

纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜的制备、结构及性能研究

邓炳耀* 刘江峰 高卫东

(江南大学生态纺织教育部重点实验室 无锡 214122)

Deposition and Properties of ZnO/Ag/ZnO Multi-Layers on Polyethylene Terephthalate Fiber Substrate

Deng Bingyao*, Liu Jiangfeng, Cao Weidong

(The Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract The nano-structured ZnO/Ag/ZnO multi-layers were deposited by magnetron sputtering of Ag and ZnO targets, sequentially, on polyethylene terephthalate (PET) fiber substrates. The fairly uniform, smooth and compact multi-layers obtained show strong absorption of ultraviolet light. Its microstructures and physical properties were characterized with X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM) scanning electron microscopy (SEM) and ultraviolet visible light spectroscopy (UV-Vis). The results show that variations in the thickness of the Ag layers significantly control the electro-optical properties of the multi-layers. Under judicious choice of growth conditions, the ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) polycrystalline multi-layers have a sheet resistance of 4.4 Ω , an averaged transmittance of approximately 30% in the visible light range.

Key words Magnetron sputtering, AFM, PET fiber, ZnO/Ag/ZnO multilayer films, Optical properties, Electrical properties

摘要 利用射频磁控溅射法,室温下通过交替溅射 ZnO 和 Ag,在 PET 纤维基材上制备 ZnO/Ag/ZnO 纳米结构多层膜。运用扫描电镜和原子力显微镜对薄膜表面形貌进行分析,用分光光度计测试其透光性能,用四探针电阻测试仪测试其方块电阻。结果表明:纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜致密、均匀,对紫外光表现为较强的吸收能力;Ag 膜厚度的改变可以调控多层膜的光电性能;ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) 多层膜呈现多晶结构,方块电阻为 4.4 Ω ;透光率接近 30%。

关键词 磁控溅射 原子力显微镜 PET 纤维 ZnO/Ag/ZnO 多层膜 光学性能 电学性能

中图分类号:TS174.8

文献标识码:A

文章编号:1672-7126(2008)03-244-04

氧化锌(ZnO)薄膜是一种宽禁带($E_g = 3.3$ eV)的 n 型半导体材料,具有价格低、无毒性等优点。课题组已运用磁控溅射方法,成功地在非织造基材上生长了 ZnO 纳米结构薄膜^[1-2],生长了 ZnO 纳米结构薄膜的非织造材料,对紫外光表现为较强的吸收能力和对可见光表现为较高的透光性,并保留了非织造材料独特的网络结构、均匀的孔隙、可挠、透气等优异性能;但其导电性并不理想。为了改善 ZnO、ITO 透明导电薄膜的导电性能,可采用生长多层薄

膜的方法来实现^[3-4]。M. Bender^[5]、K. H. Choi^[6]等研究了在玻璃衬底上沉积的 ITO/Ag/ITO 透明多层膜的光电性能,D. R. Sahu^[7-8]研究了在玻璃衬底上沉积 ZnO/Ag/ZnO 的透明多层膜的光电性能。而在柔性的纤维衬底(非织造材料)上沉积 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,国内外还未见报道。

本文采用射频磁控溅射方法,在室温下制备纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜,以多层膜总厚度不大于 100 nm 为研究目标,并对多层膜的表面形貌、光学

收稿日期:2007-08-06

基金项目:生态纺织教育部重点实验室开放基金(No. KLEI0608)

*联系人:Tel:(0510)85912007,E-mail:bydeng168@163.com

性能、电学性能进行了研究。

表 1 多层膜样品

Tab. 1 List of the multilayers

样品序号	薄膜类型	薄膜厚度/ nm
1	ZnO	80
2	ZnO/ Ag/ ZnO	40/ 5/ 40
3	ZnO/ Ag/ ZnO	40/ 10/ 40
4	ZnO/ Ag/ ZnO	40/ 15/ 40
5	ZnO/ Ag/ ZnO	40/ 20/ 40
6	ZnO/ Ag/ ZnO	40/ 25/ 40

1 实验部分

1.1 试验材料

基材:采用 PET 非织造布 (100 g/cm^2) 作为纤维基材,实验前先将基材经过丙酮溶液浸泡,用 KQ-50B 型超声波清洗器清洗,并用蒸馏水反复清洗以除去 PET 非织造布表面灰尘和油渍等各种污染物,然后放入烘箱进行烘烤,烘箱温度控制在 60°C 左右,烘干(约烘 5 min)后放入干燥皿中待用。

靶材:采用 ZnO 靶(纯度 99.999%)、Ag 靶(纯度 99.999%)作为靶材。

1.2 试验仪器

KQ-50B 型超声波清洗器(上海科导仪器有限公司);JZCK-420B 磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),射频源频率 13.56 MHz,最大功率 300 W;FIM2V 膜厚监控仪(上海泰尧真空科技有限公司);JSM-5610LV 扫描电镜(日本 JEOL 电子株式会社);CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司);D/Max-2550 PC X 射线衍射仪(XRD)(日本 RIGAKU);LAMBDA 35 型分光光度计(美国 PerkinElmer);SX1934 型数字式四探针测量仪(苏州百神科技有限公司)。

1.3 试验方法

采用射频磁控溅射,室温下通过交替溅射 ZnO 和 Ag,在 PET 纤维基材上制备 ZnO/Ag/ZnO 多层膜。实验时为了控制沉积温度,防止因高温而引起 PET 纤维的变形,保证纤维表面纳米结构薄膜的质量,采用水循环冷却装置来控制;为避免杂质颗粒落到基材上,采用由下向上的溅射方式,即基材在上、靶材在下的结构;为使溅射出的纳米粒子能均匀分布在基材上,样品架以 90 r/min 的转速旋转;为保证纳米薄膜的纯度,用机械泵和分子泵组成的二级抽气系统,先将反应室抽至本底真空 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,然后通入高纯 Ar(99.99%)作为溅射气体,气体流量 20 mL/min 。经过前期准备试验,样品制备时靶材与基材间距设定为 60 mm,溅射功率为 150 W,溅射压强为 0.5 Pa,在纯氩气环境中进行。多层膜总厚度不大于 100 nm,由 FIM2V 膜厚监控仪在线测量。所制备的样品见表 1 所示。测量方块电阻时,为消除因基材表面不平整所带来的误差,在 10 个不同位置进行测量,并取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面形貌表征

2.1.1 SEM 分析

选择典型的样品进行 SEM 分析,图 1 为在保持溅射功率为 150 W,工作压强为 0.5 Pa 的条件下生长的 ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) (5# 样品)。

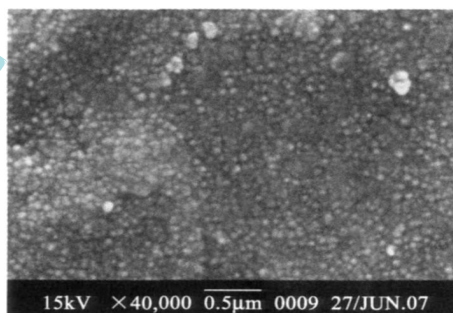


图 1 ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) SEM 形貌图

Fig. 1 The morphology of ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) film by SEM

由图 1 可以看出,纤维表面生长的 ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) 纳米结构多层薄膜呈现出比较清晰的纳米颗粒,颗粒均匀、致密。但更多的信息,由 SEM 无法获得,采用原子力显微镜(AFM)可以进行进一步的分析。

2.1.2 AFM 分析

图 2 为 5# 样品的原子力显微镜分析。

由图 2 可以进一步地知道,纤维表面生长的 ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) 纳米结构多层薄膜由均匀致密的纳米颗粒组成。图 2(a)可以看出,纤维表面生长多层薄膜致密、连续性好,纳米颗粒匀整。由 CSPM4000 原子力显微镜自带分析软件

得到复合纳米颗粒的平均直径为约 40 nm。图 2(b) 三维立体图可以看出,纤维表面生长的多层薄膜呈连续的岛状多晶态结构。必须指出的是 ZnO/Ag/ZnO(40/20/40) 样品的制备过程为:在保持溅射功率为 150 W,工作压强为 0.5 Pa 的条件下,先在纤维表面生长 40 nm 厚的 ZnO 薄膜后,接着在 ZnO 薄膜表面生长 20 nm 厚的 Ag 膜后,再在 Ag 膜上生长 40 nm 厚的 ZnO 薄膜。因此图 2 所示的复合纳米颗粒本质上属于 ZnO 纳米颗粒。

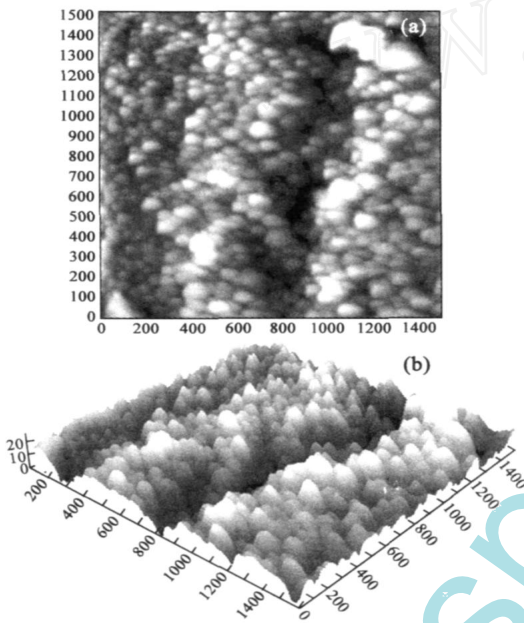


图 2 ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) AFM 形貌图:
(a) 二维图, (b) 三维图

Fig. 2 AFM morphology of ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm): (a) two-dimension image, (b) three-dimension image

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

图 3 为 5[#] 样品的 X 射线衍射(XRD)谱图。图 3 表明在涤纶(PET)纤维基材表面生长了 ZnO/Ag/ZnO 纳米结构。除了 PET 纤维典型特征外(图中 0°~30° 之间的 3 个特征峰),ZnO 纳米结构的生长在 34.5 附近波峰达到最高点,主要表现为显著的(002)取向,且(002)取向衍射峰比较尖锐,说明结晶性良好;同时,在 36.5 附近也出现了较弱的(101)取向生长;可见 ZnO 的生长出现了多晶态结构,这一特征与文献[10]具有(002)方向的单一择优取向不完全同,出现这一特征的原因在于纤维与玻璃的衬底不同,玻璃的衬底表面非常平整,而纤维呈圆形曲

面,因而 ZnO 纳米结构的生长出现了较弱的(101)取向。同样,Ag 纳米结构的生长在 38° 附近表现为典型的(111)取向,衍射峰尖锐,结晶性良好;44.5° 附近表现为较弱的(200)取向生长;这与 ZnO 的生长一样,也出现了多晶态结构,出现这一特征是否与 ZnO 多晶态结构有关需要进行研究。由此可见 PET 纤维表面生长的 ZnO/Ag/ZnO 纳米结构薄膜呈现了复合的多晶态结构。当然多层膜的晶态结构本身就比较复杂^[4-5,7],因此上述结论还需要作进一步研究证实。

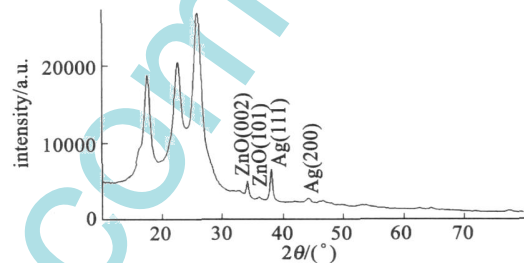


图 3 ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) 薄膜的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of the ZnO(40 nm)/Ag(20 nm)/ZnO(40 nm) thin films

2.3 光学性能测试与分析

由图 4 表明,PET 纤维材料原样与镀 80 nm 厚的 ZnO 薄膜样品的变化规律基本相似,所不同的是:在 300 nm~400 nm 波长范围内,纤维基 ZnO 膜材料对紫外光表现出较强的吸收能力,这主要由于纳米 ZnO 的电子结构是有充满电子的价带和没有电子的空轨道形成的导带构成,存在禁带间隙,而这种屏蔽紫外线的功能可能与 ZnO 结构中的禁带间隙密切相关^[1,11-12],当纳米 ZnO 受光照射时,能量与禁带间隙相同或比禁带间隙能量稍大的光被吸收,价带的电子激发至导带,因而对紫外线产生了吸收。在 400 nm~600 nm 可见光波长范围内,纤维基 ZnO 纳米结构材料的透光率接近 50%,比纤维材料原样约低 20%;显示出 ZnO 纳米结构薄膜的透明特征。图 4 还表明纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜材料与纤维基 ZnO 膜材料对紫外光吸收能力相当;但在可见光范围内,随着银膜厚度增加透光率逐渐下降,并且透光率表现为先逐渐降低后又逐渐增加的特点(在 450 nm 波长附近达到最小),与文献[8-9]不完全相同,这是否与银膜对光的反射或散射有关,还是因为银膜的生长不够均匀所致或是透光率实验误差

所为,需要进一步实验。

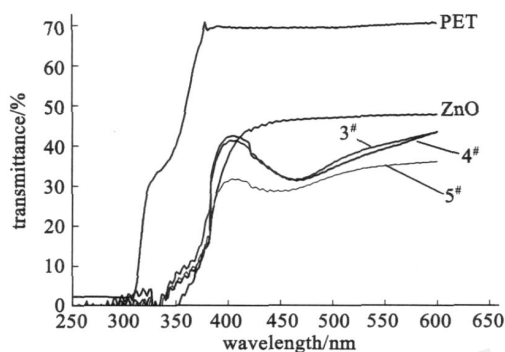


图 4 ZnO/Ag/ZnO 薄膜的透光率

Fig. 4 Optical transmittance of the ZnO/Ag/ZnO thin films

2.4 电学性能测试与分析

由图 5 可以看出,随着 Ag 膜厚度由 5 nm 增加到 15 nm,多层膜的方阻从 62 Ω 直线下降到 5.1 Ω ,导电性显著提高;当 Ag 膜的厚度由 15 nm 增加到 25 nm 时,方阻的变化趋于平缓,其中,20 nm 时的方阻为 4.4 Ω 。可见多层膜厚度达 100 nm 后,再继续增加 Ag 膜厚度,以求进一步提高导电性显得没有必要。这是由于 Ag 纳米结构在成膜过程中,由初期阶段(5 nm 以下),薄膜首先形成独立的岛状结构,此时薄膜几乎不导电;随着溅射时间的增长和 Ag 膜厚度的增加,薄膜的均匀性、致密性和连续性大大提高,渐渐呈现多晶结构,导电性逐步得以提高。这与 AFM 和 XRD 分析是一致的。

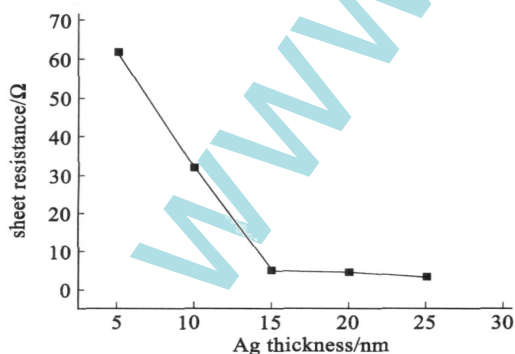


图 5 方阻与银膜厚度关系

Fig. 5 The relationship between sheet resistance and the silver films thickness

3 结论

采用低温射频磁控溅射法,在 PET 纤维基材上

制备了 ZnO/Ag/ZnO 多层膜。ZnO/Ag/ZnO 多层膜呈多晶结构,对紫外光表现出较强的吸收能力,在可见光范围具有较高的光学透过率和较低的方阻。并且在 ZnO 薄膜厚度一定的条件下,夹层 Ag 膜厚度的改变可以调节多层膜的光电性能。这在实际应用中,可根据实际应用领域的需要,调控多层膜的光电性能。随着研究的深入和 ZnO/Ag/ZnO 多层膜结构的完善,ZnO/Ag/ZnO 多层膜必将带来很好的发展和应用前景。

参 考 文 献

- [1] Deng B Y, Yan X, Wei Q F, et al. AFM characterization of nonwoven material functionalized by ZnO sputter coating. *Materials Characterization*, 2007, 58: 854 - 858
- [2] 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. *纺织学报*, 2007, 28(2): 56 - 59
- [3] 李镇涛,王振家,赵大庆. ZAO/metal/ZAO 透明导电薄膜的特性研究. *太阳能学报*, 2004, 25(6): 811 - 815
- [4] 李俊,闫金良,杨春秀,等. ZnO/Ag/ZnO 多层膜的制备和性质研究. *电子元件与材料*, 2007, 26(3): 52 - 54
- [5] Bender M, Seelig W, Daube C, et al. Dependence of film composition and thicknesses on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers. *Thin Solid Films*, 1998, 326: 67 - 71
- [6] Choi K H, Kim J Y, Lee Y S, et al. ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. *Thin Solid Films*, 1999, 341: 152 - 155
- [7] Sahu D R, Huang J L. Design of ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 130: 295 - 299
- [8] Sahu D R, Lin S Y, Huang J L. ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode. *Applied Surface Science*, 2006, 252: 7509 - 7514
- [9] Sahu D R, Huang J L. High quality transparent conductive ZnO/Ag/ZnO multilayer films deposited at room temperature. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 876 - 879
- [10] Banerjee A N, Ghosh C K, Chattopadhyay K K, et al. Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique. *Thin Solid Films*, 2006, 496: 112 - 116
- [11] 孙汪典,王英连. ZnO 薄膜的掺 Ag 改性及其光催化降解苯酚性能研究. *真空科学与技术学报*, 2007, 27(4): 309 - 311
- [12] 孙汪典,任思雨,刘彭义. 射频磁控溅射 ZnO 多晶薄膜的制备及其荧光光谱. *真空科学与技术学报*, 2006, 26(2): 127 - 129