。随着溅射功率继续增大,溅射速率增大,单位时间内薄膜的厚度也就增加,同时,轰击出的 AZO 粒子动能增大,制备的薄膜结构就比较紧密,薄膜中的导电子迁移能力增强,则 AZO 薄膜导电率得到提高,其方块电阻值降低。

3 结 论

1) 用射频法磁控溅射工艺在纺粘法丙纶非织造布上能够制备出掺铝氧化锌(AZO)薄膜。随着溅射压强的增大,AZO 颗粒直径逐渐增大,当压强继续增大到一定程度时,颗粒直径逐渐变小;随着溅射功率的增加,薄膜颗粒直径逐渐增大;随着溅射时间的延长,从靶材中溅射出的原子数目增多,沉积到纤维表面的离子、原子密度和膜层的厚度随之增加,纳米薄膜的致密性和均匀性也越来越好,薄膜颗粒的直径也呈上升趋势。

2) 溅射压强为 0.5 Pa, 溅射功率为 120 W, 溅射

时间为 60 min 时制备的 AZO 薄膜的均匀性、致密性最好。

3) 制备的 AZO 薄膜对 240 ~ 380 nm 波段的紫外线有很好的屏蔽作用,而对于 400 nm 波段以上的可见光影响不大。

4) 制备的 AZO 薄膜具有一定的导电性能,样品的方块电阻随着溅射功率的增大而减小。 FZXB

参考文献:

- [1] 徐俊. 磁控溅射法制备 AZO 膜的光电特性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004: 6 - 8.
XU Jun. The study on the optical and electrical properties of AZO film prepared by magnetron sputtering [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2004: 6 - 8.
- [2] HLLMER K, WENDT R. DC and RF (reactive) magnetron sputtering of ZnO: Al films form metallic and ceramic target: a comparative study [J]. Surface and Coating Technology, 1997, 93: 21 - 26.
- [3] JIN Z C, Hantoh I. Reactively sputtered ZnO: Al films for energy-efficient windows [J]. Thin Solid Film, 1998, 164: 381 - 386.
- [4] CHEN M, PEI Z L, SUN C. Formation of Al-doped ZnO films by DC magnetron reactive sputtering [J]. Materials Letters, 2001, 48: 194 - 198.
- [5] 王华. 氧化锌铝薄膜的光电特性、制备技术及应用[J]. 电子元件与材料, 2005(5): 59-61.
WANG Hua. Optical and electrical characteristics, preparation and application of Al doped zinc oxide thin films[J]. Electronic Components & Materials, 2005(5): 59-61.
- [6] WEI Q F. Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers[J]. Materials Characterization, 2004, 52: 231 - 235.
- [7] 李良飞, 侯大寅. 溅射沉积纳米 ZnO 膜的表征及其性能[J]. 东华大学学报: 自然科学版, 2007(2): 120 - 124.
LI Liangfei, HOU Dayin. Characterization and capability of nano-ZnO films deposited by sputtering [J]. Journal of Donghua University: Natural Science Edition, 2007(2): 120 - 124.
- [8] 汪莹莹, 魏取福, 李琪, 等. 涤纶非织造布表面沉积 ITO 纳米薄膜的微观结构分析[J]. 材料导报, 2007, 21(5): 72 - 74.
WANG Yingying, WEI Qufu, LI Qi, et al. The analysis of microstructures of Indium Tin Oxide thin films deposited on polyester spunbonded nonwovens [J]. Materials Review, 2007, 21(5): 72 - 74.
- [9] 徐文正, 魏取福, 邓炳耀, 等. 丙纶表面沉积纳米薄膜的原子力显微镜分析[J]. 产业用纺织品, 2007(12): 20 - 23.

- XU Wenzheng, WEI Qufu, DENG Bingyao, et al. Characterization of functional nanostructures on polypropylene fibers by atomic force microscope [J]. Technical Textiles, 2007(12): 20 - 23.
- [10] 侯大寅, 李良飞, 魏取福. PET 基纳米 ZnO 溅射成膜及其紫外线通透性能 [J]. 纺织学报, 2007, 28(2): 48 - 51.
- HOU Dayin, LI Liangfei, WEI Qufu. Sputter coated nano-ZnO film on PET substrate and its ultraviolet radiation transmittance [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(2): 48 - 51.
- [11] 邓炳耀, 晏雄, 魏取福, 等. 非织造布表面沉积 ZnO 薄膜的 AFM 和透光性分析 [J]. 纺织学报, 2007, 28(2): 56 - 59.
- DENG Bingyao, YAN Xiong, WEI Qufu, et al. AFM and transmittance analysis of non wovens deposited with ZnO film [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28(2): 56 - 59.

欢迎订阅 2010 年《国际纺织导报》

《国际纺织导报》(Melliand 中国)(月刊), 大 16 开, 全铜版纸印刷, 定价 8 元, 全年 96 元, 中国标准连续出版物号: CN31-1743/TS, 邮发代号: 4-245。

《国际纺织导报》由东华大学主办, 德国著名的专业出版机构协办, 已入编中国学术期刊(光盘版)、万方数据——数字化期刊群、中文科技期刊数据库(全文版)。

《国际纺织导报》与世界纺织界知名刊物《Melliand》和《Chemical Fiber》同步报导国际上纺织及化纤领域内的各类研究成果和工艺发展趋势, 介绍国际间重要的学术会议及专业领域内的技术经济信息, 并同时容纳我国纺织和化纤领域科研及生产方面的成果和信息报道。

《国际纺织导报》将利用丰富的信息源架起欧洲与中国的化纤和纺织业之间的桥梁, 推进我国纺织业的不断发展。欢迎订阅, 订单函索即寄。

出版单位: 东华大学情报研究所

地 址: 上海延安西路 1882 号教学大楼 15 层 (200051)

电 话: 021 - 62752920, 62373227

传 真: 021 - 62754501

E-mail: mc@dhu.edu.cn