

文章编号: 0253-9721(2007)02-0056-04

非织造布表面沉积 ZnO 薄膜的 AFM 和透光性分析

邓炳耀^{1,2}, 晏雄¹, 魏取福², 徐文正²

(1. 东华大学, 上海 201620; 2. 江南大学 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要 运用射频磁控溅射在非织造布基材上生长 ZnO 纳米结构薄膜。用原子力显微镜 (AFM) 分析了射频磁控溅射工艺参数 (功率、压力、时间) 对 ZnO 透明薄膜微结构的影响, 并用分光光度计分析了样品的透光率。结果表明: 随着沉积时间的延长, 非织造布表面 ZnO 纳米结构薄膜的致密性、均匀性越来越好; 较高的溅射功率加速了晶粒生长, 但不易太大; 过大的工作气压使 ZnO 颗粒形状逐渐变差; 经 ZnO 镀层处理的非织造布对紫外光的吸收能力随着镀膜厚度的增加逐渐增强。

关键词 射频磁控溅射; 非织造布; ZnO 薄膜; 工艺参数; 透光率

中图分类号: TS174.8

文献标识码: A

AFM and transmittance analysis of non wovens deposited with ZnO film

DENG Bingyao^{1,2}, YAN Xiong¹, WEI Qufu², XU Wenzheng²

(1. Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education, Southern Yangtze University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract A magnetron sputter coating was used in this study to deposit zinc oxide (ZnO) nanostructure film onto the nonwoven substrate. Atomic force microscopy (AFM) was employed to analyze the effect of RF magnetron sputtering parameters (power, pressure, time) on the microstructure of transparent ZnO film built on the nonwoven substrate. The transmittance of samples was examined by an UV/VIS spectrophotometer. The results demonstrated that increasing the coating time increases the evenness and compactness of the film. Higher power used accelerates the growth of the film, however, too high a power is not recommended. Excessive working pressure results in the deformation of the grown ZnO grains on the fiber surface. The nonwoven substrate exhibits much better UV absorption as the coat thickness increases.

Key words RF magnetron sputtering; nonwoven; ZnO film; technical parameters; transmittance

氧化锌 (ZnO) 纳米结构薄膜是一种六角纤锌矿结构的直接带宽禁带半导体, 室温下禁带宽度为 3.37 eV, 是近年来受到广泛关注的一种潜在的用途广泛的新一代短波长光电功能材料^[1-2]。到目前为止, 已用多种方法成功地制备出了质量较好的多晶 ZnO 薄膜, 而磁控溅射生长 ZnO 薄膜是一种成膜速率较快, 制备工艺简单, 成本低, 能够大面积制备, 可在低温结晶的方法。以往对于磁控溅射制备 ZnO 薄膜的研究主要是在有机材料和玻璃等材料上沉积 ZnO 薄膜^[3]。本文运用磁控溅射方法, 在非织造布

基材上生长 ZnO 薄膜, 使非织造布除了具有一般纺织材料的特征之外, 还具有更为独特的网络结构、丰富的表面积和均匀的孔隙等优异性能; 运用磁控溅射在其表面沉积 ZnO 纳米结构薄膜, 赋予非织造布材料特殊的紫外光吸收功能, 且还具有柔软性、耐弯曲、可折叠、质量轻等特点, 可用于研究开发紫外光吸收材料、纤维传感器等新型光电功能纺织材料^[4-5]。

原子力显微镜 (AFM) 由于具有空间分辨能力高, 样品表面不需要特殊处理等优点, 因此是分析材

收稿日期: 2006-04-20 修回日期: 2006-06-03

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目 (106089)

作者简介: 邓炳耀 (1963—), 男, 副教授, 博士生。主要从事功能性纺织材料的研发。晏雄, 通讯作者, E-mail: yaxi@dhu.edu.cn。

料表面微观结构重要手段之一。本文应用 AFM 研究了射频磁控技术工艺参数对非织造布基材表面生长 ZnO 薄膜微结构的影响,并用分光光度计分析了样品的透光率。

1 实验

1.1 材料

基材为涤纶粘非织造布,规格 60 g/m²。将非织造布放在丙酮溶液中净洗 30 min,以除去织物表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后放入 40~45 的烘箱中烘干,裁成 2.3 cm × 7.3 cm 试样待用。

靶材为纯度 99.99% 的 ZnO 靶(50 mm × 4 mm)。

1.2 仪器

JZCK-420B 高真空多功能磁控溅射设备(沈阳聚智科技有限公司),射频源频率 13.56 MHz,最大功率 300 W;FTM-V 膜厚监控仪(上海泰尧真空科技有限公司);CSPM4000 原子力显微镜(广州本原科技有限公司),仪器水平分辨率 0.1 nm,垂直分辨率 0.01 nm;LAMBDA 900 型分光光度计(美国铂金埃尔默公司)。

1.3 方法

采用低温射频磁控溅射技术。为控制沉积时基材的温度,避免高温引起基材的变形和纳米 ZnO 颗粒的扩散运动,采用水循环冷却装置冷却基材;为避

免杂质颗粒落到基材表面,采用由下向上的溅射方式,即基材在上、靶材在下的结构;为保证纳米 ZnO 薄膜的纯度,先将反应室抽至本底真空 5×10^{-4} Pa,然后冲入高纯 Ar 气(99.99%)作为溅射气体,气体流量为 20 mL/min;为使溅射出的 ZnO 粒子能均匀分布在基材上,样品架以 100 r/min 的转速旋转;靶与基材间距为 60 mm;溅射厚度由膜厚仪监测控制。

2 结果与讨论

2.1 沉积时间对 ZnO 薄膜微观结构的影响

在保持溅射功率 200 W、工作气压 0.8 Pa 的情况下,溅射时间分别为 15、30、60 min 时制备 ZnO 薄膜,其表面形貌图如图 1 所示,扫描范围为 3 000 nm × 3 000 nm。可以看出,非织造布纤维表面覆盖有均匀的 ZnO 颗粒,晶粒的大小、分布有较好的均匀性,由 CSPM4000 原子力显微镜表面纳米粗糙度的分析软件计算可得图 1(a)、(b)和(c)中颗粒的平均直径分别为 33.8、41.3、48.6 nm,显然颗粒的大小随着溅射时间增加而增大。这主要是由于磁控溅射具有良好的成膜均匀性,随着溅射时间的延长,从靶中溅射出的原子数目增多,沉积到织物表面的离子和原子/团簇密度流随之增加,导致团簇生长速度加快,因而非织造布表面的 ZnO 纳米颗粒越来越致密。

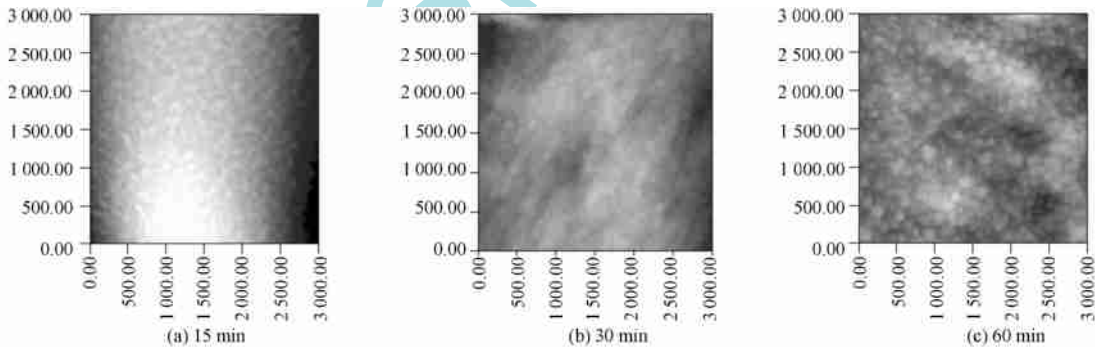


图 1 不同溅射时间的 ZnO 薄膜 AFM 图像

Fig. 1 AFM images of ZnO films with different sputter coating time

2.2 溅射功率对 ZnO 薄膜微观结构的影响

工作气压为 0.8 Pa,溅射功率分别为 200、250、300 W 时,制备厚度为 100 nm 的 ZnO 薄膜,其表面形貌图见图 2,扫描范围 3 000 nm × 3 000 nm。可以看出,颗粒的分布较均匀,且随着溅射功率的增加,颗粒的平均直径由 46.8 nm 增大到 52.3 nm。这主要是由于溅射功率的增加导致较高的溅射速率,使 Zn 原

子的表面迁移量加大,或由于单位时间内溅射出更多的粒子数目,粒子间直接碰撞成核和团簇化的几率增大,最终导致晶粒尺度较大^[2-3];而图 2(c)显示过大的溅射功率导致 ZnO 颗粒变形,这说明虽然溅射功率的增加有助于晶粒生长,但不易太大。由图 2(a)还可看出存在一些局部过度团聚现象,这可能是因为基材存在杂质,但具体原因有待进一步研究。

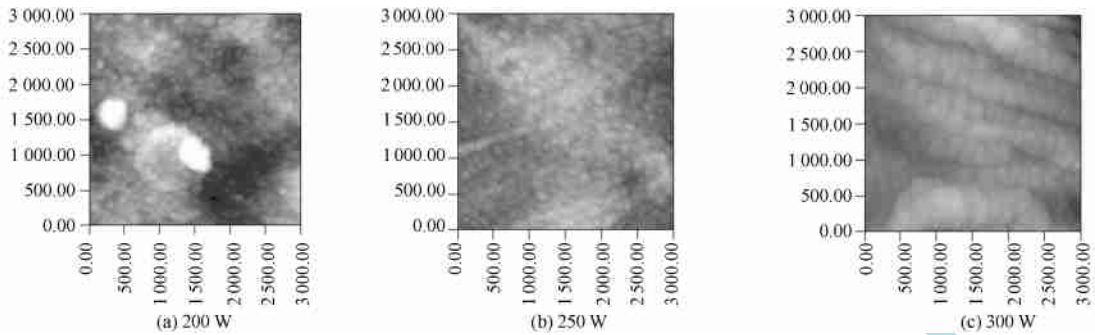


图 2 不同溅射功率下的 ZnO 薄膜 AFM 图像

Fig. 2 AFM images of ZnO films with different sputter coating power

2.3 气体压力对 ZnO 薄膜微观结构的影响

保持溅射功率 200 W、溅射时间 60 min 不变,工作气压分别为 0.5、0.8、3.0 Pa 时制备 ZnO 薄膜,样品表面的 AFM 图像如图 3 所示。扫描范围 1 000 nm × 1 000 nm。可以看出,在其它制备参数不变的条件下,较小的工作气压(0.5、0.8 Pa),在非织造布的

纤维表面覆盖的 ZnO 颗粒有较好的均匀性,但当工作气体压力增加到 3.0 Pa 时,颗粒形状逐渐变差,晶粒逐渐消失,其结晶性也可能变差。这主要是随着气体压力的增加,放电空间带电粒子的自由程减短,溅射出的粒子的动能减小,导致原子/团簇表面迁移率降低,抑制了 ZnO 晶粒的生长。

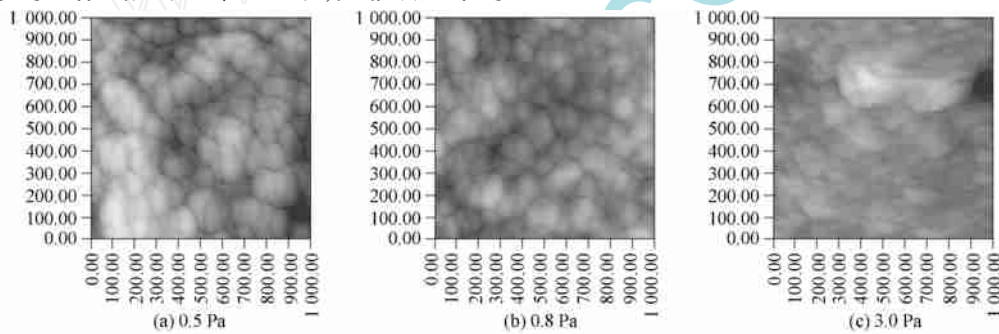


图 3 不同溅射压力下的 ZnO 薄膜 AFM 图像

Fig. 3 AFM images of ZnO films with different sputter coating pressure

2.4 透光率

图 4 为非织造布原样及镀膜厚度分别为 50、100、200 nm 的非织造布透光率曲线。分别用曲线 1、2、3、4 表示。可以看出,曲线 1~4 表现出类似的变化规律,曲线 3 和曲线 4 接近重合,这说明纳米 ZnO 薄膜具有透明的特征,且当非织造布表面沉积的 ZnO 薄膜达到一定厚度(如 100 nm)时,即使再增加沉积厚度,其透光率也得不到更多改善。图 4 还可看出,在 300~400 nm 波长范围内经 ZnO 镀层处理的非织造布对紫外光吸收能力明显优于非织造布原样,镀膜厚度为 100、200 nm 的非织造布对紫外光吸收能力又明显优于镀膜厚度为 50 nm 的非织造布,这说明随着镀膜厚度的增加,吸收能力逐渐增强,这主要是由于纳米 ZnO 电子结构是由充满电子的价电子带和没有电子的空轨道形成的传导带构成,存在禁止带间隙,而这种屏蔽紫外线的功能可能与

ZnO 结构中的禁止带间隙密切相关^[2],当纳米 ZnO 受光照射时,能量与禁止带间隙相同或比禁止带间隙能量稍大的光被吸收,价电子带的电子激发至传导带,因而对紫外线产生了吸收^[5]。在 400~600 nm 可见光波长范围内,经处理的非织造布表现为较强的透光率,达 60% 以上,与未处理的非织造布相似,更显示了纳米 ZnO 薄膜的透明特征。

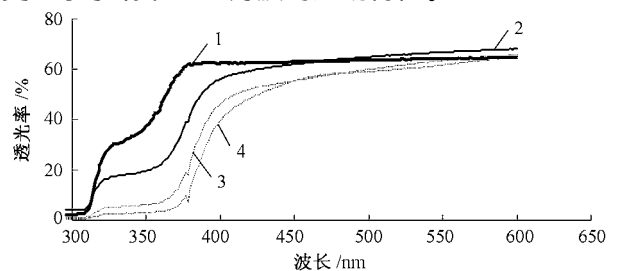


图 4 透光率与镀膜厚度的关系

Fig. 4 Relation between transmittance and sputter coating thickness

3 结 论

1) 随着沉积时间的延长,非织造布表面 ZnO 纳米结构薄膜的致密性、均匀性越来越好,并呈连续覆盖纤维表面的状态;溅射功率或溅射速率的大小影响 ZnO 晶粒的生长,较高的溅射速率加速了晶粒生长,但不易太大;气体压力主要影响晶粒形状和结晶态,过大的压力使 ZnO 颗粒形状逐渐变差,晶粒逐渐消失。

2) 经 ZnO 镀层处理的非织造布对紫外光表现为较强的吸收能力,随着镀膜厚度的增加,这种吸收能力逐渐增强;对可见光有较高的透光性,与未处理的非织造布相似。

FZXB

参考文献:

- [1] 倪星元,吴永刚,吴广明,等. RF 反应溅射条件对 ZnO 透明导电薄膜的影响[J]. 材料科学与工程,1998,16(2):43 - 45.
- [2] Sayago I, Aleixandre M, Martinez A, et al. Structural studies of zinc oxide films grown by RF magnetron sputtering[J]. Synthetic Metals, 2005,148: 37 - 41.
- [3] 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[J]. Thin Solid Films, 2006,496: 112 - 116.
- [4] 刘越,马晓光,崔河. 防电磁辐射功能纺织品的开发[J]. 印染,2001(8):50 - 52.
- [5] 刘顺华,郭辉进. 电磁屏蔽与吸波材料[J]. 功能材料与器件学报,2002,8(3):213 - 217.

第五届国际纺织生物技术学术会议

国际纺织生物技术学术会议(International Conference on Textile Biotechnology)是一个国际性系列学术会议,是纺织生物技术这一交叉学科领域内规模最大、最具影响的国际会议,主要以促进现代生物技术在纤维与纺织工业应用为目标,为加强该领域的国际合作与交流,推动国际纺织生物技术的发展发挥着重要作用。2000年曾在葡萄牙举行首届会议,之后分别在美国、奥地利和韩国举行了第二、三、四届会议。第五届会议由江南大学、东华大学、天津工业大学、苏州大学、浙江理工大学、山东大学以及中国纺织工程学会、中国生物工程学会联合主办,会议将于2007年10月21-24日在江苏无锡召开。

会议共设六个主要议题,分别为酶学、合成纤维生物技术、纤维素纤维生物技术、蛋白质纤维生物技术、纺织废水及废弃物生物处理以及前景与展望。会议将邀请本领域国际知名学者出席会议,并就纺织生物技术的发展及前沿问题作特邀报告,现面向国内外进行论文征集,并由专家审阅后推荐在 Enzyme and Microbial Technology、Biotechnology Journal 等国际知名刊物上发表。具体论文稿件要求、提交方式、截止时间以及其他会议详细信息请参见会议网站:<http://intb07.sytu.edu.cn/>。