

磁控溅射在PI/石墨烯基体上 制备氧化锌薄膜

刘思宁,周艳文,沙天怡,齐艳萍,佟欣儒,王羽倩,吴法宇

(辽宁科技大学 材料与冶金学院,辽宁 鞍山 114051)

摘要:聚酰亚胺(PI)/石墨烯复合薄膜兼备了可挠曲性及透明、导电性,可作为柔性透明导电电极用于柔性电子器件中。但附着于PI上的石墨烯易划伤,使其导电性变差。本文采用脉冲直流磁控溅射法,以PI/石墨烯为基体,镀制保护石墨烯的氧化锌薄膜。分别采用原子力显微镜、X射线衍射仪、台阶仪、霍尔效应仪及紫外-可见分光光度计检测PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的表面形貌、晶体结构、薄膜厚度及导电、透光性能。结果表明,PI/石墨烯/ZnO复合薄膜结构致密,氧化锌以(002)为择优取向,最低方阻为 $1.9 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$,略低于石墨烯的方阻,可见光区平均透光率达80%。

关键词:PI/石墨烯/ZnO复合薄膜;脉冲磁控溅射;透明导电电极

中图分类号:O484.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1674-1048(2015)04-0241-07

DOI:10.13988/j.ustl.2015.04.001

透明导电薄膜是一种重要的光电信息材料,在平板显示器^[1]、太阳能电池^[2]、建筑玻璃^[3]等领域得到广泛的应用。随着科技的飞速发展,人们对透明导电电极有了新的要求——柔性及可挠曲性。但是目前应用最为广泛的是铟锡氧化物透明导电膜(Tin doped indium oxide, ITO),此薄膜脆度较高,实际应用时厚度要求大于300 nm,因而难以制成柔性电极。相比于ITO,石墨烯只有一层原子,具有更好的柔韧性,柔性基石墨烯透明导电薄膜的发展前景可观。石墨烯是在2004年首次被使用机械剥离法制备出来的一种新兴材料^[4],具有良好的电学、光学、力学及热学性能,可作为导电复合材料^[5-6]、超级电容^[6-7]、传感器^[8]等。聚酰亚胺(Polyimide, PI)具有优良的高耐热性能、机械性能和电性能,在可见光区透光率超过90%,可以替换透明电极常用的聚酯(PET)、聚碳酸酯(PC)等柔性衬底。PI/石墨烯复合薄膜具有很好的韧性和可弯曲性^[9]。但恰是由于石墨烯只有单层或几层碳

原子厚,通常制备的石墨烯薄膜耐磨性差,极易破损,从而导电性被破坏。氧化锌(Zinc oxide, ZnO)是一种II-VI族具有六角纤锌矿结构的半导体材料,常温下为n型半导体^[10],通过掺杂Al, Ga, In等^[11-12]来提高其导电性。其薄膜制备方法主要有:溅射法(Sputtering)^[13-14]、金属有机物化学气相沉积(MOCVD)^[15-16]、分子束外延(MBE)^[17]、溶胶-凝胶法(Sol-gel)^[18]等。因此,本文采用脉冲磁控溅射法在PI/石墨烯基体上制备氧化锌薄膜,使之成为PI/石墨烯/ZnO复合透明导电薄膜。

1 实验材料及仪器

1.1 材料

玻璃基体为商用载玻片,型号为SAIL7101;PI基体,由辽宁科技大学化工学院自主研发,其可见光区透光率大于95%、最高玻璃化转变温度为295℃。由江苏力合光电有限公司在PI基体上复合石墨烯,作为溅射衬底。复合后PI/石墨烯

收稿日期:2015-06-03。

基金项目:国家自然科学基金(51172101, 51372109);辽宁省优秀人才项目(LR2012009);辽宁科技大学大学生创新创业项目(DC2014004)。

作者简介:刘思宁(1990—),女,辽宁鞍山人。

※通讯作者:吴法宇(1974—),男,辽宁鞍山人,副教授。

的可见光区平均透过率大于87%，方阻为 $2.13 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 。

实验所用材料为纯度99.99%的ZnO粉末，未经烧结加工的粉末可直接放置于底部铜托盘上，平辅、轻压后即可用作磁控靶。

浓度为99.8%的无水乙醇，对玻璃基体超声清洗。然后，玻璃基体及PI/石墨烯基体放置于真空室内备用。

纯度99.99%的氩气(Ar)被用作离化气体。

1.2 设备

实验使用大连远东封闭非平衡磁场粉末磁控溅射镀膜机，驱动电源使用AE脉冲直流电源，在PI/石墨烯基体上制备ZnO薄膜。

封闭非平衡磁场粉末靶磁控溅射镀膜机中，溅射靶位于镀膜机的底部，参见图1。溅射靶的铜托盘下部为外圈磁场强度较强的n型磁子，配以中心s型磁子共同形成非平衡磁场。此时从外圈磁子发出的磁力线除与中心磁力线闭合外，还有一部分发散向镀膜机腔体内部。在镀膜机顶部加装一圈s型磁子，则会与来自底部的n型磁力线闭合，形成封闭非平衡磁场，其封闭磁场分布参见[19]。这种封闭磁场结构束缚了磁控溅射等离子体中的电子不流失于器壁，从而更多参与气体离子化，因而增强了等离子体密度。频率为5~350 kHz脉冲直流电源的使用，在交变电场作用下，增强了电子的往复运动，也增加了等离子体密度。正因为这种磁场结构以及较高频率的溅射电源的使用，粉末才可以直接作为靶体被溅射^[20]。

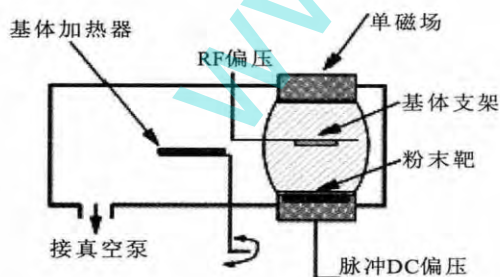


图1 镀膜机结构示意图

Fig.1 Schematic graph of powder rig

1.3 表征手段

薄膜的结构与性能表征手段参见表1。实验使用Alpha-step D-100型台阶仪分析制备的样品

时，扫描应力为0.1 mg，扫描速率0.1 nm/s，检测前使用棉签沾取酒精擦去事先画好的标记，将待测样品放于样品台上测量三次全台阶，取平均值为样品厚度。选用X'Pert Pro型X射线衍射仪，Cu K α 射线对薄膜试样进行20~80°小角X-射线扫描，并用Highscore软件对衍射谱进行物相结构、晶体生长的择优取向分析。采用本源CSPM4000型原子力显微镜进行形貌分析，扫描模式为轻敲模式，频率为3 Hz、扫描范围分别为3 000 nm和1 000 nm。使用Hall8800型霍尔效应仪对试样进行电学性能分析，在测量试样的过程将柔性聚酰亚胺(PI)衬底复合薄膜置于玻璃片表面，并使用钢丝以提高测量的精确度。使用Lambda 900型紫外-可见分光光度计对试样进行光学性能测试，测量在300~900 nm波长范围内ZnO及复合薄膜的透光率，并在测量过程中首先分别测量玻璃及聚酰亚胺(PI)的透光率，通过分光光度计去除衬底影响。

表1 检测仪器

Tab.1 Testing instruments

检测仪器	型号	用途
台阶仪	Alpha-step D-100型	分析膜厚
XRD衍射仪	X'Pert Pro型	分析物相结构
原子力显微镜	本源CSPM4000型	分析形貌
霍尔效应仪	Hall8800型	分析电学性能
紫外-可见分光光度计	Lambda 900型	分析光学性能

2 实验方法

采用粉末靶脉冲磁控溅射分别在玻璃衬底和PI/石墨烯衬底上制备ZnO薄膜。脉冲频率100 kHz，基体为玻璃及石墨烯两种，溅射功率分别为150, 200, 250 W。溅射时间1 200 s，占空比设定为75%不变，靶基距130 mm，真空压强为0.3 Pa。

3 结果与分析

3.1 相结构分析

图2示出了PI、PI/石墨烯及不同溅射功率下PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的XRD衍射图谱。由图2可见，PI基底均无明显衍射峰，为非晶态。PI/石墨烯在 2θ 为28.5°附近有微小凸起，说明PI之上有石墨烯存在。与石墨的标准PDF卡片(65-6212)比

表2 在PI/石墨烯及玻璃基体上制备ZnO薄膜的工艺参数

Tab.2 Parameters to prepare ZnO on PI/grapheme and glass substrates

试样	电源	衬底	溅射功率/W	溅射时间/s	靶基距/mm	工作压强/Pa
1 [#]	脉冲	PI/石墨烯	150	1 200	130	0.3
2 [#]	脉冲	PI/石墨烯	200	1 200	130	0.3
3 [#]	脉冲	PI/石墨烯	250	1 200	130	0.3
4 [#]	脉冲	玻璃	150	1 200	130	0.3
5 [#]	脉冲	玻璃	200	1 200	130	0.3
6 [#]	脉冲	玻璃	250	1 200	130	0.3

对,发现石墨烯上的衍射峰可能是(002)晶面。另外,低强度衍射峰的存在,说明石墨烯不是单层的。一般而言,单层石墨烯的透光率为97.7%,即单层石墨烯的吸收率为2.3%。从石墨烯原料的透光率(95%-87%=8%)可以计算,所使用的石墨烯原料可能为三层碳原子组层的石墨烯薄膜。

由图2还可见,PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的XRD图谱有明显衍射峰的存在。与ZnO标准卡片(36-1451)对比可知,衍射峰为ZnO的(002)晶面,即所制备的ZnO薄膜沿(002)晶面择优生长。随着溅射功率的提高,薄膜厚度增加(参见表3), (002)晶面上衍射峰峰强增加,薄膜晶体结构趋于完整,结晶性增强。石墨烯为六方单原子层结构,

而氧化锌是密排六方晶体。因此,在具有(002)取向面的石墨稀上,优先生长结构相似的(002)晶面的氧化锌会使界面能最低。

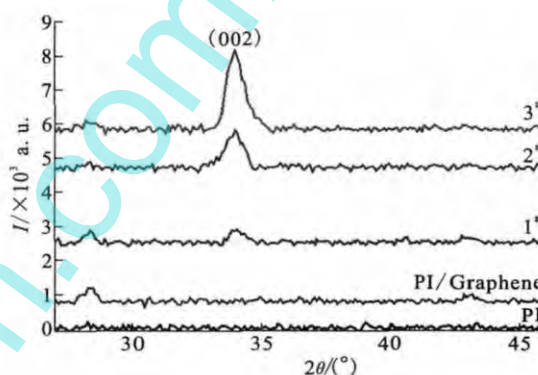


图2 不同功率下PI/石墨烯/ZnO的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of PI/graphene/ZnO films via sputtering power

表3 ZnO及石墨烯/ZnO薄膜的电学性能

Tab.3 Electrical properties of ZnO and graphene/ZnO films

薄膜	靶功率/W	膜厚/nm	方阻/ $\times 10^4 \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	载流子浓度/ $\times 10^{17} \text{cm}^{-3}$	迁移率/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{v}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
ZnO	150	63	/*	/	/	/
	200	126	85.7	0.78	96	1.13
	250	183	7.95	0.65	110	0.87
石墨烯/ZnO	150	63	28.9	0.12	65	8.30
	200	126	7.07	0.89	8.7	8.08
	250	183	1.93	0.35	6.3	28.4
石墨烯		0.9	2.13	6.38×10^{-5}	2450	400

注: *表示薄膜的电学性能超出霍尔效应仪测量范围。

3.2 表面形貌

图3示出了不同基底上脉冲磁控溅射法制备的氧化锌薄膜的表面形貌。其中,图3a以PI/石墨烯为基底,图3b以玻璃为基底。对比可见,在PI/石墨烯上生长的ZnO薄膜颗粒明显要大于相同工艺下玻璃基底上的ZnO薄膜颗粒。可能的原因是:(1)玻璃基底为非晶态,晶体态的氧化锌生长

过程中有形核、晶核长大的过程,而非晶态基底没有优先形核的点,所以晶核形成率会相对较高,氧化锌薄膜晶粒度相对较小,颗粒度也较小;(2)作为基体的石墨烯是一种二维六方晶体,与ZnO密排六方具有相同结构,十分利于ZnO晶粒的形核及长大。因此生长在石墨烯基底上的氧化锌颗粒度较大。

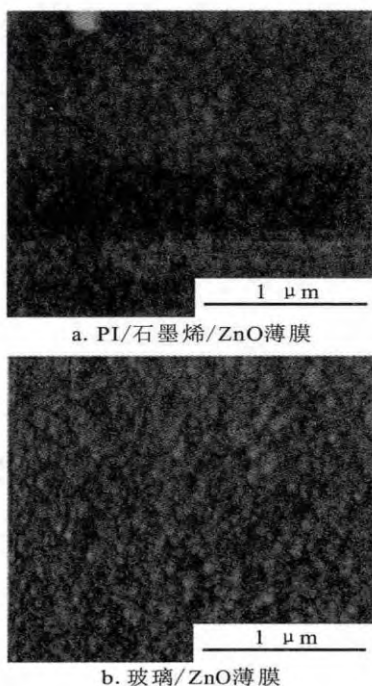


图3 ZnO薄膜的AFM表面形貌图

Fig.3 AFM morphology of ZnO thin films

图4则示出了不同溅射功率下,石墨烯上制备的氧化锌薄膜的表面形貌。由图4可见,随着溅射

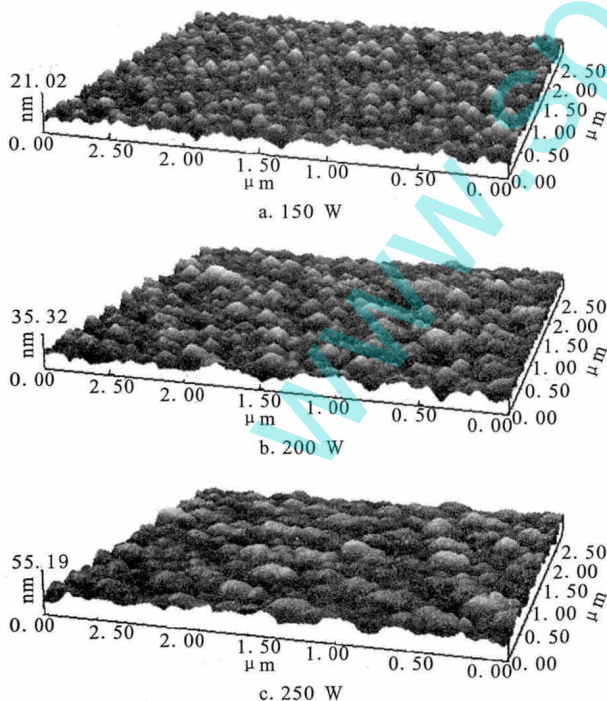


图4 不同溅射功率下PI/石墨烯/ZnO的AFM形貌图

Fig.4 AFM morphology of PI/graphene/ZnO films via sputtering powers

功率的增加,薄膜厚度增加(表3),ZnO薄膜岛状颗粒逐渐长大,而后岛与岛相互吞噬后继续长大,直到薄膜表面逐渐趋于平整。与XRD(图2)图谱相对应,表明薄膜结晶性增强。

3.3 电学性能分析

表3及图5示出了脉冲电源驱动制备的ZnO、PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的电学性能。由图5及表3可见,随溅射功率的增加,方阻降低,电阻率变化不明显。薄膜的方块电阻与材料本身、薄膜厚度有关,而电阻率则是表明薄膜材料固有的电学性能。因此可以看到,随溅射功率增大,薄膜厚度增厚,其方阻减小;但电阻率理论上与薄膜厚度无关,考虑到带电粒子在薄膜上的表面效应,电阻率略有波动。

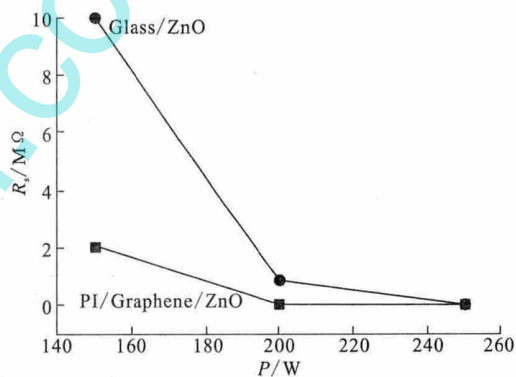


图5 不同溅射功率下ZnO及PI/石墨烯/ZnO薄膜的电学性能

Fig.5 Electrical properties of ZnO and graphene/ZnO films via various sputtering power

功率为150 W时,玻璃基体上的氧化锌薄膜太薄,其导电性能超出霍尔效应仪的测量范围。图5中把此试样的方阻无穷大假定为 $10^7 \Omega/\text{sq}$ 。由图5中可以看到,石墨烯/ZnO复合薄膜的方阻明显小于ZnO薄膜的方阻,可能原因有二:(1)认为复合薄膜的电阻为并联关系,即 $1/R = 1/R_{\text{graphene}} + 1/R_{\text{ZnO}}$,因此复合薄膜的电阻由电阻率较低的薄膜决定;当两种薄膜电阻相差不多时,复合薄膜电阻也会小于单一薄膜的电阻。(2)结合图3可见,石墨烯为ZnO的生长提供了更易于结晶的基底,使ZnO薄膜的颗粒度增大,有利于带电粒子的活动能力增加,导电能力升高。

由表3及图5不难发现,溅射功率为150 W时所制备的薄膜超薄,只有65 nm。ZnO及PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的方阻相差很大,此时的方阻由石墨烯的阻值决定。随着溅射功率的增加,两者差距迅速缩小。磁控溅射中,从ZnO靶体中溅射出的粒子不可避免地含有负氧离子。负氧离子在电场的加速作用下会以较快速度、较大能量沉积到石墨烯基体上,造成石墨烯基体有被破坏的可能。随溅射功率的增加,加在靶上的负电位增加,因此溅射出的负氧离子能量增加,石墨烯受到负氧离子的轰击力增大,被破坏的可能性增大。由表3看到,150 W溅射功率下制备的PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的方阻已经大于石墨烯本身,带电粒子数据已比石墨烯小了近百倍,此时石墨烯薄膜已受到一定损伤;溅射功率的不断加大,复合薄膜的带电粒子数下降了一个数量级,方阻则随ZnO薄膜的增厚而下降,说明此时石墨烯受损更大。但综合而言,复合薄膜的方阻均小于ZnO薄膜的方阻,且在250 W下制备的复合薄膜方阻小于石墨烯的方阻,具有一定实际应用价值。

3.4 光学性能分析

图6为脉冲电源制备的ZnO及PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的透光曲线。ZnO薄膜在可见光(550~700 nm)范围内最高的平均透光率为90%;PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的平均透光率最高在80%。可见PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的透光率低于ZnO薄膜的平均透光率。一般而言,因为薄膜致密性一定小于同样材质的固态块体。相同厚度下,透过薄膜的光会因其致密度较低而散射略增、吸收略有增加,所以薄膜的透光率会随薄膜厚度的增加而略有下降^[21]。但图6中,当溅射功率为200 W时,ZnO及PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的透光率均最低,这种异常变化也有待进一步研究。

随溅射功率的增大,薄膜在波长为380 nm左右的光学吸收边有红移现象发生。这是由于在薄膜的生长过程中溅射功率带给吸附原子能量。溅射功率大,吸附原子获得的能量大,所制备薄膜的

晶格畸变程度加大,可能会在半导体的导带底及价带顶有尾带产生,导致薄膜的光学禁带宽变窄,吸收边红移。图6还可看到,随光波长增加到500~800 nm范围时,薄膜的透光率明显升高。晶体缺陷的存在导致了随波长不同,薄膜消光系数和折射率不一致。光波长在400~500 nm时,透光率有所降低。这表明透光率与光线的波长有关。通常情况下随着薄膜厚度的增加,薄膜的透光率会明显降低,表明透光率与薄膜厚度有关。但当薄膜厚度较薄,入射波长较长时,光波与薄膜厚度相关性下降,光的散射度下降,透光率增加^[22]。

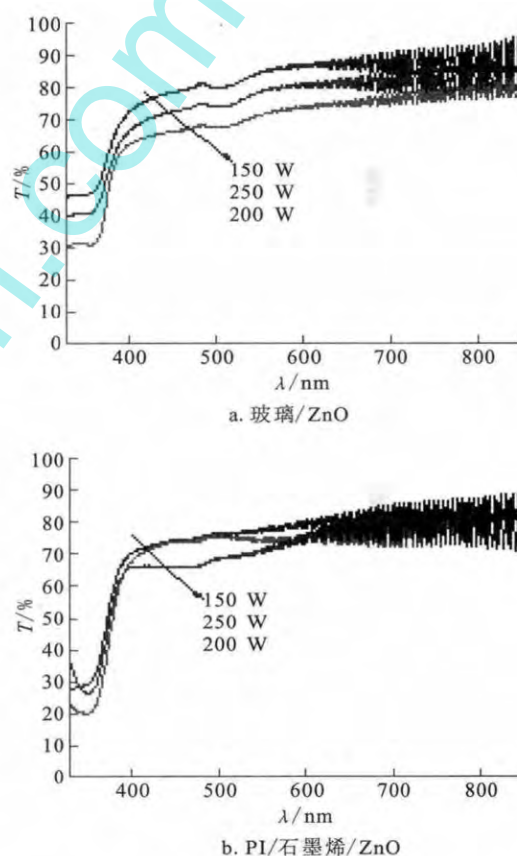


图6 ZnO及PI/石墨烯/ZnO透光图谱

Fig.6 Transmittance spectra of ZnO and graphene/ZnO films

4 结 论

脉冲磁控溅射制备了PI/石墨烯/ZnO薄膜。ZnO以(002)晶面上择优生长。与玻璃作为基底的ZnO薄膜相比,PI/石墨烯/ZnO复合薄膜的颗粒度更大。随着溅射功率的增加,薄膜厚度增加,结

晶度提高,最低复合薄膜的方阻为 $1.9 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$,略低于石墨烯的方阻;可见光区复合薄膜的平均透光率达80%。

参考文献:

- [1] 田民波,李正操.薄膜技术与薄膜材料[M].北京:北京大学出版社,2011:109-110.
- [2] GLADYSHEV P P, FILIN S V, PUZYININ A I, et al. Thin film solar cells based on CdTe and Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) compounds [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2011, 291(1): 1-8.
- [3] YONG S P, KIM E, HONG B, et al. Characteristics of ITO films with oxygen plasma treatment for thin film solar cell applications [J]. Materials Research Bulletin, 2013, 48(12):5115-5120.
- [4] GRIGORIEVA I V, NOVOSELOV K S, GEIM A K, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306:666-669.
- [5] WATCHAROTONE S, DIKIN D A, STANKOVICH S, et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors [J]. Nano Letters, 2007, 7(7): 1888-1892.
- [6] COTE L J, CRUZ-SILVA R, HUANG J. Flash reduction and patterning of graphite oxide and its polymer composite [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(31):11027-11032.
- [7] PARK S, MOHANTY N, SUK J W, et al. Biocompatible, robust free-standing paper composed of a TWEEN/graphene composite [J]. Advanced Materials, 2010, 22(15): 1736-1740.
- [8] LIANG M, ZHI L. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19(33): 5871-5878.
- [9] 冯国,张本义,张华,等.射频自偏压在等离子体工艺中的作用 [J].真空, 1991, 3(3): 15-17.
- [10] 徐彭寿,孙玉明,施朝淑,等. ZnO 及其缺陷的电子结构 [J].中国科学(A)辑, 2001, 31(4): 358-365.
- [11] TING J M, TSAI B S. DC reactive sputter deposition of ZnO: Al thin film on glass [J]. Materials Chemistry & Physics, 2001, 72(2): 273-277.
- [12] CHANG E K, MOON P, YUN I, et al. Process estimation and optimized recipes of ZnO: Ga thin film characteristics for transparent electrode applications [J]. Expert Systems with Applications, 2011, 38(3): 2823-2827.
- [13] 李剑光,叶志镇,赵炳辉,等.硅基上直流反应磁控溅射沉积优质 ZnO 薄膜及其性能研究 [J].半导体学报, 1996, 17(11): 877-880.
- [14] 袁国栋,叶志镇,曾显嘉,等.直流反应磁控溅射 Al, N 共掺方法生长 p 型 ZnO 薄膜及其特性 [J].半导体学报, 2004, 25(6): 668-673.
- [15] LIU Y, GORLA C R, LIANG S, et al. Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD [J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(1): 69-74.
- [16] LIANG S, SHENG H, LIU Y, et al. ZnO Schottky ultraviolet photodetectors [J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 225(2-4): 110-113.
- [17] CHEN Y, KO H J, HONG S K, et al. Two-dimensional growth of ZnO films on sapphire(0001) with buffer layers [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214-215(6): 87-91.
- [18] WANG M, JING W, WEN C, et al. Effect of preheating and annealing temperatures on quality characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel method [J]. Materials Chemistry & Physics, 2006, 97(2-3): 219-225.
- [19] 赵卓,周艳文,刘悦.非平衡磁控溅射二维磁场分布模拟计算 [J].真空科学与技术学报, 2010, 30(3): 256-259.
- [20] ZHOU Y, KELLY P, SUN Q B. The characteristics of the plasma in a powder sputtering rig [J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 4030-4035.
- [21] 肖琪,王瑞,徐磊,等.薄膜厚度对玻璃纤维表面 SnO₂ 薄膜透光导电性能的影响 [J].云南大学学报, 2012, 34(6): 679-683.
- [22] 陈肖静,王永谦,朱拓,等.射频溅射功率对 ZnO 透明导电薄膜光电性能的影响 [J].人工晶体学报, 2009, 38(2): 354-357.

Simulation and analysis of temperature field and stress field in hearth and bottom of blast furnace

ZHENG Yufeng¹, WANG Qi¹, CHE Yuman²

(1.School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China;

2.Research Institution of Process Metallurgy, Institute of Anshan Iron and Steel, Anshan 114021, China)

Abstract: For the further study of causes of erosion of BF hearth in the production process, on the basis of thermodynamics and mechanics of materials, two-dimensional heat transfer model of blast furnace of an enterprise is established. The workbench software solved in the beginning and the end of the blast furnace hearth bottom's temperature field distribution and the temperature field and sidewall carbon brick to obtain its radial thermal stress distribution and stress field coupling. Results showed that the "ceramic cup + microporous carbon brick" blast furnace type compound hearth bottom structure design is reasonable, the dead iron layer of thermal stress for a long time leads to the formation of the sidewall carbon brick and the collapse angle, then the collapse angle accelerate the ring, which is one of the main reasons for the hearth damage.

Keywords: blast furnace; hearth; furnace bottom; temperature field; thermal stress

(Received May 19, 2015)

[上接第246页]

Preparation of ZnO films on graphene/PI substrate by magnetron sputtering

LIU Sining, ZHOU Yanwen, SHA Tianyi, QI Yanping, TONG Xinru, WANG Yuqian, WU Fayu

(School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Graphene is a new material with good conductivity and high transmittance, polyimide (PI) film is flexible. PI/graphene composite films are not only flexible, but also transparent and conductive. The conductivity of the PI/graphene is easily damaged due to scratch on the graphene surface. ZnO films were deposited onto the PI/graphene substrate by pulsed DC magnetron sputtering to protect the surface of graphene in this paper. A range of techniques, X-ray diffraction, atomic force microscope, step profile, Hall Effect measurement and UV-vis spectrophotometer, were used to determinate the structure, optical and electrical properties of the PI/graphene/ZnO films. The results showed that the sheet resistance of PI/graphene/ZnO multilayer film was low down $1.9 \times 10^4 \Omega/\text{sq}$. The average transmittance of the PI/graphene/ZnO film was upto 85% within the visible wavelength.

Keywords: PI/graphene/ZnO multilayer film; pulsed DC magnetron sputtering; transparent conductive electrode

(Received June 3, 2015)