

溶胶-凝胶法 AZO/rGO 薄膜的制备研究

鲍 田 王 东

(中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司浮法玻璃新技术国家重点实验室,蚌埠 233018)

摘 要 采用溶胶-凝胶法制备了掺铝氧化锌/还原氧化石墨烯(AZO/rGO)薄膜,研究了不同还原氧化石墨烯(rGO)的添加量对薄膜结构和光电性能的影响。采用四探针方块电阻仪测量样品的电学性能,XRD检测薄膜晶体结构,SEM研究薄膜表面形貌,U4100分光光度计检测光学透过率。研究发现,热处理温度为500℃时,AZO/rGO薄膜样品的电阻率随着rGO含量的上升,先减小后增大;当添加量为0.04%(wt,质量分数)时,电学性能最优,样品(002)衍射峰强度最大。光学透过率随着rGO增多而减小,但幅度很小。而热处理温度为530℃时,随着rGO含量的增大,薄膜样品的电阻率逐渐增大,可见光透过率同样有所下降。

关键词 AZO,还原氧化石墨烯,溶胶-凝胶法

Research on preparation of AZO/rGO thin film using sol-gel method

Bao Tian Wang Dong

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Float Glass,
Bengbu Design & Research Institute for Glass Industry, Bengbu 233018)

Abstract Aluminum-doped zinc oxide thin films were synthesized by sol-gel method. The effects of the reduced graphene oxide concentration in the AZO sol on the composite film's structural, optical and electrical properties were investigated by four probe square resistor, XRD, SEM, and U4100 ultraviolet-visible spectrometry. It was found that at the heat treatment 500℃, the resistivity increased first and then decrease with increasing rGO concentration. The best resistivity was got with the concentration being 0.04wt.%, meanwhile the samples showed the highest (002) peak intensity. The optical transmittance decreased with increasing the rGO ratio, but the changing range was small. In addition, when the composite film was heated at 530℃, the resistivity monotonically increased with increasing the rGO concentration, the visible light transmittance also decreased with a small extent.

Key words AZO, rGO, sol-gel method

溶胶-凝胶技术是经济地制备大面积掺铝氧化锌(AZO)薄膜的有效方法。石墨烯优良的光电性能为其在 sol-gel 法制备 AZO 薄膜中的应用提供了潜在的可能性。在相关的研究中, Bu 等^[1]采用溶胶-凝胶法成功制备了 AZO/rGO(还原氧化石墨烯)纳米复合薄膜, 研究发现, 随着退火温度的升高, AZO 结晶度增强, 电阻率减小; 同时, rGO 的添加降低了薄膜的电阻率。 György 等^[2]研究了 ZnO/GO(氧化石墨烯)复合薄膜的表面形貌、结构和感光性能。

本研究以前期 AZO 溶胶研究^[3-4]为基础, 在 AZO 溶胶中加入一定量的 rGO 粉末, 用 sol-gel 法制备了 AZO/rGO 透明导电薄膜, 研究了 rGO 浓度和热处理温度对 AZO/rGO 薄膜的结构、电阻率、光

学透过率等性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二醇甲醚(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 二乙醇胺(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 二水合乙酸锌(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 九水合硝酸铝(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇(分析纯), 无锡市亚盛化工有限公司; 丙酮(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; rGO(粒径 100~500nm), 苏州碳丰科技有限公司; 去离子水, 自制。

X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance), 德国 Bruker 公司; 场发射扫描电子显微镜(Novano SEM 450

基金项目: 安徽省科技重大专项(17030901085)

作者简介: 鲍田(1986-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为玻璃表面功能薄膜的制备。

型),美国 FEI 公司;四点探针测量仪(ST-21H 型),广州四探针科技有限公司;UV-Vis 分光光度计(U-4100 型),日本 HITACHI 公司。

1.2 样品的制备

取乙二醇甲醚 190mL、二乙醇胺 9mL,将二者混合 30min 后,加入二水合乙酸锌 32.926g、九水合硝酸铝 0.283g,搅拌 30min;然后移入四孔烧瓶,在 60℃ 水浴中搅拌 5h,陈化 24h,得到 AZO 溶胶。将显微镜载玻片作为涂膜基片,依次用乙醇、丙酮和去离子水超声清洗,然后用氮气干燥备用。

rGO 在上述 AZO 溶胶中的加入量分别为 0% (wt, 质量分数,下同)、0.01%、0.04%、0.16% 和 0.64%;AZO/rGO 混合液超声震动 24h 后,静置 3d 得到用于后续旋涂镀膜用混合液(图 1)。



图 1 不同 rGO 含量的 AZO/rGO 混合液

设定旋涂镀膜机转速依次为 1000rpm 和 3000rpm 分别 10s 和 30s,在 1000rpm 转速时向基片滴涂溶胶,随后升至 3000rpm 匀胶成膜。涂膜后,在 350℃ 下进行前期热处理 10min,然后重复上述旋涂和热处理,直至 10 层;最后,在还原气氛下 [5% (vol, 体积分数) H_2 , 95% (vol, 体积分数) N_2] 将初步结晶的薄膜在 500℃ 下热处理 60min,得到 AZO/rGO 薄膜。根据上述 rGO 添加量的不同,所得样品依次记作 A0、A1、A2、A3 和 A4。

为考察热处理温度对薄膜光电性能的影响,采用上述相同的旋涂转速和时间制膜,经 420℃ 预处理和 530℃ 还原退火(除温度不同外,其他热处理工艺和涂膜次数与 A 组样品相同),制备另一组样品,并根据 rGO 的添加量 0%、0.01%、0.04%、0.16% 和 0.64% 依次记作 B0、B1、B2、B3 和 B4。

采用 X 射线衍射仪和场发射扫描电子显微镜检测两组薄膜的结构和形貌。使用四点探针测量仪测量方块电阻。采用紫外光-可见光分光光度计测试薄膜的透过率。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的电学性能

采用四探针法测得添加不同量(0%、0.01%、

0.04%、0.16%、0.64%) rGO 的 AZO 薄膜样品的方块电阻,再根据膜厚数据得到 A、B 两组样品不同 rGO 含量下的电阻率,实验结果见图 2。

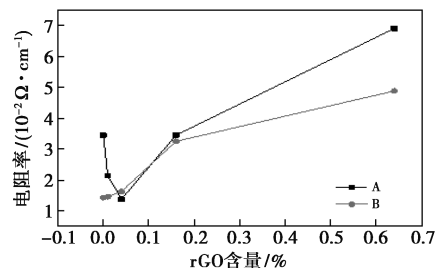


图 2 样品 A 和样品 B 的电阻率曲线

根据 A 组样品的测试结果,在 AZO 溶胶的化学组成保持不变的情况下,相比没有添加 rGO 的 AZO 薄膜,随着 rGO 含量的增加,样品电阻率的变化存在极值。未加入 rGO 时,薄膜电阻率为 $3.45 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$;加入 0.04% 的 rGO 时,电阻率最小,为 $1.38 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$;当 rGO 含量在 0.16% 或更高时,电阻率随之增加。因此,在溶胶中添加 0.04% 的 rGO,经过 500℃ 还原气氛下热处理,可以改善 AZO 薄膜的导电性能。

不同于 A 组样品,B 组样品的导电性随着 rGO 添加量的增大而逐渐减弱,rGO 的加入没有起到有益的效果。电阻率随着 rGO 含量的增加由未添加 rGO 时的 $1.43 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 逐渐增大至 $4.88 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此,过高的热处理温度(530℃)使得添加 rGO 后的 AZO 薄膜的导电性降低。

2.2 薄膜的晶体结构

薄膜的晶体结构对其电性能具有关键作用,不同 rGO 的添加量影响着 AZO 薄膜的晶粒大小和结晶度。图 3 为不同 rGO 添加量的 A 组和 B 组样品

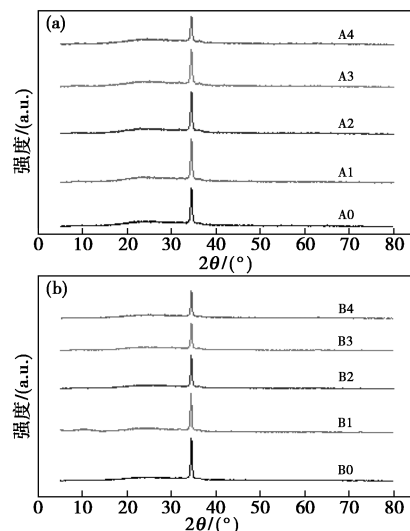


图 3 样品的 XRD 谱图

[(a) A 组样品; (b) B 组样品]

的 XRD 谱图,由图可见,在 25° 附近有一个平缓而宽的峰包,这是玻璃衬底的特征;并且所有膜都呈现 (002) 峰,即 $2\theta \approx 34^\circ$ 处,表明 sol-gel 法制备的 AZO/rGO 薄膜具有六角纤锌矿 ZnO 多晶结构,垂直于基底的 c 轴取向。

更高的峰值强度的薄膜样品表现出相应更低的电阻率,这说明结晶度与电阻率相关联。对于 A 组样品,在图 3(a)中,A2 样品的 (002) 衍射峰强度最大,从 A3 样品开始衍射峰强度转而减小。相应的,随着 rGO 添加量的增大,实验中 A 组薄膜 ZnO 晶粒大小也在 0.04% 含量处出现 21.5nm 的极大值(表 1)。

表 1 衍射峰半高宽和晶粒大小

样品 A	A0	A1	A2	A3	A4
半高宽/ $^\circ$	0.413	0.405	0.401	0.427	0.457
晶粒大小/nm	20.8	21.2	21.5	20.1	18.7
样品 B	B0	B1	B2	B3	B4
半高宽/ $^\circ$	0.331	0.350	0.351	0.356	0.363
晶粒大小/nm	26.5	24.9	24.8	24.4	23.9

当 AZO/rGO 薄膜在还原性气氛下退火,碳原子可能占据 Zn^{2+} 空位形成 C_{Zn} 缺陷;AZO 作为 n 型半导体,其溶胶中添加一定含量的 rGO 后,所得样品的载流子浓度提高,从而使电阻率降低^[5-6]。图 3(a)A 组样品 XRD 谱图显示,随 rGO 含量的增大,薄膜结晶度增强;而在 rGO 含量为 0.16% 或更高时薄膜结晶度转而减小,这种结晶度的变化趋势使得薄膜的导电性相应地提高并随后降低。因为 rGO 含量过多时容易团聚,造成薄膜晶体结构缺陷增加,对载流子散射作用增强,从而导致载流子迁移率下降,电阻率升高。

而对于 B 组样品[图 3(b)],不同的是,随着 rGO 添加量的增大,ZnO 晶体 (002) 衍射峰的强度在本实验的范围内是一直减小的,没有出现转折点;B0 薄膜晶粒最大,为 26.5nm;随着 rGO 添加量的增加,晶粒尺寸逐渐减小(表 1),电阻率逐渐增大;在最大添加量得到的 B4 薄膜,晶粒最小,电阻率最大。B 组中的样品热处理温度较高,在 420°C 前期热处理过程中,rGO 由于在空气中受热相当一部分被氧化,失去了作用。因此这种热处理温度不适合得到优良电学性能。而对于 A 组中的样品,前期热处理温度在 350°C ,较低的温度以及 AZO 溶胶的包裹使得 rGO 不会有明显的氧化反应发生,从而有效地掺入晶体结构之中。

2.3 薄膜的表面形貌表征

借助场发射扫描电子显微镜进一步观测 A 组和 B 组样品的表面形貌及其差别,实验结果分别见

图 4 和图 5。

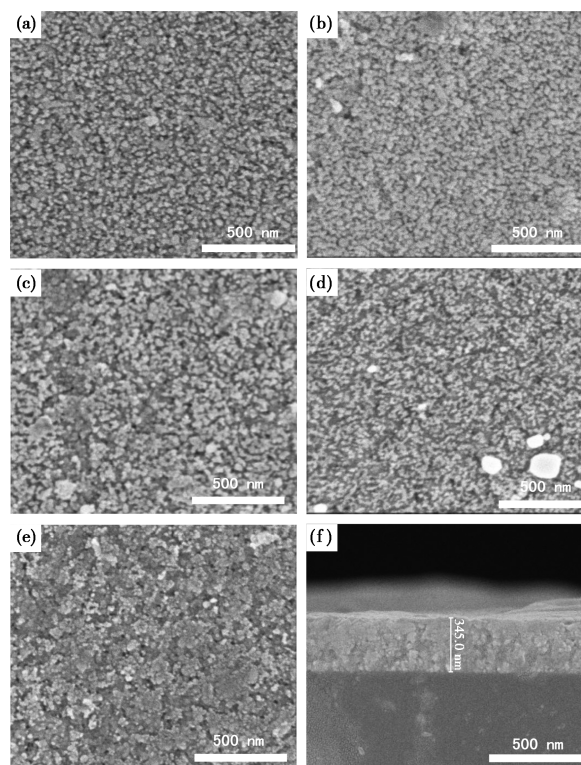


图 4 A 组样品的 SEM 图(50000 倍)
[(a)A0;(b)A1;(c)A2;(d)A3;(e)A4;(f)A2 断面面积]

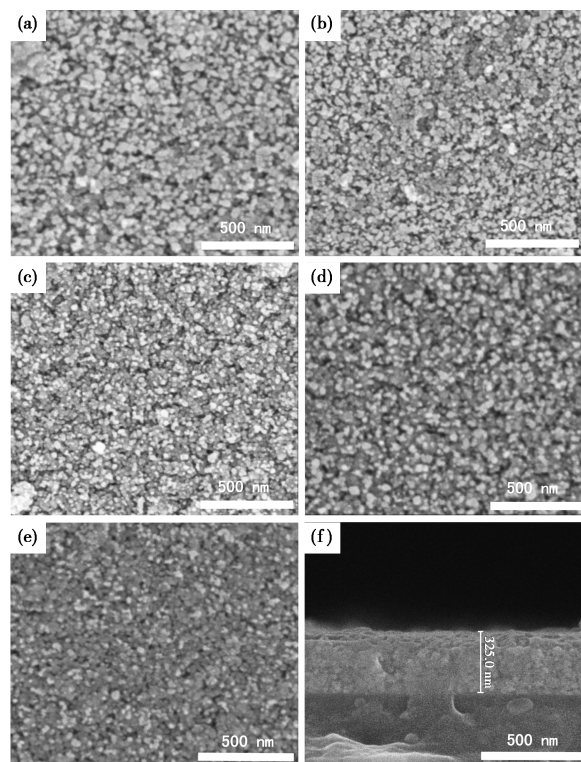


图 5 B 组薄膜样品的 SEM 图(50000 倍)
[(a)B0;(b)B1;(c)B2;(d)B3;(e)B4;(f)B2 断面]

未添加 rGO 的 AZO 薄膜样品 A0 的晶粒尺寸为 20.8nm。rGO 的加入使得薄膜样品的晶粒有所

增大,A1和A2薄膜样品晶粒尺寸大小相近[图4(b)、(c)]。A3样品晶粒转而减小,且存在明显的rGO相间其中的现象[图4(d)]。A4薄膜的表面从SEM图中可以明显看出有晶粒粘连的现象[图4(e)],可见,过多的rGO纳米粉体阻碍了ZnO晶粒的长大。相同的热处理温度和涂膜层数下,样品的膜厚基本一致。图4(f)为导电性最好的A2膜的断面SEM形貌,由图可见,其膜厚为345nm。

对于采用不同热处理温度制备的B组样品,其晶粒尺寸在添加rGO后均略有减小(图5),这与B组样品衍射峰强度随着rGO添加量的增大有逐渐减弱的趋势(图3)是相对应的。晶粒排布疏松而不规则,取向性较差,这主要是因为rGO在热处理过程中氧化分解破坏了ZnO晶体的结晶过程,导致晶格畸变。晶粒的长大受到阻碍,使结晶度减小,而晶粒长大受阻不利于薄膜的致密及导电性能。同时,与A组薄膜相比,较高热处理温度的B组样品膜厚略小,以添加0.04%含量rGO的样品为例,膜层断面SEM图像显示B2膜厚度为325nm[图5(f)],比A2膜的厚度[345nm,图4(f)]要小。根据XRD数据(表1)和SEM测试结果,虽然较高的热处理温度使B组薄膜样品晶粒尺寸相对A组较大,但是过高温不利于rGO的稳定,导致rGO起到负面作用,随着rGO含量增加,样品导电性逐渐降低,因此B组样品的热处理温度不适合获得较低电阻率的AZO/rGO复合薄膜。

2.4 薄膜的可见光透过率

根据U4100紫外-可见分光光度计测量结果(图6和表2),无论是A组样品还是B组样品,在380~800nm范围的测试波长下,相同的热处理工

表2 A组样品和B组样品的平均光学透过率

A组样品	A0	A1	A2	A3	A4
透过率/%	93.4	93.0	92.2	88.9	89.1
B组样品	B0	B1	B2	B3	B4
透过率/%	93.7	93.5	92.9	92.9	92.7

艺制得的不同薄膜样品的可见光透光率大致相同。从透过率光谱还可以看出,A3、A4以及B4薄膜的近紫外波段的透过率与A0、B0膜比相对较低,可见rGO的掺入增强了薄膜对近紫外波段的光吸收。

由表2可见,纯AZO薄膜的平均透过率A组样品为93.4%,B组样品为93.7%。而且在相同的rGO添加量下,B组的AZO薄膜的光学透过率基本上比A组样品高。可见随着rGO浓度的增大,光的平均透过率逐渐降低,总体上rGO的添加对薄膜的透明性影响很小。

3 结论

实验发现,在溶胶-凝胶法制备AZO薄膜过程中添加一定量的rGO,可以在较低的热处理温度下获得纯AZO薄膜只有在更高的热处理温度才能获得的较低的电阻率。添加0.04%rGO的AZO溶胶旋涂膜,经过350℃初结晶和500℃退火处理后,显示了最优的导电性。可见光透过率测试表明,同一组样品,随着rGO含量的增大,可见光的平均透过率逐渐降低,但总体上本实验范围内rGO的添加对薄膜的透明性影响很小。

参考文献

- [1] Bu Ian Y Y. Highly conductive and transparent reduced graphene oxide/aluminium doped zinc oxide nanocomposite for the next generation solar cell applications[J]. Optical Materials, 2013, 36(2): 299-303.
- [2] György E, A Pérez del Pino, Logofatu C, et al. Effect of nitrogen doping on wetting and photoactive properties of laser processed zinc oxide-graphene oxide nanocomposite layers[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(2): 26.
- [3] 彭寿, 汤永康, 王芸, 等. 种子层及掺杂浓度对溶胶-凝胶法制备 ZnO:Al 薄膜光电性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(2): 543-549.
- [4] 彭寿, 金良茂, 王芸, 等. 热处理工艺对溶胶-凝胶法制备 ZnO:Al 薄膜光电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(4): 451-457.
- [5] Zhan Z Y, Zheng L X, Pan Y Z, et al. Self-powered, visible-light photodetector based on thermally reduced graphene oxide-ZnO (rGO-ZnO) hybrid nanostructure[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(6): 2589-2595.
- [6] Sadaf Akbar, Hasanain S K, Manzar Abbas, et al. Defect induced ferromagnetism in carbon-doped ZnO thin films[J]. Solid State Communications, 2011, 151(1): 17-20.

收稿日期: 2018-04-08

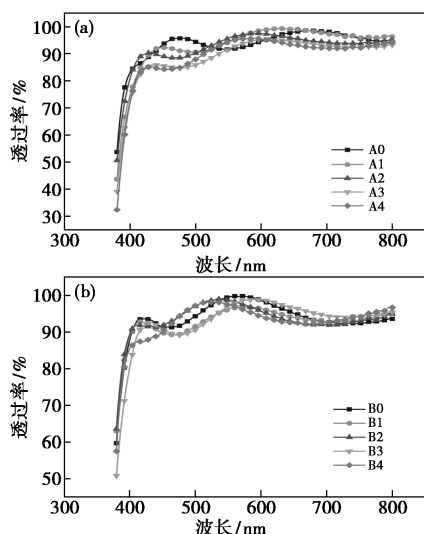


图6 A组样品和B组样品可见光区域的透过率曲线

[(a) A组样品; (b) B组样品]