

氩气流量对丙纶基氧化锌/铜复合膜结构及抗紫外线性质的影响

吴家斌, 侯大寅, 徐文正

(安徽工程大学 纺织服装学院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: 在室温条件下先用直流溅射的方式在丙纶非织造布表面沉积铜膜,再用射频磁控溅射法在铜膜表面沉积氧化锌薄膜形成层状膜,借助 X 射线能谱仪(EDX)、扫描电子显微镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)观察薄膜结构,通过改变氩气流量研究其对织物紫外线透过率的影响.实验结果表明,随着氩气流量的增加,纳米薄膜颗粒先增大后缩小,紫外线透过率也先升高后降低,在氩气流量为 40 mL/min 时,紫外线透过率最低.

关键词: 氧化锌; 铜; 氩气流量; 抗紫外线性

中图分类号: TS174

文献标志码: A

文章编号: 1674-330X(2014)02-0011-04

氧化锌(ZnO)是一种具有光电特性的半导体材料,它的结构主要有立方 NaCl 型(Rocksalt)、立方闪锌矿型(Zinc-blende)和六方纤锌矿型(Wurtzite)3种晶体结构.在自然条件下,ZnO的晶体结构为六方纤锌矿型^[1],室温下的禁带宽度为 3.37 eV,晶格常数为 0.325 nm.纳米氧化锌粒径小于 100 nm,远小于紫外线的波长,因而吸收紫外线的能力强^[2].磁控溅射法利用强大的磁场能量轰击靶材表面,使靶材粒子溅射出来沉积在基材表面形成纳米薄膜,此法制备的纳米薄膜均匀、稳定,对基材本身性能没有破坏^[3-4].目前,磁控溅射采用的基材主要是金属、玻璃、陶瓷和云母片等,在纺织材料这种软性物体上用得比较少.本研究在室温条件下先采用直流溅射在 PP 表面沉积铜薄膜,再在铜薄膜表面射频溅射氧化锌薄膜,形成氧化锌/铜层状膜.用 AFM 和 SEM 观察不同氩气流量下薄膜表面形貌的变化,用防紫外线透过仪测试其防紫外线透过性能.

1 实验部分

1.1 材料

基材: 采用 PP 非织造布(10 g/cm²,采用熔喷纺粘法)为基材,基材尺寸为 40 mm × 40 mm.将非织造丙纶布放入以 1:1 混合的无水乙醇与蒸馏水溶液中,并在超声波清洗机中洗涤 30 min,除去非织造布表面的有机溶剂、灰尘等杂质,然后再用蒸馏水反复清洗干净.最后,放入烘箱中进行干燥,烘箱温度为 35 °C,干燥 15 min 后放入干燥皿中待用.

靶材: 99.99% Cu 靶,直径为 60 mm; 99.99% ZnO 靶,直径为 60 mm.

1.2 仪器

JGP450 超真空多靶磁控溅射设备,中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司; JP-007 超声波清洗机,超声频率为 40 kHz,深圳市洁盟清洗设备有限公司; DHG-9053 型电热恒温鼓风干燥箱,上海三发科学仪器有限公司; 日本日立 S-4800 型冷场发射扫描电子显微镜(SEM); CSPM4000 原子力显微镜,扫描模式为轻敲模式,广州本原科技有限公司; 德国布鲁克 D8 系列 X 射线(粉末)衍射仪; HB902 防紫外线透过测试仪,杭州赞成机电科技研发中心.

收稿日期: 2014-01-03

作者简介: 吴家斌(1989-),男,安徽芜湖人,硕士研究生,研究方向为功能性纺织品的开发与研究.

通讯作者: 侯大寅(1962-),男,安徽庐江人,教授,研究方向为功能性纺织品的开发与研究.

1.3 方法

PP 的玻璃化温度只有 35 °C, 为控制沉积时基材的温度、避免温度过高引起基材的变形, 所以采用水循环冷却装置冷却基材. 为了避免杂质颗粒落到基材表面造成污染, 故采用由向下向上的溅射方式, 即基材位于上方、靶材处于下方的结构. 为了避免空气的影响、保证纳米薄膜的纯度, 先将真空室抽至本底真空 6×10^{-4} Pa, 然后充入高纯氩气(99.999%) 作为溅射气体, 氩气气体流量分别为 20 mL/min, 40 mL/min 和 60 mL/min, 靶材与基材间距为 60 mm, 具体的工艺参数见表 1.

表 1 多层膜样品溅射工艺参数

Tab.1 Deposition parameters of layed films

样品编号	薄膜类型	压强/Pa	功率/W	时间/min	氩气流量/(mL/min ⁻¹)
1	Cu	1	20	5	40
2	Cu	1	20	15	40
3	ZnO	1	75	30	40
4	ZnO/Cu	1/1	75/20	30/15	20/40
5	ZnO/Cu	1/1	75/20	30/15	40/40
6	ZnO/Cu	1/1	75/20	30/15	60/40

2 结果与讨论

2.1 EDX 表征分析

利用 X 射线能谱仪(EDX) 对制备前后的 PP 非织造布表面的元素成分进行分析, 结果见图 1. 图 1 显示, 在 PP 非织造布表面只检测到 C 这一种元素. 图 2 是经过镀层整理以后 ZnO/Cu 薄膜表面所含元素的 EDX 图像. 图 2 显示, 在制备 ZnO/Cu 薄膜的 PP 表面检测出 Cu, Zn, C, O 共 4 种元素, 没有检测到其他元素, 而且 Cu, Zn, O 的质量分数分别为 24.94%, 40.51% 和 12.99%, 说明制备的纳米氧化锌的纯度很高^[6].

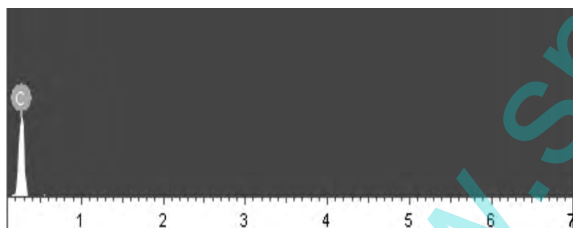


图 1 PP 非织造布原样表面元素 EDX 图像

Fig.1 EDX picture of surface element of PP nonwoven

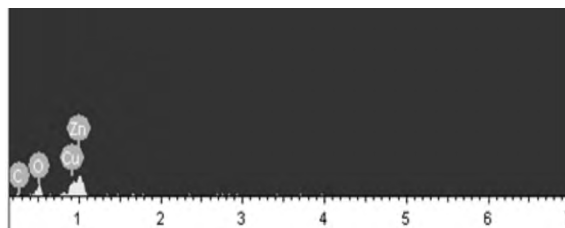


图 2 ZnO/Cu 层状膜的表面元素的 EDX 图像

Fig.2 EDX picture of surface element of ZnO/Cu layered films

2.2 XRD 分析

图 3 为 5 号样品的 X 射线衍射(XRD) 图谱. 从图 3 明显可以看出, 在 34.2° 出现一个衍射吸收峰, 这表明氧化锌/铜薄膜样品具有单一结晶相, 呈现良好的结晶性. 而且在一般情况下, 采用磁控溅射沉积的氧化锌薄膜的择优生长晶向(002) 的 XRD 衍射吸收峰通常在 34.7°, 可以得出底层铜膜对氧化锌膜结晶性的影响不大.

2.3 SEM 分析

选择典型的样品做 SEM 分析, 图 4 为 Cu 膜 SEM 图片, 参数为压强 1 Pa、功率 20 W、时间 15 min、氩气流量 40 mL/min, 即为 2 号样品的 SEM 图. 从图 4 中可以看到, 沉

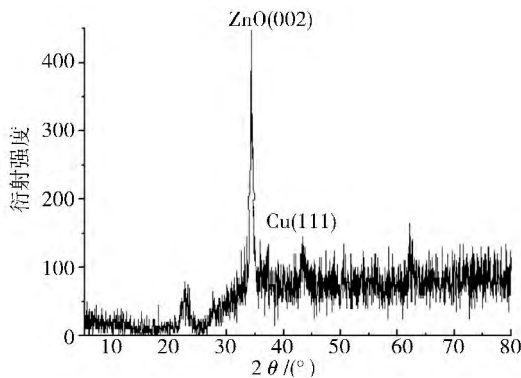


图 3 沉积氧化锌/铜层状薄膜的 XRD 图谱

Fig.3 XRD of ZnO/Cu layed films

积的铜膜有比较清晰的纳米颗粒,而且颗粒致密均匀,但其中有一些凸起的不规则的颗粒,应该是PP非织造布表面的杂质或者是织物生产过程中造成PP表面不平整.图5为ZnO/Cu层状膜SEM图片,其中氧化锌膜参数为压强1 Pa、功率75 W、时间30 min、氩气流量40 mL/min,铜膜参数为压强1 Pa、功率20 W、时间15 min、氩气流量40 mL/min,即为5号样品的SEM图.由图片可以看出,在铜膜表面溅射氧化锌所得的氧化锌膜纳米颗粒更加平整均匀,但更多信息无法获得,需采用原子力显微镜(AFM)进一步分析.

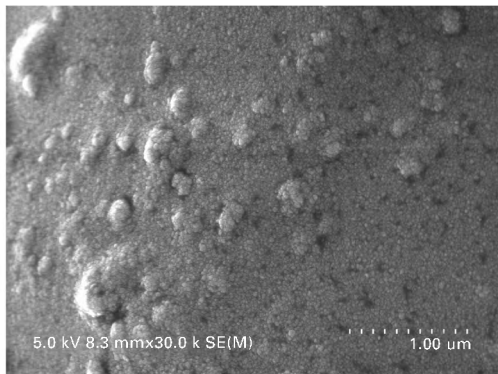


图4 在非织造丙纶表面溅射铜膜的SEM图片
Fig. 4 The SEM picture of Cu thin films deposited on the PP nonwoven

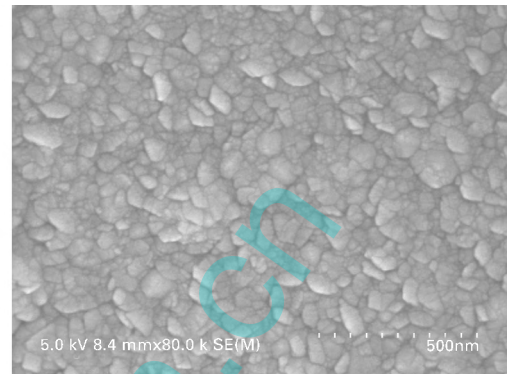


图5 在非织造丙纶织物表面溅射氧化锌/铜后的SEM照片
Fig. 5 The SEM picture of ZnO/Cu layered films deposited on the PP nonwoven

2.4 AFM 分析

图6示出在PP织物上生长的ZnO/Cu纳米结构薄膜的表面形貌,其中(a)、(b)、(c)分别为4号样品、5号样品和6号样品的AFM图.由CSPM4000原子力显微镜自带分析软件可以得到复合纳米颗粒的平均直径.当氩气流量由20 mL/min增加到40 mL/min时,也就是比较4号样品与5号样品,复合纳米颗粒直径由41.7 nm增加到68 nm.但是当氩气流量继续增加,由40 mL/min增加到60 mL/min时,就是比较5号样品与6号样品,复合纳米颗粒大小由68 nm减少到36.9 nm.这是由于当氩气流量较小时,此时带电粒子的平均自由程较大,溅射出的ZnO原子的动能大,容易沉积在基材表面.随着氩气流量的增加,高能带电粒子的数量增多,但是又不足以影响粒子的平均自由程或者对其影响比较小,溅射速率就随之增加^[7].随着氩气流量的增加,溅射速率增加,单位时间内溅射出更多的ZnO原子,ZnO原子之间直接碰撞成核或团簇的概率增加,从而导致形成较大的ZnO颗粒尺寸.随着氩气流量的继续增加,轰击靶材的高能带电粒子与氩气分子之间或者高能粒子与高能粒子之间碰撞的机会进一步增多,溅射粒子与氩气分子碰撞的概率增加使散射程度大为增加,加上平均自由程缩短,溅射出的靶材原子的动能减少,溅射速率降低,不易沉积在基材表面,从而在相同的时间内沉积的薄膜厚度减少,颗粒直径也随之减少,而且溅射粒子在沉积到基材的过程中与氩气原子多次碰撞而损失较多能量,这样会直接影响薄膜的致密度、附着力和结晶度.

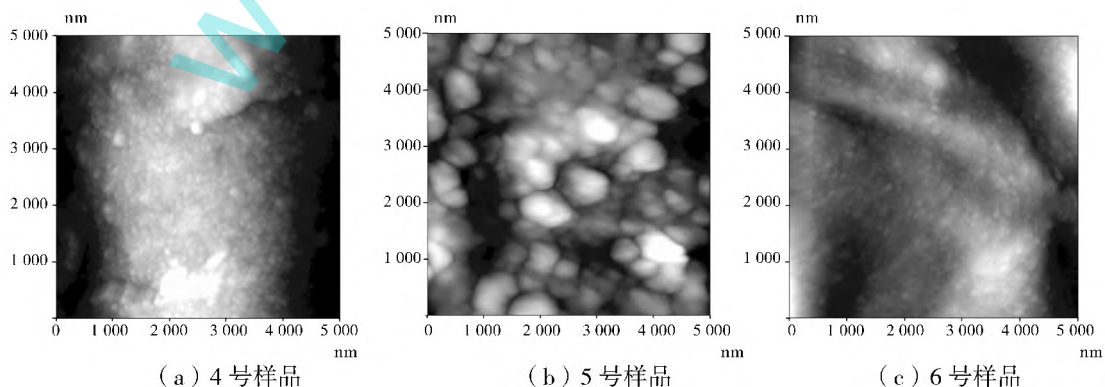


图6 不同氩气流量下制备的氧化锌/铜薄膜的AFM图
Fig. 6 The AFM pictures of ZnO/Cu layered films treated under different Ar gas flow

2.5 氩气流量氧化锌/铜薄膜紫外线透射率影响

采用 HB902 防紫外线透过测试仪测试原样、2 号、3 号、4 号、5 号和 6 号样品的紫外线透射率。图 6 为各个样品的紫外线透射率曲线。与原样相比, 溅射铜膜的样品即 2 号样品的透射率大幅降低。因为氧化锌的折射率高于铜, 再加上纳米氧化锌的尺寸小于 100 nm, 所以氧化锌单层膜(3 号样品)的紫外线透射率低于单层铜膜。从图 7 中可以得出, 氧化锌/铜层状膜的紫外线透射率大幅降低, 在 5% 左右。比较 4 号、5 号和 6 号样品, 随着氩气流量的增加, 紫外线透射率先降低后升高, 与 AFM 图分析的粒子大小先增大后缩小相符。4 号样和 6 号样紫外线透过率相近, 在 AFM 图颗粒分析时 4 号样和 6 号样薄膜颗粒的大小也相近。在氩气流量为 40 mL/min 时, 紫外线透射率达到最低。

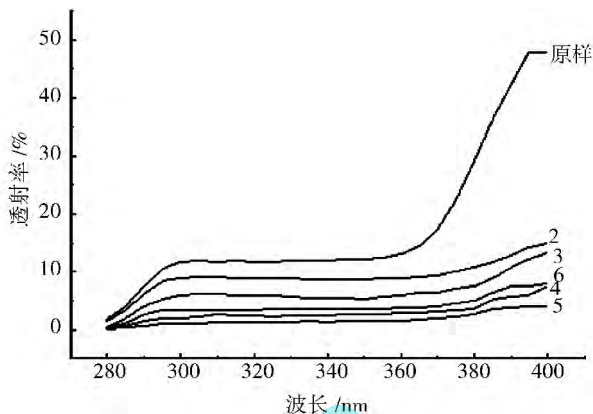


图 7 不同氩气流量氧化锌/铜薄膜的紫外线透射率曲线
Fig. 7 UV transmittance spectra of ZnO/Cu layered films with different argon gas flow rate

3 结论

(1) 由于丙纶非织造布表面不如玻璃等平整, 所以直接在丙纶表面溅射的单层膜上有不规则颗粒, 但氧化锌/铜层状膜状况明显改善, 纳米颗粒致密平整, 结晶性好。

(2) 随着氩气流量的增加, 氧化锌/铜薄膜颗粒大小先增大后缩小, 溅射氧化锌/铜层状膜丙纶的紫外线透射率也随之先降低后升高。在氩气流量为 40 mL/min 时, 镀膜丙纶的抗紫外线性能最好。

参考文献:

- [1] 邹晓威. ZnO 薄膜发光特性的实验研究[D]. 长春: 吉林大学, 2007: 7-8.
- [2] 冉璟, 张萍, 李哲, 等. 屏蔽紫外线纳米 TiO₂/ZnO 复合粉体的性能及制备[J]. 四川有色金属, 2005(3): 29-32.
- [3] 刘江峰, 邓炳耀, 高卫东. 纤维基 ZnO/Ag/ZnO 多层膜表面形貌的 AFM 观察[J]. 纺织学报, 2008(8): 23-26.
- [4] 杨文茂, 刘艳文, 徐禄祥, 等. 溅射沉积技术的发展及其现状[J]. 真空科学与技术学报, 2005, 25(3): 204-205.
- [5] 孟灵灵, 魏取福, 黄新民, 等. 磁控溅射工艺参数对涤纶织物表面沉积铜膜性能的影响[J]. 材料导报, 2012(3): 54-57.
- [6] 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, 2007, 33(1): 120-124.
- [7] Lin S S, Huang J L. Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnO films by r. f. magnetron sputtering[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(2): 43-44.

Effects of argon gas flow rate on the structure and ultraviolet resistance properties of ZnO/Cu composite films

WU Jia-bin, HOU Da-yin, XU Wen-zheng

(College of Textiles and Clothing, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

Abstract: The Cu films were deposited on the surface of PP nonwoven by DC sputtering at room temperature. ZnO thin films were deposited the surface of the copper films by RF magnetron sputtering to form layered films. With X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD) observed the structure of films. The influence on UV transmittance of the fabric was studied by changing the flow rate of argon gas. Results of experiments show that with the increase of argon gas flow, nano particles of film first increase and then decrease. UV transmittance is increased and then decreased. The UV transmittance is of minimum in an argon gas flow of 40 sccm.

Key words: ZnO; Cu; argon gas flow; ultraviolet resistance