分 类 号_____ 密 级_____

U D C_____ 编 号_____

中国科学院研究生院

硕士学位论文

ITO 薄膜的溶胶-凝胶法制备与性能研究

张 英

指导教师 徐 刚 研究员

徐雪青 副研究员

申请学位级别 硕士 学科专业名称 **热能工程**

论文提交日期 2008 年 5 月 论文答辩日期 2008 年 6 月

培 养 单 位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 李戬洪 研究员

ITO薄膜的溶胶-凝胶法制备与性能研究

专业：热能工程

硕士研究生：张 英

指导教师：徐刚 研究员 徐雪青 副研究员

摘 要

透明导电薄膜具有透光率高，导电性好，硬度高，红外热反射特性等优点，广泛应用于平板液晶显示器,太阳能电池,触摸屏等不同的光电器件中。目前得到应用的ITO 薄膜主要是采用磁控溅射工艺制备的，但成本昂贵。该论文以透明导电热反射薄膜为研究对象，采用制备工艺简单、低成本的溶胶凝胶法制备高质量掺锡氧化铟（ITO）薄膜。

该论文主要工作如下:

(1)系统探讨了不同稳定剂的 ITO 溶胶的稳定性。研究表明，以二乙醇胺为稳定剂的情况下，溶胶的稳定性最好，有利于得到表面均匀的薄膜。

(2)通过 DTA-TG, FTIR 等分析方法分析了 ITO 薄膜从不同配位剂的凝胶态向结晶态的转变过程。研究表明，以二乙醇胺为稳定剂情况下，当热处理温度超过 409℃时，薄膜的转变过程基本完成，最适合在玻璃基片上制备 ITO 薄膜。

(3)成功制备了可见光透过率大于 80%、表面电阻接近 400 欧姆的 ITO 薄膜。

(4)采用化学沉积法制备了 ATO/ZnO 核-壳结构纳米粒子，分析了该结构的光催化性能。

关键词：透明导电氧化物；溶胶-凝胶；透过率；表面电阻

The sol-gel preparation of ITO thin films and investigation of their performance

Ying Zhang (Heat Energy Engineering)

Directed by Gang Xu and Xue-qing Xu

Abstract

The transparent conductive films have some advantages such as high transmittance of light mostly in visible range, low resistivity and high mechanical and chemical stability. They have presented potential applications in various technical areas such as liquid crystal displays, transparent conducting electrodes, solar cells and so on. The most commonly used transparent conductive film is tin doped indium oxide (ITO) thin film by magnetron sputtering, but it is very expensive. Low cost ITO films were developed by sol-gel method in this paper. It includes:

(1) The influences of organic ligands, including acetylacetone (AcAc) and diethanolamine (DEA), on the stability of the sols, have been investigated. It is indicated that a suitable amount of DEA is favorable to improve the sol's stability at a certain doping concentration of tin ions, and helpful for the formation of the homogeneous thin films.

(2) Gel-film transformation processes with different organic ligands were studied by TG-DSC and FTIR. It shows that films chelated with DEA had finished the gel-film transformation processes when heat treating temperature was higher than 409℃. So it is suitable for the formation of film on glass substrate.

(3) Thin films with transmittance above 80% and sheet resistance about 400 Ohm were successfully fabricated.

(4) ATO/ZnO core-shell nanoparticles were synthesized by precipitation method. Their photocatalysis property was studied.

Key Words: Transparent Conductive Oxides; Sol-gel; Transmittance; Sheet Resistance

目录

摘 要 I
Abstract II
第一章 绪论 1
1.1 透明导电薄膜 1
1.1.1 透明导电薄膜的应用现状 2
1.1.2 透明导电薄膜的制备方法 5
1.2 透明导电纳米粉末 7
1.2.1 透明导电纳米粉末应用现状 7
1.2.2 透明导电纳米粉末的制备方法 8
1.3 论文意义及主要内容 10
1.3.1 本课题的意义 10
1.3.2 本课题的主要内容 12
第二章 透明导电薄膜的制备与表征 13
2.1 引言 13
2.1.1 有机溶胶的制备 13
2.1.2 基片的清洗 14
2.1.3 薄膜涂覆工艺 15
2.1.4 干燥及热处理 16
2.1.5 溶胶凝胶法的优点 17
2.1.6 溶胶凝胶法存在的主要问题 17
2.2 实验原料与常用仪器设备 18
2.2.1 主要原料 18
2.2.2 实验用主要设备仪器 18
2.2.3 部分设备简介 18
2.3 薄膜的制备 19
2.3.1 ITO溶胶的基本成分 19
2.3.2 ITO透明导电膜的制备工艺流程 21
2.3.3 SiO_2 溶胶的制备 22
2.4 测试方法 22

2.4.1 凝胶成分分析 22
2.4.2 薄膜结构的测定 23
2.4.3 薄膜的透光率、反射率的测定 24
2.4.4 方块电阻的测量 25
第三章 薄膜制备实验结果及分析 27
3.1 凝胶分析 27
3.1.1 热分析(DTA-TG) 27
3.1.2 红外光谱(FTIR)测定 29
3.2 薄膜的结构和形貌 31
3.2.1 薄膜的组成和结构分析 31
3.2.2 薄膜的形貌分析 32
3.3 ITO薄膜的性能及结果分析 35
3.3.1 ITO薄膜的电学性质 35
3.3.2 薄膜样品的 H_2/Ar退火实验 37
3.3.3 ITO薄膜的光学性能 38
3.4 小结 41
第四章 透明导电氧化物纳米粉末 42
4.1 反应体系pH值的理论分析 42
4.2 核壳结构ZnO光催化剂的制备与性能研究 42
4.2.1 前言 42
4.2.2 实验 44
4.2.3 结果与讨论 45
4.2.4 结论 46
第五章 结论与展望 47
参考文献 48
攻读学位期间发表论文及专利 53
致 谢 54

第一章 绪论

1.1 透明导电薄膜

1907 年 Badeker 首次制成了 CdO 透明导电薄膜(transparent conductive oxide),引起了人们的极大兴趣[1,2]。但是,直到第二次世界大战时,由于军事上的需求,TCO(transparent conductive oxide) 薄膜才得到广泛的重视和应用。1950 年前后，出现了硬度高、化学稳定的 SnO_2 基薄膜和综合光电性能优良的 In_2O_3 基薄膜，并制造出了最早有应用价值的透明导电膜 NESA (商品名)—SnO_2 薄膜。20 世纪 80 年代，出现了研究 ZnO 基薄膜的热潮[3,4]。在随后的几十年中,相继又研究了很多种材料的 TCO 薄膜,并不断拓展它们的用途。

透明导电薄膜是指：对可见光(波长入在 380—760 nm 范围内)的透射率高且电导率高的薄膜。确切地说，可见光的平均透光率 >80%、电阻率 $10^{-3}\Omega.cm$ 以下的薄膜才能称为透明导电[5]。透明就意味着材料的能带带隙宽度大(E >3 eV)而自由电子少；另一方面，电导率高的材料往往自由电子多而像金属，从而不透明[6]。只有能同时满足这两种条件的材料才能在透明导电膜上应用。

经过近一个世纪的研究，目前的透明导电薄膜主要有：金属膜、金属氧化物膜、其他化合物膜、高分子膜、复合膜等[7]，如表 1-1 所述。其中应用范围最为广泛的是前两种。

表 1-1 透明导电薄膜的种类和性质

薄膜种类	薄膜材料	表面方阻(Ω/cm^2)	透光率 T/%
金属材料	Au，Ag，Pt，Pd，	10^0～10^5	60～80
氧化物半导体	In_2O_3-SnO_2(ITO) SnO_2:Sb_2O_5(ATO) ZnO-$A1_2O_3$(ZAO)	10^0～10^5	75～5
导电性氮化物	TiN…… HfN		60～80
导电性硼化物	LaB_4		
高分子	聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、		80～85
多层薄膜	ITO-Metal-ITO，	10^2～10^3	75～89

1.1.1 透明导电薄膜的应用现状

透明导电氧化物(TCO) 薄膜是功能薄膜材料中比较有特色的一类薄膜,因其在可见光区透明和电阻率低等优异的光电性能,被广泛应用于各种光电器件中。例如:平板液晶显示器,太阳能电池,触摸屏等器件,LED,OLED 的透明电极[8,9,10,11]和节能视窗[12,13]等。目前,已经商业化应用的 TCO 薄膜主要是 In_2O_3:Sn (ITO)和 SnO_2:F(FTO)2 类, ITO 由于其透明性好,电阻率低,易刻蚀和易低温制备等优点,一直是显示器领域中的首选 TCO 薄膜。FTO 薄膜由于其化学稳定性好,生产设备简单,生产成本低等优点在节能视窗等建筑用大面积 TCO 薄膜中,具有很大的优势。最近几年对于 TCO 薄膜的研究又有了很多突破性的进展,研究和开发出了一些新型的 n 型 TCO 薄膜。

透明导电薄膜除了拥有接近金属的导电率和可见光范围内高透射比外，其红外高反射比的特性，使之在红外反射镜涂层、建筑物玻璃幕墙等方面获得广泛应用。表 1-2 详细列举的透明导电薄膜的应用情况。图 1-1 展示了在各种应用中透明导电薄膜的作用。

在光电子产业中,它占了重要的地位,给社会带来了巨大的经济效益。据估计透明导电膜的相关产品年销售量达 3 亿美元。迄今为止,投入实际应用的透明导电膜都是 n 型半导体薄膜。在微电子和光电子器件以及电路的应用中,它只能作为无源器件,因而限制了透明导电膜的利用空间。

最近几年 p 型的透明导电膜的发现，拓宽它的应用领域——使之从无源器件,拓展到有源器件[8,14,15]。例如可以制作透明 pn 结、FET 等有源器件,甚至可使整个电路实现透明。更为重要的是: p 型透明导电膜的发现,还可以开拓一个崭新的研究领域,产生新的光电子器件及相关产业的发展。与传统常规半导体相比,尽管 p 型透明导电膜具有许多独特的优点和广泛的应用前景,但是理论表明要构成 p 型透明导电材料,要求其价带顶具有较小的有效质量以形成浅受主能级。在实践中这一要求却很难实现,因此设计和制备既具有可见光透明性,又具有良好导电性的 p 型膜具有很大的难度,一直都没有大的进展。直到 1997 年,Kawazoe 等通过新的材料设计概念,首次制备出了铜铁矿结构的 $CuAlO_2$ 透明薄膜在室温下呈现了较好的 p 型导电性。在此激励下,p 型透明导电膜的研究如火如荼,相继发现了多种类型的 p 型透明导电材料。还出现了相关的透明器件研究,例如透明的 pn 结、UV-LED 、FET 和智能窗等。

表 1-2 透明导电薄膜的应用

透明电极	1、平面显示器：LCD，ELD，ECD，PDP 2、太阳能电池的窗电极 3、摄像元件 4、图像传感器 5、液晶的遮光玻璃 6、输入画面用开关：接触式面板 7、薄膜电阻
面发热膜	1、防雾防霜用玻璃：汽车、飞机挡风玻璃，照相机镜头，滑雪用眼镜 2、取暖用嵌板散热器 3、烹调用加热板
防静电膜	仪表的窗口
屏蔽膜	电磁波屏蔽
红外线反射膜	节能用红外线遮断膜和智能窗
选择透射膜	太阳光聚热器
气敏传感器	探测 CO、CO_2、H_2、H_2S、甲烷、乙醇等气体和烟尘

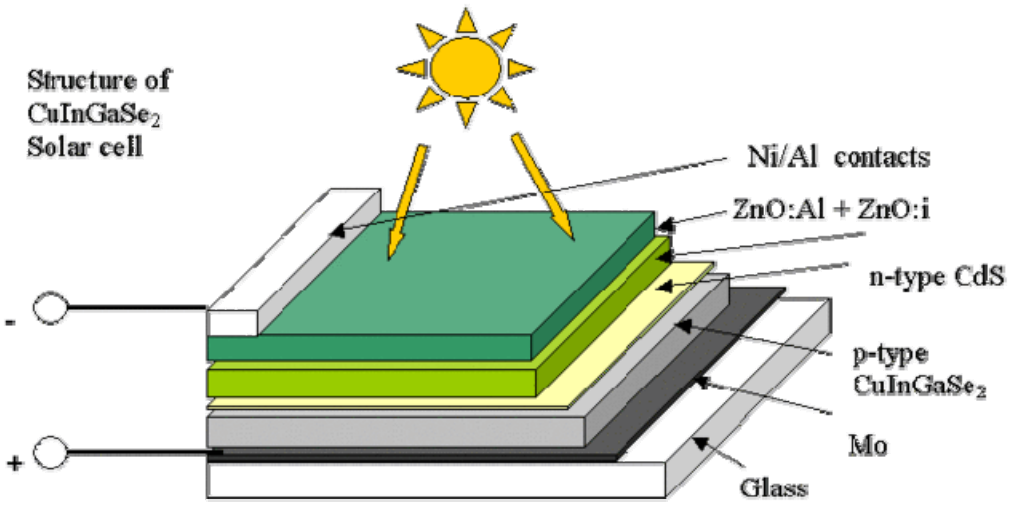


图 1-1a 薄膜太阳能电池结构图

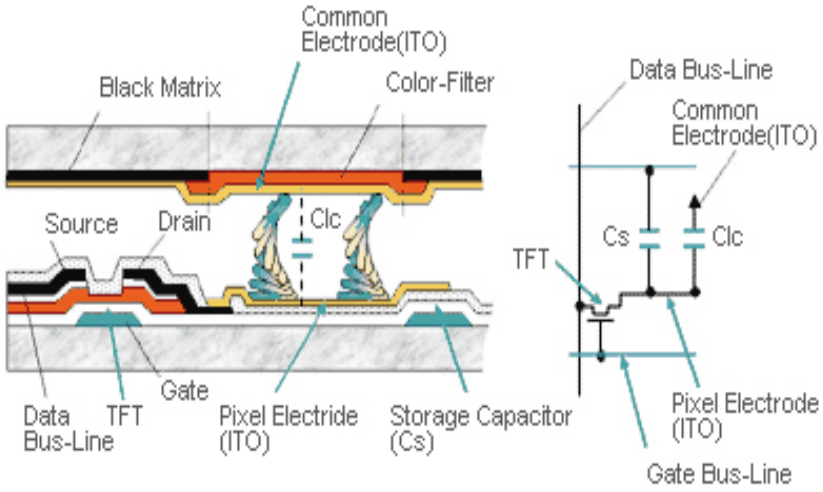


图 1-1b　TFT-LCD 像素结构

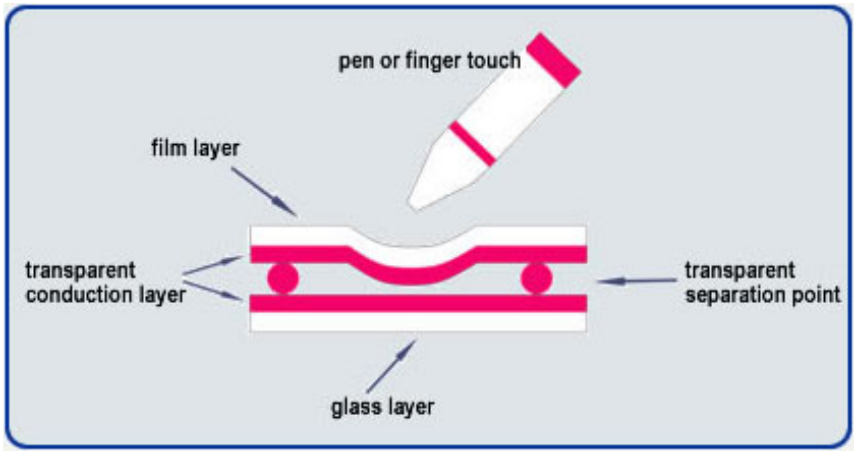


图 1-1c 触摸屏的结构示意图

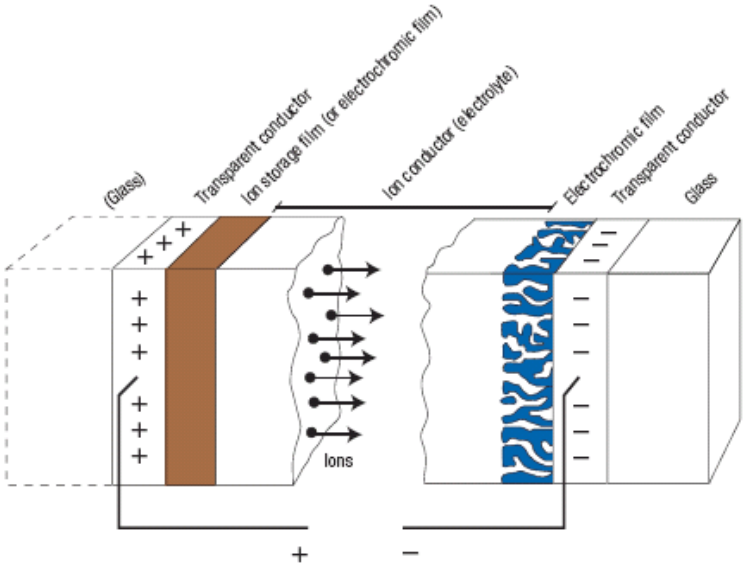


图 1-1d 电智变色窗的原理图

图 1-1e　ITO 防雾玻璃和普通玻璃的对比图

1.1.2 透明导电薄膜的制备方法

目前，透明导电膜的主要制备方法有真空蒸镀法[16] 、磁控溅射法[17,18] 、脉冲激光沉积法[19]、化学气相沉积[20]、喷雾热解法和溶胶-凝胶(sol-gel)[21,22,23] 等。在各种制备工艺中，溶胶-凝胶法成本低廉、设备简单、室温下操作、制膜纯度高以及易于制备大面积薄膜等，吸引了研究人员的关注。

透明导电膜最普通的制造方法是溅射法，因为溅射法可以大面积地成膜。直流(DC)溅射时由于放电稳定、控制性等良好、装置简单，是低成本的成膜技术[24]，但是在成膜的均匀性方面还要加强。高频溅射法比 DC 的装置复杂，控制难度电大些，但是由于能得到高等离子密度，因此有得到低电阻膜的倾向，并且均匀性好的膜。溅射法对高能颗粒形成的膜及基底有损伤。溅射法普通蒸镀颗粒的能量为数～10eV 左右，但是在称为反冲颗粒的基板与靶之间的电场中，加速的高能带电颗粒波及到对膜和基底损伤。

脉冲激光堆积法(PLD)在 2O 世纪 9O 年代初广泛用于氧化物超导体的研究，作为制作高质量的氧化物薄膜的方法。在真空中用激光脉冲烧蚀靶材，在靶材相对设置的基板上堆积成膜。PLD 法的特征在于溅射同样靶材与膜的组成偏差小。只要替换靶材就可以简单地制成不同材料的膜，在探索材料方面是非常有用的装置。蒸镀种的能量为数 10eV，但是比溅射的离子损伤等低，可以期待在低损伤中成膜。PLD 法最大的问题是大面积成膜困难，但是最近正在开发大面积的 PLD 装置。

化学气相沉积法(CVD)是通过热分解将化学晶种堆积在基板上的方法，可以大面积地成膜。但是在化学晶种热分解过程需要较高的成膜温度，另外还需要开发适合各种材料的原料物质。

热喷涂法的主要原理是将一种或几种金属盐溶液喷涂到加热玻璃表面，温度约在600℃。喷到玻璃表面的涂层物，依靠玻璃本身的热量使涂层物热解为氧化膜，从而形成镀膜玻璃表面涂层。利用这种原理在平拉或者垂直引上平板玻璃生产线上以及浮法玻璃线上都可以设置喷涂室，当然在玻璃生产线之外也可以利用热喷涂法，只需将玻璃加热到 600℃ 左右。最先采用在平板玻璃生产线上生产镀膜玻璃的是美国的 PPG 公司和比利时格拉维贝尔公司。PPG 公司是在 70 年代初期发展此技术的，随后，日本、西欧等国家也有采用此技术。热喷涂法的喷涂物质也可以是金属化合物，此时通过电磁力将粉状金属化合物撒到玻璃基片上，在玻璃加热的作用下热解而成玻璃表面的金属氧化物涂覆薄膜层。这种方法的优点是可以在平板玻璃生产线上增设涂层装置即可生产镀膜玻璃。因此投资少，产品成本低，改变颜色方便，不生产镀膜玻璃时照样可以生产平板透明玻璃。它的缺点是镀膜玻璃的品种性能受到可以采用的金属氧化物的限制，并且只能单层涂覆。所以光学性能不理想，耐久性差，生产工艺受喷液温度、浓度、速度、压力以及排气速度影响，较难控制。涂覆的颜色也不易控制，

污染环境较为严重。喷涂法可以用简便装置大面积成膜，但是和 CVD 法一样在化学晶种热分解过程需要较高的成膜温度，至今效果并不理想。

溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜的基本原理为:首先用金属无机盐或有机金属盐化合物溶于溶剂中,加入掺杂剂,在低温下液相搅拌形成溶胶,然后将衬底(如玻璃衬底等)浸入溶胶,以一定速度进行提拉或甩胶,使溶胶吸附在衬底上,经胶化过程成为凝胶,再经一定温度热处理后即可得到 ITO 薄膜,膜的厚度可通过提拉或甩胶的次数来控制。

1.2 透明导电纳米粉末

目前，常用的导电粉体为金属系粉体和碳系粉体，但它们均有一定的缺陷因而应用受限。虽然各种金属粉体导电性强，但除银外，铝、镍、铜等粉末易氧化，耐腐蚀性差；另外，金属粉末一般密度大，易沉底结块，因而分散性不好。碳系导电粉体虽然导电性和稳定性较好，但较难均匀分散，尤其制品色黑而不被接受。因此，迫切需要开发色浅、导电性好、性能稳定的无机导电粉体. 导电粉末的应用根据电阻率大小来确定，电阻率 10^6～$10^3\Omega\cdot$cm 的，作为抗静电剂来使用；10^3 ～$10^0\Omega\cdot$cm 之间的，主要用于制作发热、电阻、电极等元器件；而小于 $10^0\Omega\cdot$cm 的，则主要应用于导电、电磁波屏蔽。由于装饰的需要，其颜色越浅越好，最好是白色。

1.2.1 透明导电纳米粉末应用现状

传统的导电粉末，有金属粉末、炭黑、石墨、碳纤维、金属纤维和金属氧化物等[25]。其中，金属粉末价格较贵，易氧化而降低导电性能[26]；金属纤维混合分散不均，加工过程中易折断和发生取向，只用于导电性能要求特好的电磁波屏蔽等场合；石墨所需添加量较大(30％)，使制品性能变脆；碳纤维价格昂贵；金属氧化物粉末导电性能较差。无机导电粉体添加在涂料、塑料、橡胶、化纤中，具有抗静电、导电、屏蔽电磁波等功能，广泛应用于航空、电子、汽车、建材、化工、军事等领域[27,28,29,30,31]. 实际应用较多的是炭黑，尽管它能赋予材料优良的导电性能，但其色彩单一、着色性差，很难满足不同领域和用户的要求[32]。一般用于导电材料的导电粉末，要求其电阻率小于 10Ω·cm。

金属氧化物导电粉末的研究得到迅速发展[33] ，如铟锡氧化物(ITO)具有优良的透光性和导电性。某些导电性差的氧化物，由于这类材料价格低廉，可通过表面复合方法提高其导电率，已成为该领域热门研究课题。

锑掺杂二氧化锡(ATO)纳米材料是近年来迅速发展的一种新型功能导电材料[34,35]，除具有良好的导电性能和光学性能外，还具有良好的耐候性、化学稳定性以及抗辐射、红外吸收 等优点．在抗静电塑料、化纤、涂料、光电显示器件、透明电极材料以及红外吸收材料等领域有广泛的应用 。目前在国外．特别是日本、美国，对纳米 ATO 粉体的制备进行了广泛而深入的研究

1.2.2 透明导电纳米粉末的制备方法

纳米 ITO 粉体的制备方法很多，按研究的学科可以分为物理法、化学法和物理化学法[36]。按照物质的原始状态又可分为：固相法、液相法和气相法。下面就纳米 ITO 粉体的制备方法做一简述

(1) 机械混合法

机械混合法就是将氧化铟、氧化锡按重量比为 90：10 的比例机械的混合，经热处理后获得组成、粒度、纯度达到要求的 ITO 粉末。由此可见，氧化铟粉是组成 ITO 靶的主体组分。因此，如何制备出要求较高的氧化铟和氧化锡粉是该类方法制备 ITO 粉的关键。在该类方法中，由于氧化铟、氧化锡都经由化学方法合成，存在成本高，易团聚的缺陷，还有，在将氧化铟和氧化锡混合的同时，不可避免的会带来不同程度的玷污；此外该工艺生产周期长，生产效益低。因此，寻找更适当的 ITO 纳米粉生产工艺成为了人们研究的重要课题。

(2) 喷雾热解法

喷雾热解法[37]就是先以水、乙醇或其他溶剂将反应原料配成溶液，再通过喷雾装置将反应液雾化并导入反应器中，在那里将前驱体溶液的雾流干燥，反应物发生热分解或燃烧等化学反应，从而得到与初始反应物完全不同的具有全新化学组成的超微粒产物的方法。小川展弘等采用喷雾热分解法，即使在高温氧化也能抑制 ITO 粉的烧结和凝聚。对使用的铟与锡盐溶液并没有太多的限制，喷雾热分解方法采用反应器外热式和火焰式均可，ITO 粉的回收方式不受限制。喷雾热解法具有产物纯度高，粒度和组分均匀，过程简单连续，颇具工业化生产的潜力。

(3) 水热法

水热法又名热液法，是指在密封压力容器中，以水(气体液体)作为溶媒(也可以是固相成份之一)在高温高压的条件下制备和研究材料的一种方法。K．Y．等[38]用水热法制备了纳米级的 ITO 粉，其具体做法是：称取一定量的 $InCl_3 \cdot 4H_2O$ 和 $SnCl_2$，分

别溶解于一定量的蒸馏水中，再按一定比例将两溶液混合并加去离子水配成所需浓度溶液；向所配溶液中以 2 mL/min 的速度滴加过量的分析纯氨水同时进行剧烈搅拌，此时得到淡黄色的凝胶，再将凝胶放在温度为 80℃ 的水浴中浸泡 10 h 且不断搅拌，取出沉淀，经过滤洗涤直至无 Cl^-和 NH_4^+ ；然后把所得的沉淀物放在高压釜内，在 300℃ 的条件下水热处理 24 h。研究表明，经水热处理后的沉淀物是粒径约为 80 nm 的 InOOH:Sn。

水热法制备粉体的工艺相对较为简单，不需要高温焙烧处理，可直接得到结晶完好、粒度分布窄的粉体。水热法的主要问题就是高温高压合成设备昂贵，投资大；而且实验过程是在密封容器中进行的，反应前驱物一旦加入到反应容器中，其制备体系中各种组份之间的配比、浓度和参数均不能够改变，因而操作要求高。

(4) 化学沉淀法

沉淀法通常是在溶液状态下将不同化学成分的物质混合，在混合溶液中挤入适当的沉淀剂制备前驱体沉淀物，再将沉淀物进行干燥或煅烧，从而得到相应的粉体颗粒。李风光等[39]以纯铟、$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 为原料，采用化学液相沉淀法制备了纳米级 In_20_3 ($Sn0_2$)粉体。研究结果表明：共沉淀制得的粉体为高纯、单相的纳米级粉末，平均粒径为 30 nm。高愈尊等[40]采用化学共沉淀法制备了立方结构的铟锡氢氧化物纳米粉，经 600℃热处理 1 h 后粉末粒度为 l0～20 nm，颗粒接近球形，分散性好。B．C． Kim 等[41]以 $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ 和 $SnCl_4 \cdot xH_2O$ 为原料，用共沉淀法合成了粒径约为 15 nm 的、立方的 ITO 粉。S．H．Kim 等[42]以 $In(NO_3)_3$ 和 $SnCl_4$ 为原料、氨水和尿素为沉淀剂，用均相共沉淀法制备了粒径约为 47 nm 的 IT0 粉。

化学沉淀法工艺简单，操作方便，对设备的要求又不高，投资少，生产成本低，产物纯度高，成份可控，组分均匀，易于实现工业化生产，并且生产出来的粉体分散性好。采用低成本、生产工艺简单的无压烧结法制备的 ITO 靶已在国内销售，产品性能完全满足客户的要求。但是，阴离子的洗涤较为困难，粉体易团聚是该方法的存在的主要问题。

(5) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备材料的湿化学方法中新兴起的一种方法，也称之为溶胶凝胶过程，主要指包括采用金属或金属盐、高分子聚合物以及醇盐作源物质的溶胶凝胶过程。宋伟明等[43]利用溶胶-凝胶技术，以铟和 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 为原料合成了 ITO 超细粉。

经研究发现，所得的 ITO 纳米晶分散性良好，晶粒近似球形，平均粒径为 5～20 nm，晶粒分布均匀，无团聚现象。日本学者将碱液加入含 In、Sn 的有机溶液中，生成 In、Sn 的有机盐，经干燥、热处理后的均匀的 ITO 粉体。该方法可采用蒸馏或重结晶技术来保证原料的纯度，所得粉体粒径较小，且粒度分布窄。但是它也有不足之处，如原料价格高、有机溶剂的毒性以及在高温下作热处理时会使颗粒快速团聚，工艺过程放大较难，工业化应用有很大困难，该方法比较适合实验室研究。

(6) 微乳法

微乳法是以乳化液的分散相作为微型反应器，通过液滴内反应物的化学沉淀来制备超细粉体的方法。P．Sujatha Devi 等[44]用乳胶技术合成了纳米 ITO 粉，他们先将一定量的铟锭用 HCl 溶解和一定量的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 混合，然后再向混合盐溶液中加入一定量的 2-丁醇或 2-丙醇二酸，使得混合盐溶液的体积与该有机溶剂的体积比为 l:7。向该前驱体溶液中添加一定量的三乙胺并同时进行剧烈搅拌，当 pH 值为 8～9 时停止加三乙胺，使铟锡沉淀完全。离心分离得到的沉淀物用丙酮洗涤，再离心分离，这样重复操作两次。滤干的沉淀在 100℃烘干后在 250℃ 的温度下煅烧 6 h，得到单相的、立方的、粒径分布在 20～58 nm 的、平均粒径为 38nm 的 IT0 粉。微乳液法制备超微细粒子具有实验装置相对简单、操作容易、粒子尺寸可控、粒径分布窄、易于实现连续工业化生产等优点，对于我国功能材料的生产有着重要指导意义。但微乳法要使用大量的有机溶剂，而这些有机试剂不但大多数昂贵，而且毒性也很大，对环境造成污染；有机试剂的使用也必然导致碳的残留，从而影响粉体的性能和纯度。

1.3 论文意义及主要内容

1.3.1 本课题的意义

随着石油等一次能源的日益紧张，能源问题已经成为世界公认的重要课题。为了解决能源危机，新能源的开发和节能技术应该并驾齐驱。建筑能耗在西方发达国家占社会能源总消耗的 30％～50％，而在我国建筑能耗也占社会总能耗的比例也已经达到了 30％。它一般包括采暖、空调、热水供应、炊事、照明、家用电器等耗能，其中占主要的是采暖和空调能耗。建筑耗能是能源耗损的大户，因此建筑节能越来越受到重视。建筑节能在整个节能战略中占有重要的地位。

表 1-3 建筑能耗分布表

建筑能耗的构成	采暖空调	热水供应	电气	炊事
各部分所占百分比（%）	65	15	14	6

从表 1-3 建筑能耗分布表可以看出，建筑围护结构散失的能量和建筑供热、制冷系统的能耗占了建筑能耗的绝大多数（65%以上）。而在建筑维护结构中，门窗是建筑保温的薄弱环节：窗户不仅有与其他围护结构所共有的温差传热问题，还有窗户缝隙的空气渗透传热，特别是通过玻璃的太阳辐射传热问题，建筑通过窗传递的热量占建筑总能耗 20%以上，以辐射传热散失的热量，占整个窗传热的约 60%；在我国，大多数建筑外窗保温隔热性能差，密封不良，阻隔太阳辐射能力薄弱。虽然窗户面积一般占建筑外围护结构表面积的 1/3～1/5，而因为窗户的传热所损失热量造成建筑的采暖热负荷/制冷冷负荷增大而产生的能耗，占建筑围护结构能耗的一半以上。由此可见，有效的控制窗的传热量，就可以有效的减小由于热量传递损失而造成的采暖系统/空调系统负荷增大等能耗，从而做到有效的节能。控制窗传热的技术——节能窗技术就是通过对窗体（窗、窗框等）的改性，实现窗采光、通风、观赏、防火防盗、遮阳、屏蔽外界视线、美观等普通窗基本性能外，同时实现窗的保温、气/水密、隔声、抗风压等性能，以满足生活中的各种需要，达到有效节能效果。

热反射镀膜玻璃也叫阳光控制玻璃，是在优质浮法玻璃表面用真空磁控溅射的方法镀上热反射薄膜材料而成。热反射薄膜材料顾名思义，就是控制热辐射的材料，镀膜材料一般是多层金属或者金属化合物等具有较低发（辐）射率的材料，该材料镀膜可以有效的控制太阳光的反射、透过及吸收。热反射镀膜玻璃允许足够的自然光进入室内用于采光，还能把大部分太阳光辐射热反射掉，减少室内热量的积聚，降低通风及空调的费用，而且可以根据用户的需求，灵活选择透过率、反射率及反射颜色。所镀的热反射材料薄膜的主要功能是按需要的比例控制太阳直接辐射的反射、透过和吸收，并产生需要的反射颜色。热反射镀膜玻璃因此而具有以下特点：

（1）、有效限制太阳直接辐射的入射量，遮阳效果明显。

（2）、丰富多彩的反射色调和极佳的装饰效果。

（3）、对室内物体和建筑构件具有良好视线遮蔽功能。

（4）、较理想的可见光透过比和反射比，减弱紫外光的透过。

（5）、可有效控制窗两边热交换，达到节能的效果。

建筑物外墙主要是混凝土、砖墙结构，而这些材料对光的吸收范围广，蓄热量大，

散热慢，导致建筑物升温快，高温持续时间长。特别是在夏季，大气温度高，太阳辐射强度大，从建筑物的屋顶和墙体吸收的辐射热导致室内温度上升，空调的负荷增加，消耗更多的一次能源。红外光占太阳光能量的 45%以上，反射红外对节能有重要作用。为此，红外热反射材料和涂层的研制与开发成为热点。

1.3.2 本课题的主要内容

采用溶胶-凝胶法制备了 ITO 薄膜。结合紫外-可见、差热-热重、红外光谱、SEM 等方法研究了稳定剂对 ITO 薄膜微观结构，表面形貌，电学光学性能的影响，在 ITO 溶胶配制时选择了不同的稳定剂；研究了不同稳定剂对 ITO 薄膜电学、光学性能影响，制备出低电阻率、高透过率和高红外反射的 ITO 薄膜。

第二章 透明导电薄膜的制备与表征

2.1 引言

溶胶-凝胶工艺作为无机材料制备的一种新方法，具有生产成本相对较低、镀膜效率高、镀膜均匀性好等优点近年来引起人们的普遍关注。现已制作出各种形式的无机材料，其中包括块体、纤维、薄膜等，尤其在薄膜制备方面，溶胶-凝胶工艺更显示出其独特的优越性。

采用溶胶-凝胶工艺制备氧化物薄膜与一般的溶胶-凝胶工艺过程不同。溶胶-凝胶工艺制备氧化物玻璃或陶瓷的一般过程是：

原物质(金属醇盐或无机盐)——水解——溶胶——缩聚——凝胶——干燥——干凝胶——烧结——无机材料

而溶胶-凝胶薄膜工艺却不完全相同。首先，薄膜工艺是由溶胶状态开始，把特定成分的溶胶均匀覆在基底的表面，由于溶剂的迅速蒸发而迅速凝胶化，并非通过溶胶的缓慢缩合反应而实现凝胶化，其过程快得多。其次，在制备块体或粉末材料时，凝胶过程与干燥过程分步进行，凝胶过程结束并经过一段时间老化后才进行干燥，而在溶胶-凝胶薄膜工艺过程中，由于过程本身的特殊性，使得凝胶过程与干燥过程相互交迭，同时发生。

溶胶-凝胶工艺有两种途径:有机途径和无机途径。有机途径是通过有机醇盐的水解与缩聚而形成溶胶。这种途径涉及大量的水、有机溶剂和其他有机物。通过这种途径制备的薄膜在干燥过程中容易龟裂，这是由大量溶剂蒸发所产生的残余应力引起的，客观地限制着所制备薄膜的厚度。无机途径是使通过某种方法制得的氧化物小颗粒稳定的悬浮在某种溶剂(有机的或无机的)之中形成溶胶。通过无机途径制得的薄膜有时只需要在室温干燥即可，并可制得多层氧化物薄膜且没有任何因应力造成的裂纹，但是其附着力较差。此外，关键的问题是找到一种适当的溶剂来溶解氧化物制得稳定的溶胶。这一步是很困难的。

2.1.1 有机溶胶的制备

溶胶的制备采用有机醇盐水解法，这是 sol-gel 技术中应用最广泛的一种方法。采用金属醇盐为前驱体溶于溶剂(水或有机溶剂)中形成均匀的溶液。溶质与溶剂间产生

水解或醇解反应，反应生产物聚集成几个到几十个纳米左右的粒子并形成溶胶。

金属醇盐可以具有不同的成分，以 $MO(R)_n$ 表示，其中 M 代表，Si, Ti，Al，B，Ge 等元素周期表中 III、VI、V 类元素。R 代表烷烃团，如 CH_3。

(1)水解反应:金属醇盐 M(OR)n 与水的反应为:

$$M(OR)n+xH_2O \rightarrow M(OR)x(OR)n-x + x\ ROH \quad (2\text{-}1)$$

(2)缩聚反应，可分为失水缩聚和失醇缩聚

$$失水缩聚:—M—OH + OH—M— \rightarrow —M—O—M— + H_2O \quad (2\text{-}2)$$

$$失醇缩聚: —M—OR + OH—M— \rightarrow —M—O—M— + ROH \quad (2\text{-}3)$$

反应生成物是各种尺寸和结构的溶胶体粒子[45]

2.1.2 基片的清洗

暴露于大气中的表面普遍会受到污染，表面上任何一种无用的物质或能量都是污染物，最初的污染常常是表面本身形成过程中的一部分。吸附现象、化学反应、浸析和干燥过程、机械处理以及扩散和离析过程都使各种成分的表面污染物增加。基片上的污染物会影响在它上面形成的薄膜的性质，因此基片清洗是很重要的一道工序。

(1) 手工清洗法

用肥皂把手充分地洗干净，接着用纱布或脱脂棉沾上肥皂擦拭表面。然后用流水频频冲洗，把肥皂洗掉，用手指擦表面时，如感到滑溜溜的就说明还附有污染物，如果很快就有强烈的摩擦感就说明已干净。这时就停止用手直接操作，改用镊子夹着，用水冲洗一段时间后放入沸腾的纯酒精中，然后从酒精中沿垂直方向取出，并用干燥剂等使它尽快干燥。此方法在简单的实验中经常使用，但是用该方法只适用于清洗厚而坚固的基片[46]。

(2) 浸洗法

浸泡清洗也是一种简单而常用的清洗技术。浸泡清洗的基本设备结构简单、价格便宜。用玻璃、塑料或不锈钢制成的开口容器，装满清洗液，将被清洗的基片放入清洗液中，搅动或不搅动均可。浸泡短时间后，从容器中取出擦干或晾干，可重复上述过程。除了水和有机溶剂清洗液外，还可用各种强度的酸(从弱酸到强酸及其混合物，苛性碱溶液等)。

(3) 超声波清洗法

超声波清洗原理:若使超声波在液体中传播，则在液体中就会发生空穴又产生又

消失的现象(这叫做气穴效应，一般认为是液体的破坏现象)，这时空穴内的压力瞬时局部地升高。如果作用到液体中的固体表面，就产生局部温升和局部高速流动，结果就将固体表面洗净。

超声波清洗法提供了一种清除较强粘附污染的技术方法。这种清洗工艺可产生很强的物理清洗作用，因而是清除与表面强粘合污染物的非常有效的技术。在超声清洗工艺中，可以根据污染物的种类不同，选择纯水、有机溶剂清洗液或无机酸性、碱性和中性清洗液作为清洗介质。为了强化清洗效果，有时在清洗液中加入金刚砂研磨剂。清洗液可以按以下原则选取:①表面张力小②对超声波衰减小③对油脂的溶解能力大④无毒、无害物质。由于声波本身具有能进入复杂构造孔道的特点，所以超声波可以清除形状复杂有孔零件内部的污染物，这是一般清洗方法无法实现的[47]。

基片清洗后需要干燥，由于是在一个开放的环境之中，在基片的干燥过程中，空气中的灰尘极易吸附在尚未完全干燥的基片表面，对基片造成二次污染。这种污染虽然并不明显，但对实验结果影响很大，所采用的方法应尽量减少干燥的基片与空气接触的时间，尽量加快基片干燥的过程，以避免过多的灰尘污染。可采用微波、红外灯照射等方法。

基片上的污染物会影响在它上面形成的薄膜的性质，因此基片清洗是很重要的一道工序。根据多次实验经验，确定以下的清洗工艺程序：

（1） 载玻片玻璃在 2mol/l HCl 超声清洗 10min

（2） 去离子水超声清洗 10min

（3） 2mol/l NaOH 超声清洗 10min

（4） 去离子水超声清洗 10min

（5） 最后丙酮超声清洗 10min

（6） 风筒吹干

2.1.3 薄膜涂覆工艺

(1) 浸渍提拉法(dipping)

主要包含三个步骤:浸渍、提拉和热处理。

首先将衬底材料浸入预先制备好的溶胶之中，然后以一定的速度将衬底向提拉出液面，这时会在衬底表面形成一层均匀的液膜，紧接着溶剂迅速蒸发，是附着在衬底表面的溶胶迅速凝胶化并同时干燥，形成一层凝胶膜。当该膜在温下完全干燥后，将

其置于一定的温度下进行适当的热处理，最后便制得了氧化物薄膜。每次浸渍循环所得到的膜厚约为 5—30nm，为增大薄膜厚度，可进行多浸渍循环，但每次循环之后都必须充分干燥和进行适当的热处理。

膜厚 t_ρ, 溶液粘度 η 和提拉速度 U 的关系可表示为:

$$t_\rho = (\eta U/g\rho)^a \qquad (2\text{-}4)$$

其中: ρ 是溶胶比重，g 是重力加速度，a 接近于 1/2，通常介于 1/2 和 2/3 之间，与 srtawbridge 和 Jmaes 的理论结果基本一致。薄膜的厚度随着溶液的粘度及提速度的增大而增加。

该镀膜方法简单，适于制备大面积薄膜，然而，该方法受环境因素(液面波周围空气的流动，衬底在提拉过程中的摆动)影响较多，较难控制;特别是当衬底完全拉出液面之后，由于液体表面张力的作用，会在衬底的下端形成液滴，并而在液滴的周围产生一定的厚度梯度，同样的，在衬底的顶部也会有大量的溶粘附在夹头的周围，从而产生一定的厚度梯度。所有这些都会导致厚度的不均，最终影响薄膜的质量。

(2) 旋覆法(spinning)

主要包含两个步骤:旋覆和热处理。

将基片水平固定于丝丝丛上，滴管垂直基片并固定在基片正上方，将预先备好的溶胶液通过滴管滴在匀速旋转的基片上，在抛胶机旋转产生的离心力作下溶胶迅速均匀铺展在基片表面，此时，溶剂迅速蒸发使得旋覆在衬底表面的胶迅速凝胶化。抛胶机转速的选择主要取决于基片的尺寸:基片大，转速高;片小，转速应适当调小。此外，还需考虑到演耸在基片表面的流动性能(与粘度关)。即使基片不平整，还是可以得到非常均匀的膜。该镀膜方法特别适用于在片状衬底上制备薄膜。

2.1.4 干燥及热处理

在基片上涂上薄膜后，凝胶中仍含有少量液体，所以要进行干燥处理。干初期控制干燥速度非常关键，最好在室温下控制干燥速度逐步干燥，否则将会聚合结构中液体蒸发过快，使凝胶因膨胀承受很大压力导致破碎。采用红外及波干燥有利于除去包裹在凝胶内部孔隙内的液体。开始时残余水及醇蒸发，接有机物分解凝胶转化成无机材料。为了减少开裂，还可采用超临界干燥、冰冻燥以及增加凝胶强度等方法，以抵消或减少表面张力的作用。经干燥后的凝胶有大量气孔，需要进行热处理才能达到所需要的性能[48]。

本实验中，热处理过程的目的是使有机物充分挥发，促进薄膜晶体生长，少晶界散射和晶格缺陷，增强薄膜与基体的结合力。热处理温度对于氧化锌薄电阻率的影响很大。因为热处理过程不仅决定了薄膜的物理性质，如孔隙率、表面积、晶粒尺寸等，而且也影响薄膜的光学施主掺杂浓度和载流子迁移率等。

2.1.5 溶胶凝胶法的优点

溶胶一凝胶工艺近年来尤为引人注目，与其他方法相比，溶胶一凝胶薄膜工艺具有以下优点[49]:

(l)工艺设备简单，不需要任何真空条件或其他昂贵的设备，便于应用推广;

(2)工艺过程温度低，这对于制备那些含有易挥发组分或在高温下易发生相分离的多元体系来说非常重要;

(3)很容易大面积的在各种不同形状(平板状、圆棒状、圆管内壁、球状、纤维状等)、不同材料(如金属、玻璃、陶瓷、高分子材料等)的基底上制备薄膜，甚至可以在粉末材料的颗粒表面制备一层包覆膜，对于其他的传统工艺来说这是难以做到的;

(4)容易制得均匀的多元氧化物膜，易于定量掺杂，可以有效的控制薄膜的成分及微观结构;

(5)用料少、成本较低。

2.1.6 溶胶凝胶法存在的主要问题

(1)所用原料大多是有机化合物，有些对健康有害，若加以防护可消除。

(2) 薄膜中存在一定的缺陷，例如龟裂等。现在普遍认为，龟裂现象是由于干燥过程中凝胶内部一些局域部位的高度应力集中引起的;可加入表面活性剂、干燥控制剂、交联剂或采用超临界干燥法来减少薄膜中的龟裂。

(3)每次循环所得的薄膜厚度较薄，一般只有 20—30nm，多次循环可增大膜厚，但制备周期大大延长。

(4)薄膜具有多孔状结构，比表面积大，在气敏、湿敏、催化等方面是有好处的，但在电学方面，其电导率会小一个数量级。

2.2 实验原料与常用仪器设备

2.2.1 主要原料

氯化锡	分析纯	广州化学试剂厂
三氯化铟	分析纯	上海四赫维化工有限公司
单乙醇胺	分析纯	广东光华化学有限公司
乙酰丙酮	分析纯	广州化学试剂厂
无水乙醇	分析纯	天津大茂化学试剂厂
乙酸	分析纯	汕头市光华化学厂

2.2.2 实验用主要设备仪器

名称	型号	生产厂家或产地
恒温磁力搅拌器	JB-2	上海雷磁仪器厂新泾分厂
电子天平	MP200B	上海天平仪器总厂
超声波清洗器	CQ25-6	上海市音波声电科技公司
真空干燥箱	ZK-82B	上海市仪器总厂
立式提拉涂膜机	GIECS	中国科学院广州能源研究所
程控气氛马弗炉	ISOtemp 10-750-14A	美国飞世尔仪器公司
其他仪器: 烧杯、玻棒、药匙、pH 试纸、磁力搅拌子等。		

2.2.3 部分设备简介

(1) 立式提拉涂膜机

此设备是中科院广州能源研究所自己设计研制的产品，已获得国家实用新型专利。图 2-1 是立式提拉涂膜机设备的照片。

技术参数：采用日本 MPG-20A/20C 24V 电机；速度调节范围：20-400mm/min；速度精度：±5mm/min；显示方式：数字；最大行程：300mm。

(2) 程控气氛马弗炉

此设备从美国 Fischer Scientific 购买。

功能：有 8 步编程；程序有 8 次加热、恒温停留、冷却步骤，可气氛保护烧结。

技术参数：温度范围：室温-1125℃；温度均型性±5℃；设定重复性±1℃；设定点准

确度：±4℃；最小升温（指定至 700℃）时间：15min；恢复时间：10min。

应用范围：可用于材料热处理、烧结、煅烧等实验工作。

图 2-1 是立式提拉涂膜机

2.3 薄膜的制备

本文选用的前驱物为氯化铟($InCl_3 \cdot 4H_2O$)的无水乙醇(CH_3CH_2OH)溶液，并使用不同的配位剂如乙二醇胺,乙酰丙酮,四氯化锑($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)为掺杂引入剂。选用这样的溶胶体系主要是因为[50，51，52]：原料采用无机金属盐，与金属醇盐相比，价格便宜且处理方便，节约了生产成本，适合于大面积工业生产。

金属醇盐原料不仅价格昂贵，其化学稳定性也较差，易潮解，但是所配制的溶胶制得的薄膜表面质量较好。无机金属盐相对较稳定，所配制的溶胶体系受过程影响较大，但只要合理的控制薄膜得制备条件，也能够得到质量良好得 ITO 薄膜。采用这种溶胶体系能够在制备过程上得到简化，前期研究者[53，54，55]大多采用先由无机盐($InCl_3 \cdot 4H_2O$、$In(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$、$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 等)制备的金属醇盐(In(OEt)x、Sn(OEt)x)，再配制溶胶，过程较复杂，本实验省却了制备醇盐的步骤，从而提高了薄膜的制备效率。

2.3.1 ITO溶胶的基本成分

(l)先驱体

鉴于铟的金属醇盐(异丙醇铟和丁醇铟)难于制备且价格昂贵，当采用溶胶凝胶法制备 ITO 薄膜时，先驱体一般采用铟的无机盐，如 $InCl_3$ 或 $In(NO_3)_3$ 等。本试验以 $InCl_3$

作为制备 ITO 薄膜的先驱体。$InCl_3$ 在乙醇中有良好的溶解度，当 $InCl_3$ 溶解在乙醇时，乙醇基对铟离子的吸引超过 Cl^- 对铟离子的吸引。所以溶解在乙醇中的 In^{3+} 具有明显的金属醇盐的性质，在一定温度条件下，仍然会发生溶胶化反应。反应方程式如下所示:

$$3CH_3CH_2OH + InCl_3 = In(OCH_2CH_3)_3+3HCl \quad (2\text{-}5)$$

$$In(OCH_2CH_3)_3 + 3H_2O = In(OH)_3+3CH_3CH_2OH \quad (2\text{-}6)$$

(2) 溶剂

在采用溶胶-凝胶法制备 ITO 薄膜的工艺过程中，溶剂不仅通过烷氧基团的斥电性、空阻效应和络合效应来影响金属醇盐的水解和缩聚程度。而且在采用溶胶凝胶法制备 ITO 薄膜的过程中，溶剂对基体表面的润湿度会直接影响薄膜的厚度、完整度、电阻率和透光率。同时对于不同的溶剂，其分解燃烧的温度不同，材料的结晶化过程也不同。

在采用溶胶凝胶法制备 ITO 薄膜的试验中，乙醇、乙二醇、异丙醇、乙酰丙酮、冰醋酸等都曾被用作制备 ITO 溶胶的溶剂。在该试验中，溶剂对先驱体的溶解度和溶剂对基体的润湿性是首先要考虑的问题，通过准备实验，我们选定乙醇作为溶剂，由于配位剂的蟹合作用，$InCl_3$ 的水解过程可控制在较合适的速率，这样在提拉过程中，就不会因溶胶化过快，粒子迅速束集而生成沉淀，也不会由于胶凝化过慢而不能在基体上均匀成膜。

(3) 掺杂剂

在 ITO 薄膜的溶胶凝胶法制备过程中，为了使最终制得的薄膜具有良好的导电性，一般选择锡盐作为掺杂剂。经常采用的锡盐主要是异丙醇锡或氯化锡。该工艺过程对掺杂剂的要求除了要易溶于溶剂之外，而且在溶胶的胶凝化过程中，还要求其在凝胶膜内均匀分布，不会生成与先驱体不同的相，在热处理过程中还要求掺杂的锡原子能够溶解在 In_2O_3 晶格中形成替位原子，从而起到施主作用，在该试验中，选用氯化锡作为掺杂剂。在掺杂时，先将氯化锡溶解在微量乙醇中。

（4）溶胶稳定助剂

在溶胶凝胶过程中，乙酰丙酮、乙醚、乙醇胺、二乙醇胺都曾作为溶胶稳定助。在采用溶胶凝胶法制备 ITO 薄膜的过程中，采用二乙醇胺(DEA)可以有的抑制溶胶中的氧化物沉淀，改善水解和缩聚反应的程度，延长溶胶稳定时间，而获得稳定、均匀透明的 ITO 溶胶，以便于提拉制膜。

2.3.2 ITO透明导电膜的制备工艺流程

本文选用的前驱物为分析纯三氯化铟($InCl_3 \cdot 4H_2O$)的无水乙醇(CH_3CH_2OH)溶液，并使用不同的配位剂如乙二醇胺,乙酰丙酮, 分析纯四氯化锡($SnCl_4 \cdot 5H_2O$)为掺杂引入剂。具体工艺流程如图 2-2 所示:

.

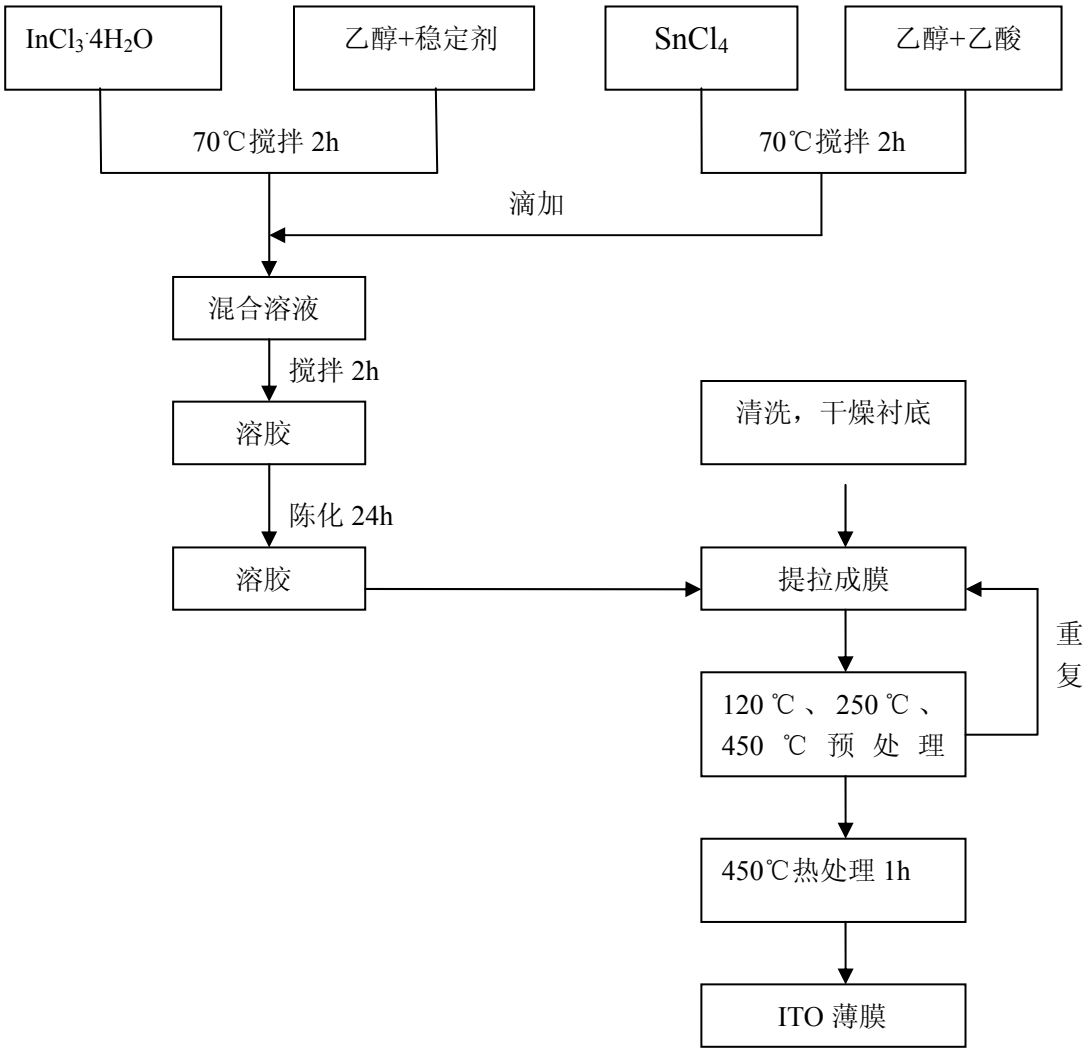


图 2-2 实验工艺流程图

准确称取一定量的三氯化铟晶体加入三口烧瓶中，根据试验所要求的 In 离子浓度加入乙醇，同时加入微量乙二醇 DEA 或乙酰丙酮 作为溶胶稳定助剂，将三口烧瓶在磁力搅拌器上于 75℃～80℃回流三小时，使三氯化铟完全溶解在乙醇中，并形成均一稳定的溶胶;与此同时,准确称取一定量的氯化锡晶体加入另一个三口烧瓶中，同时加入微量乙二醇 DEA 或乙酰丙酮 作为溶胶稳定助剂，将三口烧瓶在磁力搅拌器

上于 75℃～80℃回流三小时.实验中的回流温度必须严格控制，否则将会影响溶胶的稳定性，导致沉淀产生，从而影响溶胶中铟离子的浓度。回流完毕后按不同的掺杂量混合上述两个回流溶胶，搅拌 2 小时使其混合均匀，从而得到不同掺杂量配比的 ITO 稳定溶胶。

本实验考察了不同配位剂对 ITO 薄膜的薄膜结构 导电性能 光学性能的影响。

2.3.3 SiO_2 溶胶的制备

在普通钠钙硅玻璃上镀一层 SiO_2 溶胶，可以防止玻璃内的金属离子与 ITO 薄膜接触。SiO_2 阻挡层溶胶制备过程如下：

（1）取一定量的分析纯正硅酸乙酯溶液缓慢加入到无水乙醇中，搅拌 20min；

（2）将 0.1NH_4Cl 与无水乙醇混合，并置于分液漏斗中；

（3）将(2)的溶液缓慢滴加到正硅酸乙酯与无水乙醇的混合溶液中，同时高速搅拌；

（4）用 17%的 HCl 调节(3)的混合液的 pH 值至 2-3；

（5）继续高速搅拌 2h，然后在室温下陈化 24h。

2.4 测试方法

2.4.1 凝胶成分分析

(1) 热分析(DTA，TG)

热分析技术通常是指测量材料的某些物理化学性质，如焙、热容、重量及热膨胀系数等随温度变化关系的技术。其中，常用的两种重要的热分析技术是热重分析(TG)和差热分析(DTA)，其中热重分析技术主要指在程序控制温度的情况下，自动纪录样品重量随温度变化的规律，差热分析，则是在程序控制温度的情况下，测量温度变化同样品和参照物之间温度差值的函数关系。差热分析实质上是测量样品热焙随温度的变化曲线。

在本试验中，采用 PTC-1 型差热和热重分析仪研究 ITO 凝胶的物相变化过程。称取在 150℃干燥后的 ITO 凝胶粉末 12.52mg，在空气气氛下，以 5℃/min 的升温速率将试样从室温升到 600℃，试验数据经计算机处理后得到 DTA 和 TG 曲线。

（2）傅立叶变换红外光谱分析[56]

分子的能量可以分为三部分:分子中电子的运动、组成分子的原子的振动、以及

分子的转动。红外光谱法是在试验中研究分子振动的方法，当采用红外辐射照射物质时，可以使其分子的振动能级由 Ev 升高到 Ev ：

$$E = hr = Ev - Ev \quad (2\text{-}7)$$

因此，通过研究不同频率的红外辐射被试样吸收后所得到的能量(或强度)随频率的分布，即可得到该物质的红外吸收光谱，光谱中的吸收峰对应着分子中不同振动能级的变化。

采用红外光谱对有机或无机化合物进行的分析具有鲜明的特征。红外光谱的范围通常是 4000-400cm^{-1}，因为每一功能基团和化合物都具有其特殊的光谱，其谱带的数目、频率、带形和强度均随化合物及聚合状态的不同而不同，因此通过对化合物红外光谱的吸收即可判断该化合物的功能团。

在本试验中，采用 Bio-Rad Excalibur Series FTS-3000 型傅立叶变换红外光谱分析仪测定 ITO 凝胶在 2.5-25μm 波长范围内的红外吸收谱，目的是分析 ITO 凝胶中原子的键合方式以及该凝胶在不同热处理条件下的物相变化。本试验测定了 80℃、150℃、250℃、350℃和 450℃条件下热处理后不同配位剂的干凝胶粉体的红外光谱图，从而确定在不同配位剂下铟溶胶成份和性质的变化。

2.4.2 薄膜结构的测定

（1）X 射线衍射（XRD）

X 射线照射晶体，电子受迫振动产生相干散射，同一原子内各电子散射波相互干涉形成原子散射波。由于晶体内各原子呈周期性排列，因而各原子散射波间也存在固定的位相关系而产生干涉作用，在某些方向上发生相长干涉，即形成了衍射波。由此可知，衍射的本质是晶体中各原子相干散射波叠加的结果。

实验样品的性能，可通过 X 射线衍射进行晶型分析；X 射线衍射线的位置决定于晶胞的形状和大小，衍射线的相对强度决定于晶胞内原子的种类、数目及排列方式。每种晶态物质都有其特有的结构，不是前者有异，就是后者有别，也就有其独特的衍射花样。当试样中包含两种或两种以上的结晶物质时，它们的衍射花样将同时出现，不会互相干涉。于是当我们分析试样的衍射花样中，发现了和某种结晶物质相同的衍射花样时，就可断定试样中包含着这种结晶物质，若测定了各种结晶物质的衍射线的强度比，还可以推断出它们的相对含量。以上就是 X 射线物相定量分析的理论依据。

纳米晶粒度可由 X 射线衍射曲线来估算。若忽略其它方面的影响因素，只考虑粒

子的超细化对 X 射线衍射峰所造成的影响，则晶粒大小可由 Scherrer 方程近似求得：

$$D=k\lambda/\beta\cos\theta \quad (2\text{-}8)$$

其中 D 为平均晶粒尺寸(nm)，k 为形状因子，一般取 0.89，β 为衍射峰半高宽值（弧度），θ 为 Bragg 角(°)，λ 为 X 射线波长(λ=0.154nm)。

本研究中使用的 X 射线衍射(XRD)检测仪器为日本理学公司 D/max-IIIA 型 X 射线衍射仪，使用 Cu 靶(Ka)、Ni 滤片，调节波长为入=0.15406nm，管压为 40KV，管流为 100mA，采用连续扫描方式，扫描速度为 6°/min，扫描区域为 10°~90°，采样间隔为 0.2°。通过检索标准粉末衍射数据卡(JCPDS-Joint Commeette of Power Diffraction Standards)，可以方便地确定薄膜的晶格结构，晶体尺寸可以根据 Scherrer 公式 D=0.89λ/Bcosθ 计算得出。其中:D——晶体尺寸；λ——入射 X 射线的波长(λ=0.15406nm)；E——衍射角；B——修正后的衍射峰半高宽。

（2）扫描电子显微镜[57]（SEM）

扫描电子显微镜基本上是由电子光学系统（即镜筒）、扫描系统、信号接收处理、显示记录系统、供电系统及真空系统等部分组成，扫描电镜中电子枪发射出来的电子束经二至三级聚光镜聚焦成细的电子束作用于试样，同时接收从试样表面发出的二次电子探针位置同步的二维图像。由于显像管中的扫描电子束和镜筒中的电子束是同步扫描的，而显像管亮度又是由试样激发出来的信息所调制，所以由试样表面一点（具有一定的深度范围）所收集来的信息强度与显象管上相应的亮度之间是一一对应的，因此试样状态不同则相应的亮度也随之而异。扫描电镜具有很大的景深，对粗糙表面如断口的显示可得到非常清晰的图像。立体感很强，因而扫描电镜是研究试样表面形貌特征的有力工具。

测试目的：样品表面形貌观察

仪器型号：日本日立公司 S-550 型扫描电镜

加速电压：200V-30KV；分辨率：1nm；放大倍数：60 万倍

2.4.3 薄膜的透光率、反射率的测定

薄膜对光的透射率，定义为透射光强度对入射光强度的比值[58] 。透光率是薄膜性能的一个重要指标参数。普通紫外、可见光谱仪主要由光源、单色器、样品池（吸光池）、检测器记录装置组成。为得到全波长范围的光，使用分立的双光源，绝大多数仪器都通过一个动镜实现光源之间的平滑切换，可以平滑地在全光谱范围扫描。光

源发出的光通过光孔调制成光束，然后进入单色器；单色器由色散棱镜或衍射光栅组成，光束从单色器的色散元件发出后成为多组分不同波长的单色光，通过光栅的转动分别将不同的单色光经狭缝送入样品池，然后进入检测器（检测器通常为光电管或光电倍增管），最后由电子放大电路放大，从微安表或数字电压表读取吸光度，或驱动记录设备，得到光谱图。

本实验采用 UV-vis8500 系列紫外可见分光光度计测定薄膜的透光率。它是采用玻璃棱镜作为分光器，它对于可见光线的色散能力较强，工作波长范围很大，准确性和选择性都较高。对玻璃基底薄膜不同波长透光率的测试，可以看出薄膜的透光性能。

仪器型号：UV-vis8500 系列紫外可见分光光度计。

测试指标：测光方式；双光束；波长范围：190-1100nm；波长准确度：±0.5nm；波长重复性：0.3nm；透过率精度：±0.5%T；透过率重复性：0.3%T；光谱稳定性：≤0.002Abs/hr；扫描速度：60nm/min-320nm/min；波长移动速度：600nm/min；光谱带宽：2nm；杂散光：≤0.3%T。

2.4.4 方块电阻的测量[59]

薄膜导电性能的好坏，取决于薄膜电阻率的大小。通过对薄膜电阻的测量，可以看出薄膜的电学性能。

对于 n 型半导体材料，其电阻率为

$$\rho = (nq\mu n)^{-1} \tag{2-10}$$

材料的电阻率与载流子的浓度 n 及载流子的迁移率 μ n 密切相关。对一般的 n 型半导体而言，电子的浓度 n≈施主的浓度 N_D。

薄膜的导电性主要来自于薄膜中的氧空位和锌填隙，此外还由于铝离子替代了一部分锌离子，这样就多出了一些自由电子，提高了薄膜的导电能力。对于薄膜材料，常用方块电阻 R(ohm/口)来表征其导电性，

$$R_{□} = \rho L/s = \rho L/(L*d) = \rho/d \tag{2-11}$$

方块电阻的大小与膜层的平均电阻 ρ 成正比，与膜层的厚度 d 成反比，而与正方形的边长 L 无关。

本实验中薄膜的膜面电阻采用D41－11B/ZM 微控四探针测试仪测定ITO薄膜样品的方阻。。该测试仪运用了四探针双位组合测量技术，将范德堡测量方法推广到直线四探针上；利用电流探针和电压探针的组合变换进行两次电测量，其最后计算结果

能自动消除由样品几何尺寸、边界效应以及探针不等距和机械游移等因素所引起的对结果的不利影响。因而在测试过程中，在满足基本条件下可以不考虑探针间距、样品尺寸及探针在样品表面上的位置等因素。这种动态地对以上不利因素的自动修正，显著降低了其对测试结果的影响，从而提高了测试结果的准确度。

第三章 薄膜制备实验结果及分析

3.1 凝胶分析

3.1.1 热分析(DTA-TG)

图 3-1 为不同配位剂的 ITO 凝胶粉体的 DSC 和 TG 曲线。本文采用的干凝胶粉体事先已加热到 150℃。如图 3-1a 所示:差热上的的转变点分别为 128℃, 193℃, 464℃和 475℃。从 DSC 曲线可以看出: 在 128℃有一个吸热峰，这是由于样品干燥后吸附了水分子和气体分子后脱附引起的。在 193℃的吸热峰，是由于 ITO 溶胶中的有机基团分解吸热所引起的[60,61]。在 475℃出现一个微弱的放热峰，这对应着氧化铟的晶化。相应的，从图 3-1a 中可以看到 TG 曲线分为四个阶段:从室温到 128℃，失重率为 10.8%，由于样品 150℃干燥后很容易吸附了水分子和气体分子；从 128℃到 193℃失重率为 8.3%,这个炭化温度相对有配位剂的溶胶是较低的，从 193℃到 464℃失重率为 38.1%，这主要是碳元素被氧化成二氧化碳而挥发以及凝胶中的氢氧化铟缩合脱去分子间水所引起的; 从 464℃到 475℃失重率为 2.8%。,这是由于凝胶中的氢氧化铟进一步缩合脱去分子间水结晶所引起的。从 475℃到 560℃失重率为 4.0%。这说明当热处理温度超过 560℃时，ITO 薄膜的成份和结构都已趋于稳定。

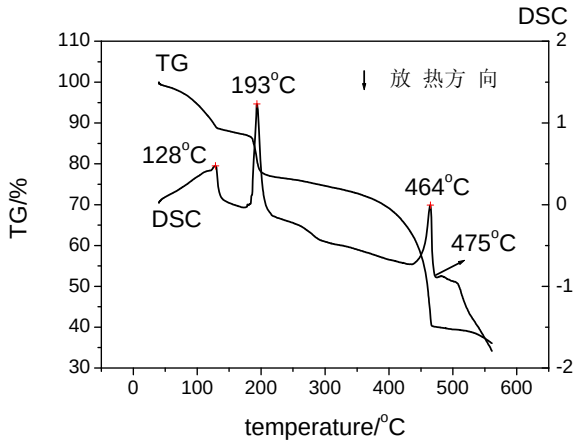


图 3-1a150℃下干燥的无配位剂 ITO 干凝胶粉末的 DTA 和 TG 曲线

如图 3-1b 所示:差热上的的转变点分别为 225℃,340℃, 367℃和 409℃。从 DSC 曲线可以看出: 在 225℃有一个吸热峰，在 340℃的微弱的放热峰，在 367℃又出现一个明显的吸热峰，在 409℃还有一个明显的放热峰。相应的，从图 3-1b 中可以看到

TG 曲线分为四个阶段:从室温到 225℃，失重率为 1.7%，由于样品干燥后吸附了水分子和气体分子后脱附引起的;从 225℃到 340℃失重率为 13.5%,这是由于凝胶中剩余的残余有机物的氧化造成的，从 340℃到 367℃失重率为 3.9%。这主要是碳元素被氧化成二氧化碳而挥发以及溶胶中的氢氧化铟缩合脱去分子间水所引起的;从 367℃到 409℃失重率为 7.5%,这是由于溶胶中的氢氧化铟进一步缩合脱去分子间水所引起的。这说明当热处理温度超过 409℃时，ITO 薄膜已经是晶态的了。

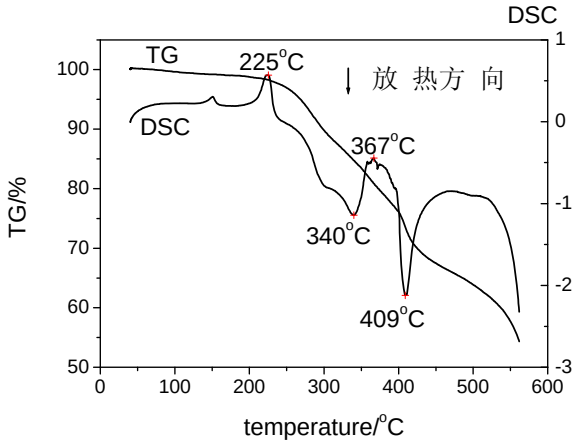


图 3-1b 150℃下干燥的 DEA 配位 ITO 干凝胶粉末的 DTA 和 TG 曲线

如图 3-1c 所示:差热上的的转变点分别为 249℃, 288℃，360℃和 513℃。从 DSC 曲线可以看出:在 249℃有一个微弱吸热峰，这是剩余的少量溶剂和配位剂挥发所致。在 288℃又有一个强烈的吸热峰，这是由于 ITO 凝胶中的有机基团和有机物的炭化分解吸热所引起的。在 360℃出现一个明显的放热峰，这对应碳的氧化，在 513℃还有一个明显的放热峰，这是由于薄膜晶化引起的。相应的，从图 3-1 中可以看到 TG 曲线分为三个阶段:从室温到 249℃，失重率为 6.3%，这是剩余的少量溶剂和配位剂挥发所致。从 249℃到 288℃失重率为 20.4%，这是由于凝胶中剩余的残余有机物的炭化造成的。从 288℃到 360℃失重率为 32.0%,这主要是碳元素被氧化燃烧成二氧化碳而挥发。从 360℃到 513.14℃失重率仅为 8.5%。这说明当热处理温度超过 513℃时，ITO 薄膜的成份和结构都已趋于稳定。

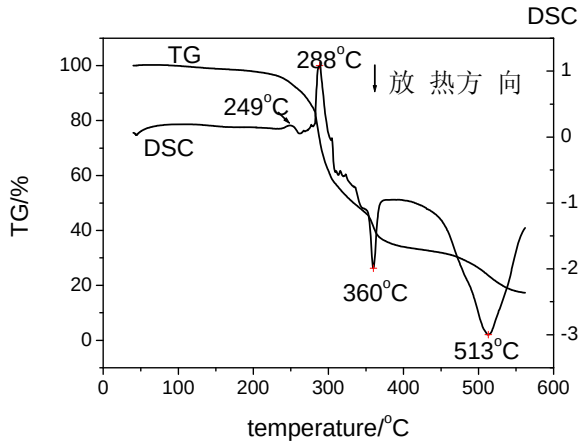


图 3-1c 150℃下干燥的 AcAc 配位 ITO 干凝胶粉末的 DTA 和 TG 曲线

3.1.2 红外光谱(FTIR)测定

图 3-2 曲线分别显示了不同配位剂的 ITO 干凝胶粉体，在 80℃ ，150℃,250℃ ，350℃ ,和 450℃热处理后干凝胶粉体的 IR 图谱，从图 3-2a 无配位剂 ITO 干凝胶粉体在不同温度热处理后的 IR 图谱中可以看出，对于在 80℃条件下干燥的干凝胶粉体,1477cm-1 是饱和碳氢键的弯曲振动特征吸收峰，1577cm^{-1} 是碳氧双键的伸缩振动峰。2924cm^{-1} 是饱和碳氢键的伸缩振动峰。3533 cm^{-1} 是氧氢键的伸缩振动峰。从图 3-2a 可以看出:随热处理温度的升高，有机基团的振动谱带逐渐减弱，在 250℃加热时，由于有机物的挥发和分解，所以饱和碳氢键的伸缩振动峰消失。碳氧双键的伸缩振动峰明显减弱。在 450℃条件下热处理时，干凝胶粉体中的结晶水和有机基团已基本消除，仅在 605 cm^{-1}，处可发现微弱的 In-0 键的吸收峰。

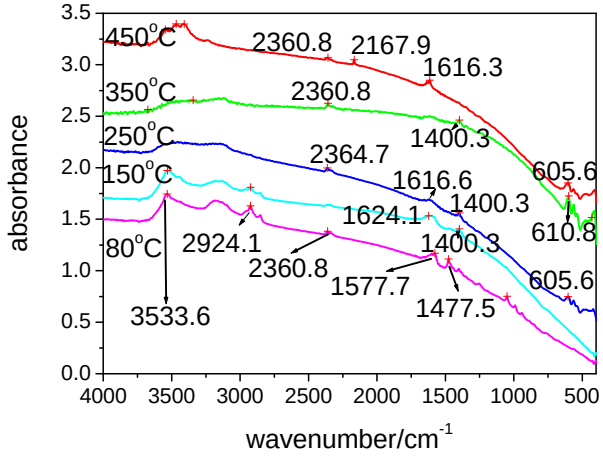


图 3-2a 无配位剂 ITO 干凝胶粉体在不同温度热处理后的 IR 图谱

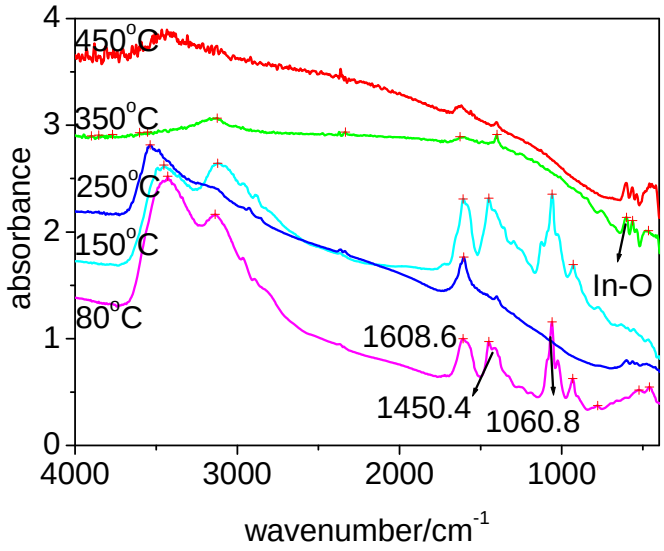


图 3-2b　DEA 配位 ITO 干凝胶粉体在不同温度热处理后的 IR 图谱

由图 3-2c 可以看出，这种薄膜在红外部分的吸收峰是 1620cm^{-1} 1404cm^{-1} 和 1340cm^{-1} 左右。这些吸收峰表明了 $InCl_3.4H_2O$ 与乙酰丙酮已经充分反应，生成了螯合物[63]。

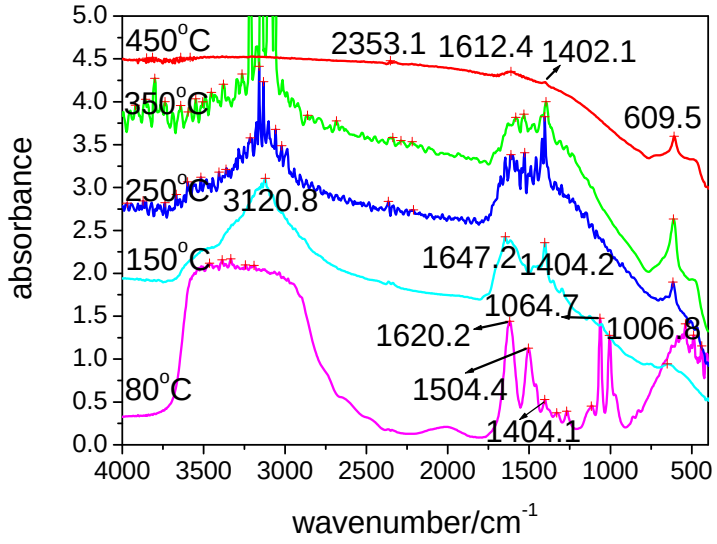


图 3-2c　AcAc 配位 ITO 干凝胶粉体在不同温度热处理后的 IR 图谱

3.2 薄膜的结构和形貌

3.2.1 薄膜的结构分析

利用 Dip Coating 方法，在普通载波片上制备了 ITO 透明导电薄膜(掺杂 l0mol%Sn)，对不同配位剂的薄膜进行了 X 射线衍射分析。图中可以看出：经过 450℃空气中热处理的薄膜均呈现出很好的结晶性，ITO 薄膜衍射峰比较宽，说明了薄膜中晶粒细小，根据 Schemer 公式计算薄膜 3-3a-c 的晶粒大小分别约为 23.0nm, 23.8nm 和 15.1nm 左右。基于薄膜的 X 衍射数据，我们可由公式:

$$a=d\times(h^2+k^2+l^2)^{1/2} \tag{3-1}$$

计算薄膜的晶格常数。其中 a 为晶格常数，h, k, l 为晶面指数，d 为面间距。由 Brag 公式可知，晶格常数的精确度取决于 sinθ 的精确度，当衍射线测量误差△θ 一定时。越接近 90°的衍射线，其 sinθ 值误差越小，d 值的误差也越小，本实验选取(440)峰对应的衍射角, 据公式(3-1)计算晶格常数分别为: a =1.7874，1.7843，1.7871Å，和标准卡片上的 1.788 Å 非常接近，表明具有立方铁锰矿结构的 Sn 掺杂 In_2O_3 薄膜，即 ITO 薄膜已经形成。

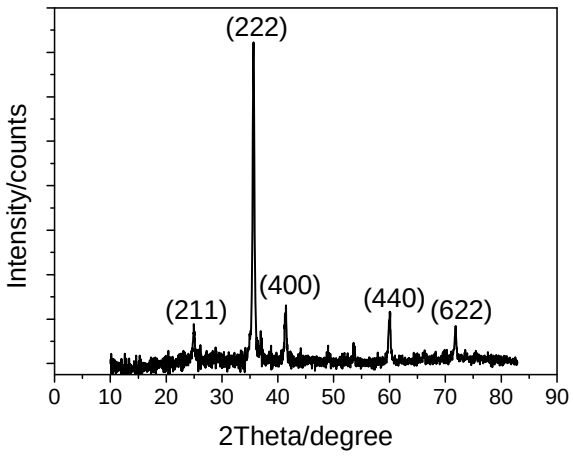


图 3-3a DEA 配位 ITO 薄膜:8 次提拉,450℃热处理后的 XRD 图谱

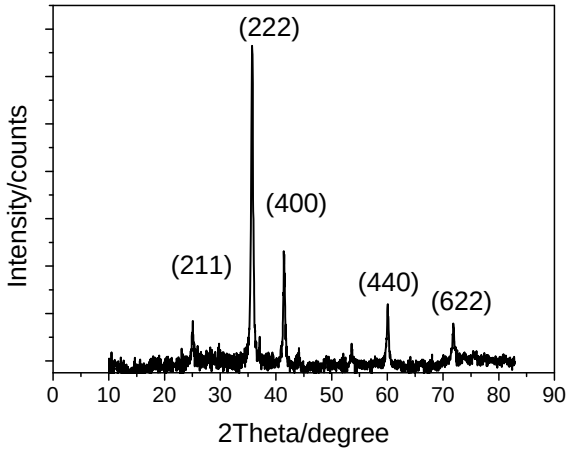


图 3-3b 无配位剂 ITO 薄膜:15 次提拉,450℃热处理后的 XRD 图谱

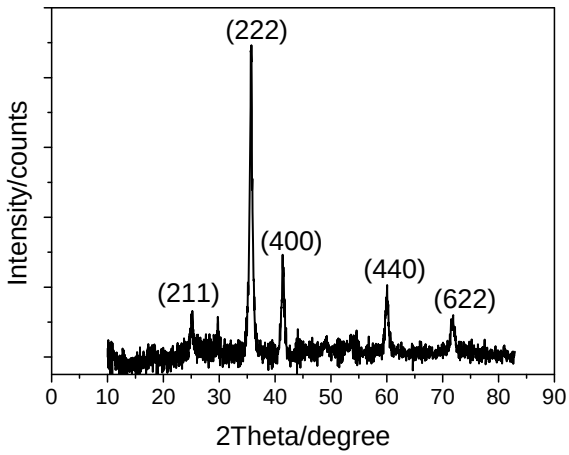


图 3-3c AcAc 配位 ITO 薄膜:23 次提拉,450℃热处理后的 XRD 图谱

3.2.2 薄膜的形貌分析

图 3-4a-c 显示的是在玻璃基体上镀膜后的 ITO 透明导电膜的正面扫描图象。从图 3-4a 可以看出不同配位剂对 ITO 薄膜表面形貌的影响，图 3-4a 左和 3-4a 右是在放大 50000 倍和 20000 倍的情况下观察配位剂为乙二醇胺的 ITO 薄膜在玻璃基体上于

450℃热处理一小时然后缓冷的微区形貌；图 3-4b 左上，3-4b 右上，3-4b 左下和 3-4b 右下是在放大 10000 倍,20000 倍，50000 倍和 50000 倍的情况下观察没有配位剂的 ITO 薄膜在玻璃基体上于 450℃热处理一小时然后缓冷的微区形貌；图 3-4c 左上，3-4c 右上，3-4c 左下和 3-4c 右下是在放大 10000 倍, 10000 倍，50000 倍和 50000 倍的情况下观察配位剂为乙酰丙酮的 ITO 薄膜在玻璃基体上于 450℃热处理一小时然后缓冷的微区形貌。从图中可以看出，对于相同的基体材料，当 ITO 薄膜的配位剂不同的时，构成薄膜的粒子形态、尺寸和孔隙尺寸均明显不同。

从图 3-4a 中可以看出，溶胶在基体上成膜较均匀，无空洞，气泡等大面积的宏观缺陷的存在。薄膜是由一个个粒子堆积而成的多孔结构，粒子的尺寸在几十个纳米的范围内。

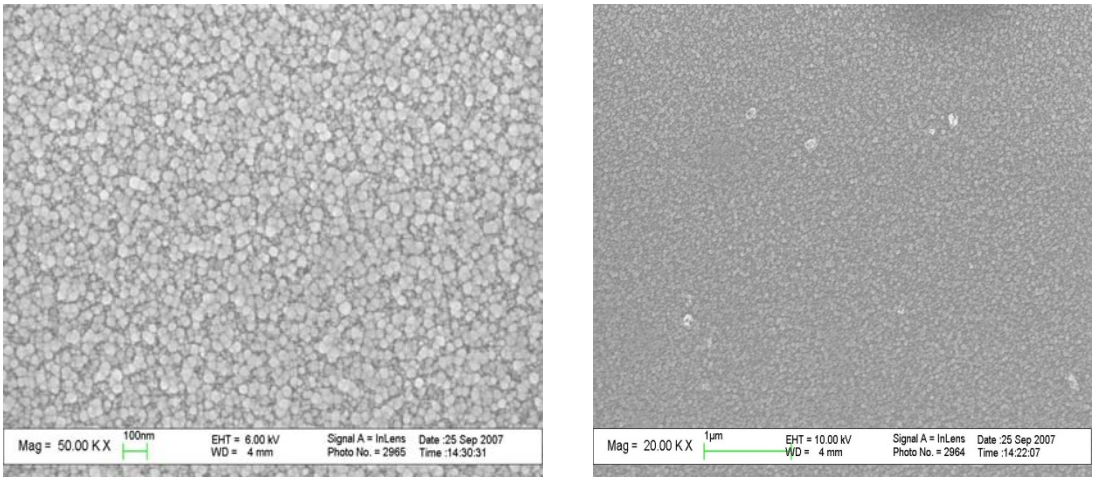


图 3-4a DEA 配位 ITO 薄膜:8 次提拉,450℃热处理后的 SEM 图

从图 3-4b 还可以看出， 无配位剂的 ITO 薄膜采取缓冷的热处理制度时，可以看到其中主要的缺陷是大颗粒 In_20_3 的不均匀析出，这可以看成是在保温过程中，少量 In_20_3 粒子因烧结而长大[64]。在拉膜过程中,注意到:溶胶的表面张力大造成溶胶的收缩。因此,基片上溶胶是不均匀的。此配方的成膜均匀性差.

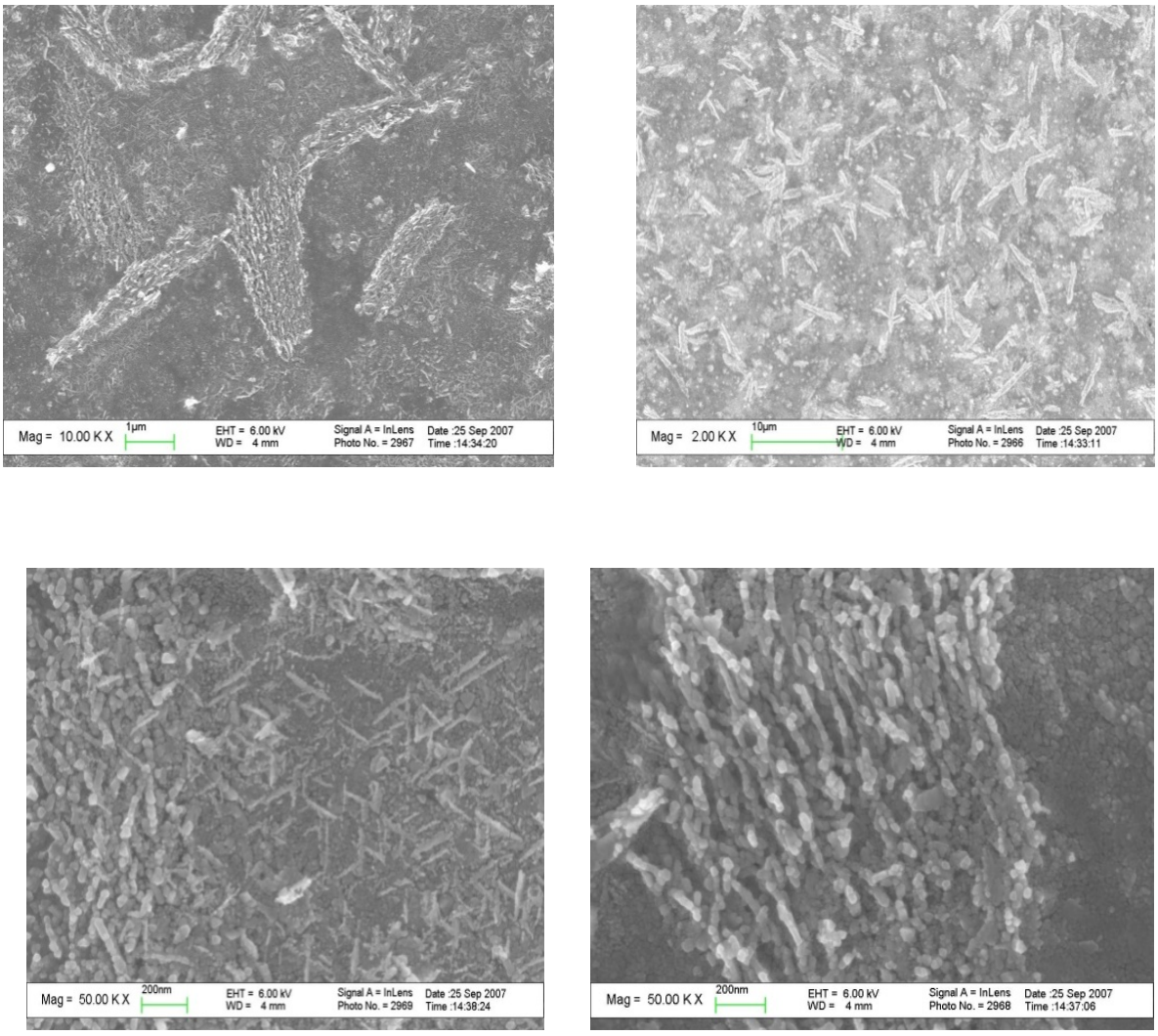
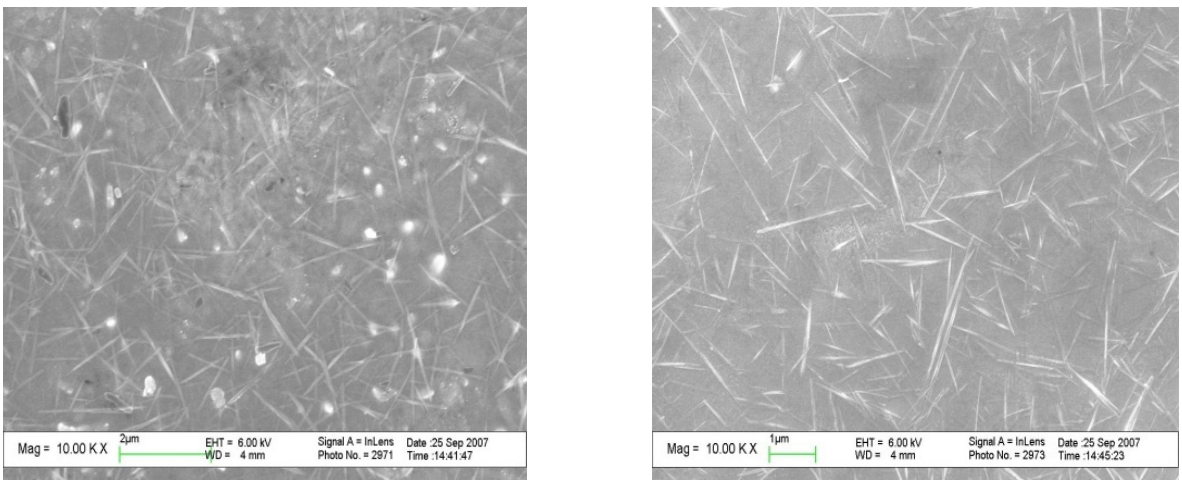


图 3-4b 无配位剂 ITO 薄膜:15 次提拉,450℃热处理后的 SEM 图

从图 3-4c 还可以看出， AcAc 配位的 ITO 薄膜采取缓冷的热处理制度时，其中主要的缺陷是纳米线 In_20_3 的不均匀析出。



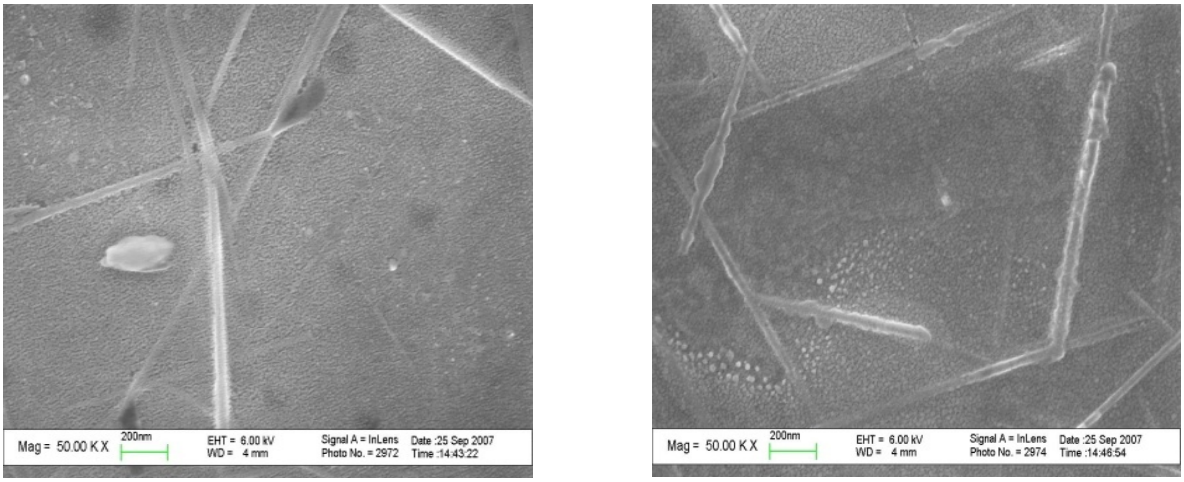


图 3-4c AcAc 配位 ITO 薄膜:23 次提拉,450℃热处理后的 SEM 图

3.3 ITO薄膜的性能及结果分析

3.3.1 ITO薄膜的电学性质

ITO 薄膜的导电特性在很大程度上取决于氧空位和由于 Sn^{4+}进入 In_2O_3 的晶格而产生的施主掺杂，这两者都会造成 ITO 薄膜中载流子浓度增加。同时 ITO 薄膜本身的致密度对薄膜的导电性会产生较大的影响，根据无机材料的导电性文献指出，涂膜层数与薄膜厚度近似呈直线关系[65]。因此，可以把涂膜层数归结为膜厚对薄膜性能的影响。由于溶胶与基片的润湿性较差，最初涂成的薄膜厚度较小，在此基础上继续涂膜时，溶胶在已形成薄膜上的润湿性大大增强，所以薄膜的厚度也就相应大大增加。所以涂膜层数越多，薄膜就越厚，薄膜的致密度也就相应大大增加。

根据无机材料的导电性原理，薄膜本身的致密度对薄膜的导电性会产生较大的影响，对于疏松多孔的无机材料，其孔隙与杂质成分都会增大材料的电阻率。所以，当溶胶浓度和涂膜层数增加时，薄膜的厚度也相应增加，薄膜的致密度也随之增加，薄膜的电阻率相应降低。薄膜厚度的增加，薄膜晶化程度的提高和晶粒尺寸的增大弱化了晶粒间界的散射，导致载流子的寿命和迁移率的提高[66]，薄膜的电阻率也随之下降。

图 3-5a-c 显示了玻璃基体在不同配位剂的溶胶中经各次提拉并进行热处理后的方阻值。从该图可以看：不同配位剂的溶胶制备,450℃退火，掺杂浓度为 10%的 ITO 薄膜方块电阻随提拉层数的变化关系有着共同点。即随着膜厚的增大，方块电阻显著减小，这是因为薄膜的增厚促进了 ITO 的结晶化，晶粒趋十完整、致密，晶界相减少，从而减小了自由载流子迁移散射率，电子迁移率增大，导电性提高。但是薄膜厚度与

提拉次数关系并不是呈线性增加关系，当薄膜层数超过一定次数后再增加膜层数薄膜厚度改变不大，这说明虽然可以通过增加镀膜次数来增加膜厚，从而降低薄膜的方块电阻，但是其重复次数是受到限制的[67]。

不同配位剂的溶胶对薄膜导电性的影响也有着显著的不同。

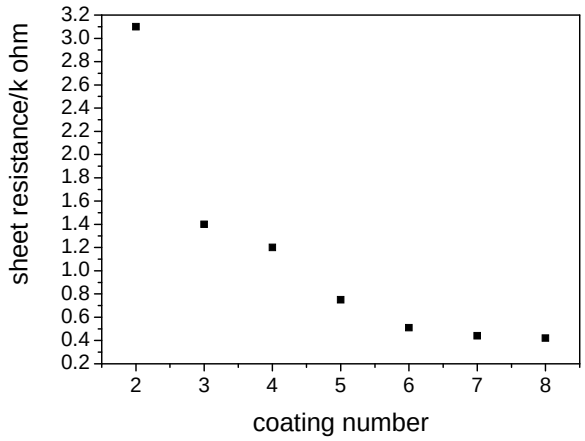


图 3-5a DEA 配位 ITO 薄膜表面电阻与提拉次数的关系

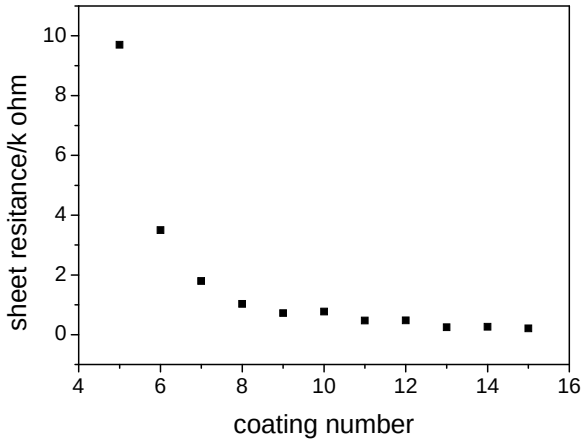


图 3-5b 无配位剂 ITO 薄膜表面电阻与提拉次数的关系

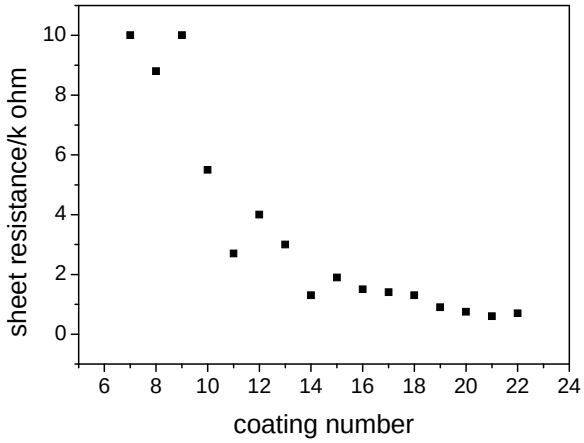


图 3-5c　AcAc 配位 ITO 薄膜表面电阻与提拉次数的关系

从图 3-4a 可以看出：DEA 配位的 ITO 薄膜表面是由均匀的纳米粒子组成。实验测量了其多点的表面电阻，表 3-1 的数据显示表面电阻的波动范围在 10%以内。

表 3-1　表面电阻的分布

	Sheet resistance/Ω	
Sample: DEA	Side:A	Side:B
	380	512
	407	423
	443	435
Average	410	456.7

3.3.2 薄膜样品的 H_2/Ar退火实验

H2/Ar 气氛下退火结果表明，氢原子的加人增强了 ITO 薄膜品向的择优取向和晶粒的生长[68]，从而更有效地提高了 ITO 薄膜的电导率

表 3-2a　DEA 配位 ITO 薄膜退火前后表面电阻的对比

Sample:	退火前	退火后	退火前	退火后
DEA	side:A	side:A	side:B	side:B
	380	229	512	321
	407	250	423	308
R□/Ω	443	266	435	326
Average	410	248	456.7	318

表 3-2b　无配位剂 ITO 薄膜退火前后表面电阻的对比

Sample:	退火前	退火后	退火前	退火后
none	side:A	side:A	side:B	side:B
	237	175	162	192
	273	159	172	136
R□/Ω	321	153	202	117
Average	277	163	178.7	138

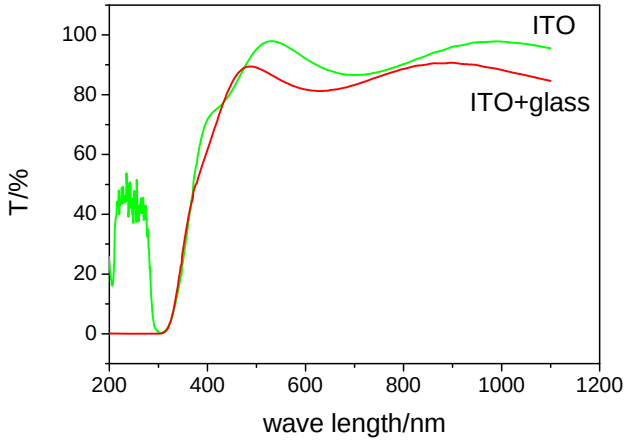
3.3.3 ITO薄膜的光学性能

ITO 透明导电薄膜在可见光范围(380-760nm)内的透光率如图 3-6a 所示，从该图中可以看出，在可见光范围内，采用溶胶凝胶法制备的 ITO 薄膜具有良好的的透光性能。对 8 次镀膜的玻璃基体，其在 500-700nm 范围内的透光率接近 90%。

通过 ITO 薄膜的透光原理可知:ITO 薄膜的高透明性是由于其禁带宽度大， ITO 薄膜的禁带宽度为 3.75eV，该值是指从导带底到价带顶的能量。随着薄膜厚度的增加，光吸收的波长逐渐红移，这说明随镀膜厚度的增加，ITO 薄膜的禁带宽度逐渐变窄。

光吸收系数，其值决定于薄膜能隙宽度，而这一系数是由材料的性质与光的波长所决定的。随着镀层厚度的增加，薄膜能隙变窄，呈上升的趋势。同时随着薄膜镀层的增加，薄膜中缺陷、晶界等成分不均匀处也大大增加，从而造成的光的散射，使得散射因子 S 和吸收因子 a 同时增加，使 ITO 薄膜的透光率下降。

由于凝胶膜中有机组分的挥发使得薄膜不能完全致密，薄膜中因溶剂组分的挥发造成的气孔、夹杂和成分不均匀处均会对光产生散射。同时在热处理过程中发生了结晶反应，新生成的晶界也会对薄膜产生折射和散射，造成透光率的下降。随着热处理温度的进一步升高和热处理过程的进一步进行，ITO 薄膜中的晶粒有长大的趋势，这样就使得由于晶界折射而导致的光吸收减少，同时 ITO 薄膜组元在扩散作用下成份趋近于均一，小尺寸的宏观缺陷在扩散的作用下也趋于消失，这样就减少了光的散射因子 S。



ITO	
wavelength/nm	T%
380	59.14
400	71.73
445	80.03
534	97.92
535	97.9
550	97.17
700	86.58
380-700 积分平均值	87.6

ITO	
wavelength/nm	T%
380	51.56
400	61.6
418	70.38
439	80.11
501	89.04
502	88.98
550	84.83
635	81.23
636	81.26
700	83.25
380-700 积分平均值	80.95

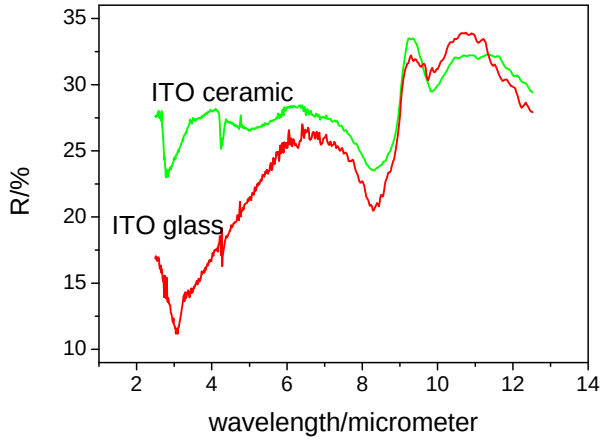
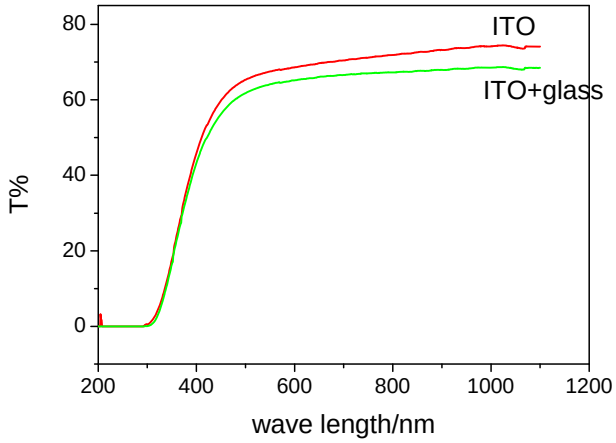


图 3-6a DEA 配位 ITO 薄膜光学性质:8 次提拉,450℃热处理



ITO	
wavelength/nm	T%
380	36.26
388	40.31
411	50.18
452	60.13
496	65.04
550	67.53
618	68.98
700	70.45
380-700 积分平均值	63.62

ITO+Glass	
wavelength/nm	T%
380	34.11
388	38.05
411	47.24
452	56.61
496	61.50
550	64.15
618	65.50
700	66.58
380-700 积分平均值	60.21

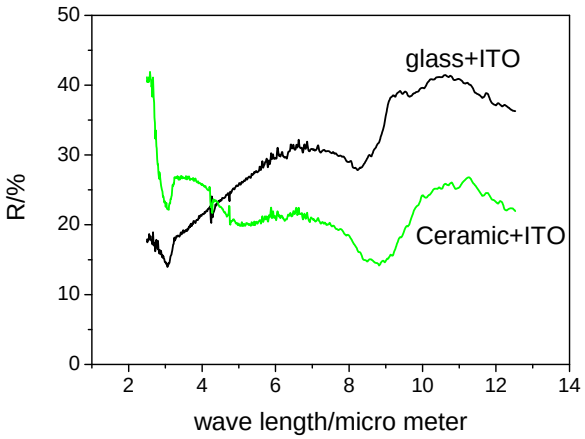
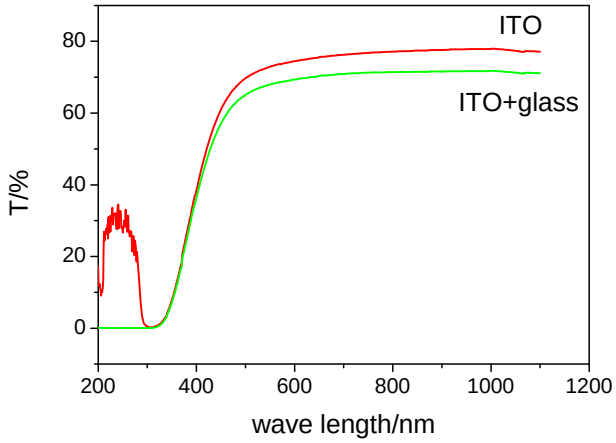


图 3-6b 无配位剂 ITO 薄膜光学性质:15 次提拉,450℃热处理



ITO	
wavelength/nm	T%
380	26.31
386	30.07
403	40.2
421	50.01
447	60.04
504	70.05
550	72.89
700	76.26
380-700 积分平均值	66.63

ITO+Glass	
wavelength/nm	T%
380	24.61
389	30.16
407	40.09
429	50.34
463	60.05
550	67.95
634	70.03
700	70.9
380-700 积分平均值	62.18

图 3-6c AcAc 配位 ITO 薄膜光学性质:23 次提拉,450℃热处理

3.4 小结

系统研究不同配位剂对溶胶-凝胶制备的 ITO 透明导电薄膜的表面结构及制得的 ITO 薄膜的光学和电学性能的影响。得出结论:对添加三种不同稳定剂的 ITO 溶胶进行了分析，深入系统探讨了三种不同稳定剂条件下溶胶的稳定性、微观结构。研究表明，以二乙醇胺为稳定剂情况下，薄膜具有良好的电学和光学性能。

第四章 透明导电氧化物纳米粉末

制备纳米粉末材料的方法有多种，主要包括溶胶-凝胶法、喷雾热解法、金属醇盐水解法和化学共沉淀法等。化学共沉淀法由于成本低、易于控制等优点，成为常用的超细粉末的制备方法。

在含有多种阳离子的溶液中加入沉淀剂，使金属离子完全沉淀的方法称为共沉淀法。在难溶盐的溶液中，当浓度大于它在该温度下的溶解度时，就出现沉淀。或者说，在难溶电解质的溶液中，如果溶解的阴、阳离子各以其离子数为乘幂的浓度的乘积(即离子积)大于该难溶物的溶度积 K 时，这种物质就会沉淀下来。

4.1 反应体系pH值的理论分析

要制备高导电性能的超细粉体，多种金属离子在水解过程中要同时沉淀[69]，形成复合前驱体。为了从理论上预测共沉淀反应最佳的 pH 值，需要对反应体系进行热力学分析。

根据络合平衡，可计算出氢氧化物析出最佳 pH 值[70]。依据络合平衡，在强碱性溶液中：

$$M(OH)_n + mOH^- \ <==> \ M(OH)^{m-}_{n+m} \qquad (4\text{-}1)$$

$$即 \ M^{n+} + (n+m)OH^- <==> M(OH)^{m-}_{n+m} \qquad (4\text{-}2)$$

根据林旁的处理方法：

$$C_M/[M]= \alpha_{M(OH)n}=1+\beta_1[OH^-]+\beta_2[OH^-]^2+\beta_3[OH^-]^3+ \ldots\ldots +\beta_{n+m}[OH^-]^{n+m} \qquad (4\text{-}3)$$

可求得沉淀完全时溶液的 pH 值。C_M 为金属离子原始浓度，[M]为完全沉淀时的金属离子溶度。当 $C_M/[M] \geqq 1000$ 时，可认为金属离子已经完全沉淀。

4.2 核壳结构ZnO光催化剂的制备与性能研究

4.2.1 前言

复合纳米粒子的制备和性能研究是纳米材料科学研究的热点之一。近年来核壳结构的复合半导体纳米微粒的研究引起了人们极大的兴趣[71]。根据半导体价带顶、导带底的相对位置的不同，无机核壳型纳米复合微粒分为两类[72]：第一类其特征是：壳层导带底的能量高于核层导带底的，同时壳层价带顶的能量低于核层价带顶的。因

此电子和空穴都束缚在核中。第二类其特征为：核层的价带顶和导带底的能量均低于（或者高于）壳层的价带顶和导带底的能量。因此一种载流子大部分地被束缚在核层中，而另一种载流子则被束缚在壳层中。因为载流子的空间分离，第二类无机纳米核壳材料被认为拥有很多新颖的性质。

近年来，环境污染日益严重，利用半导体材料的光催化作用来治理环境污染越来越引起人们的重视[73]。TiO_2 具有光催化活性高、稳定性好、对人体无害等优点。但 TiO_2 生产工艺复杂，成本较高。大量使用 TiO_2 作催化剂来进行污水处理则很不经济。因为 ZnO 的光催化机理与 TiO_2 相似，所以其是 TiO_2 光催剂合适的替代品。

ZnO 在溶液中光催化氧化降解有机物是由于半导体被紫外光激发在其表面产生电子-空穴对（Eq.4-4）[73,74]。只有抑制光生电子和空穴的复合，才能使光生载流子更有效地引发光催化反应。高氧化势的空穴(h+VB)可以直接氧化有机物（dye）而变成活性中间体(Eq.4-5)。非常有活性的•OH 基能通过分解水(Eq.4-6)或者由空穴与 OH−反应生成(Eq.4-7)。•OH 基是一种氧化能力特别强的非选泽性氧化剂（E0=+3.06 V），因此可以使多种有机物部分或完全矿物质化。

$$ZnO + h\nu \rightarrow ZnO_e{-}CB + h{+}VB_ \quad (4\text{-}4)$$

$$h{+}VB + dye \rightarrow dye\bullet{+} \rightarrow \text{oxidation of the dye} \quad (4\text{-}5)$$

$$h{+}VB + H_2O \rightarrow H^+ + \bullet OH \quad (4\text{-}6)$$

$$h{+}VB + OH^- \rightarrow \bullet OH \quad (4\text{-}7)$$

催化剂表面的导带电子把氧分子(e−CB)还原成超氧阴离子(Eq. 4-8)，此原子团在存在有机电子食体时,形成有机双氧物(Eq.4-9)或双氧水(Eq.4-10)。

$$e{-}CB + O_2 \rightarrow \bullet O_2^- \quad (4\text{-}8)$$

$$\bullet O_2^- + dye \rightarrow dye - OO\bullet \quad (4\text{-}9)$$

$$\bullet O_2^- + HO_2\bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4\text{-}10)$$

研究已经表明•OH 基是有机物矿物质化的首要原因。其机理可表示为 Eq.4-11。

$$\bullet OH + dye \rightarrow \text{degradation of the dye} \quad (4\text{-}11)$$

SnO2 带隙为 3.8ev，ZnO 带隙为 3.2ev，ATO/ZnO 核壳结构为第二类核壳结构（如图 1 所示）。这种核壳结构有利于电子、空穴的分离。空穴主要被限制在 ZnO 壳层中，而电子则几乎被束缚在 ATO 核层内。根据上述光催化机理，载流子的空间分离将会抑制催化剂表面载流子的复合，促进催化活性原子团的生成，以提高催化剂的催

化活性。

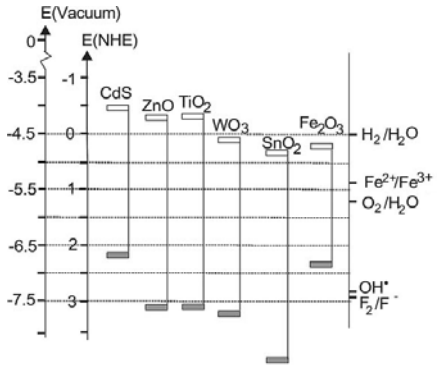


图 4-1　半导体的能带图

本文采用化学共沉淀法制备一种新型的核壳结构光催化剂 ATO/ZnO 纳米粒子，并测试其光催化活性。运用 X 射线衍射和 zeta 电势仪分别研究了纳米粒子的物相和核壳结构。

4.2.2 实验

采用化学沉淀法[75,76]，以 $SnCl_4.5H_2O$、$SbCl_3$、$(CH_3COO)_2Zn$、NaOH 和 $NH_3.H_2O$ 为原料合成 ATO / ZnO 纳米粒子，按摩尔数比 Sn：Sb：Zn=1：0.13：0.22 称好一定量的药品。药品均为分析纯。

（1） 纳米 ATO/ZnO 的制备

将 $SnCl_4.5H_2O$ 和 $SbCl_3$ 分别溶于一定量浓度为 2mol/L 的盐酸中，并混合形成透明强酸性混合盐溶液；将 20gNaOH 溶解于 250ml 纯水中，放入恒温水浴中，水浴温度为 70℃。向 NaOH 溶液中滴加混合盐溶液，直至 pH 值达到 2，继续反应 15min。反应完毕后，多次离心洗涤前驱物沉淀，并超声分散配制成一定浓度的前驱体胶体溶液；随后将乙酸锌（$(CH_3COO)_2Zn$）溶液加入胶体溶液中，再滴入一定量的 $NH_3.H_2O$ 溶液使 Zn^{2+}沉淀，过滤洗涤得到最终前驱物；在 100℃条件下干燥 3 小时后，600℃煅烧 3 小时，得到 ATO/ZnO 纳米粉。

（2）结构表征和性能测试方法

纳米粒子的 zeta 电势的测试采用 Malvern ZEN2600 Zeta 电势仪。 利用 Bio-rad FTS 3000 分光光度计来测量粉末的傅立叶红外光谱。粉末的 X 射线衍射图由

RIGUKUD/MAX-1200 X 射线衍射仪来测得。

光催化活性测试实验在自制的圆筒玻璃反应器中进行。将 600ml、10mg/L 亚甲基兰溶液倒入该反应器，然后加入 0.3 g 样品，先用曝气以及搅拌装置搅拌曝气 30 分钟，接着讲反应器放入恒温水槽（25℃）中；高压汞灯（125 瓦）预热 30 分钟，待光强稳定后置于反应器溶液中央。

4.2.3 结果与讨论

（1）纳米粒子的核壳层结构

分别测定了纳米 ATO/ZnO 和 ATO 粒子的 Zeta 电势，结果见表 1。纳米 ATO/ZnO 核壳结构的表面为 ZnO，而 ZnO 的等电点为 9，因此在中性时应该带正电（如表 4-1a 所示）;ATO 的等电点为 4 左右，中性条件下表面带负电（如表 4-1b 所示）[76]。实验结果证实制备的纳米粒子为 ATO/ ZnO 核壳结构。

Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV)
1	10.95	2.78
2	11.96	3.10
3	14.19	2.75
4	12.68	3.06
5	12.63	2.87
Mean	12.48	2.91
Std. Error	0.53	0.07

表4-1a PH=7时ATO/ZnO核壳结构的Zeta电位

Run	Zeta Potential (mV)	Half Width (mV
1	-44.69	2.91
2	-29.32	2.86
3	-34.37	3.62
4	-36.31	2.88
5	-33.82	7.64
Mean	-35.70	3.98
Std. Error	2.52	0.93

表 4-1b PH=7 时 ATO 的 Zeta 电位

（2）晶体结构分析

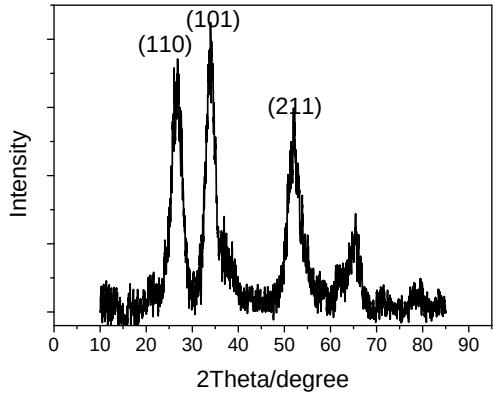


图4-2 纳米ATO／ZnO粒子的XRD图

XRD 表明晶体结构为 SnO_2 四方相结构（JCPDS card 41-1445），没有出现 ZnO 对应的峰。说明核壳结构中，核层为晶态，而壳层却为非晶态的。利用 Scherrer 公式计算可知，ATO 的晶粒大小大约为 3nm。

（３）光催化性能

实验对比测试了 ATO／ZnO（样品１）和纯 ZnO（样品２）粉末的光催化性能。样品 1 中 ATO：ZnO 的摩尔比大约为 6：1。从图 3 可以看出,当溶液含相同量的粉末时，ATO／ZnO 没有纯 ZnO 的催化效果好，这主要与壳层ＺｎＯ非常薄且仍为非晶态有关，很大程度上削弱了 ZnO 的光催化活性。在今后的工作中，将探讨如何制备壳层为晶态的核壳结构，将促进催化剂活性的进一步提高。

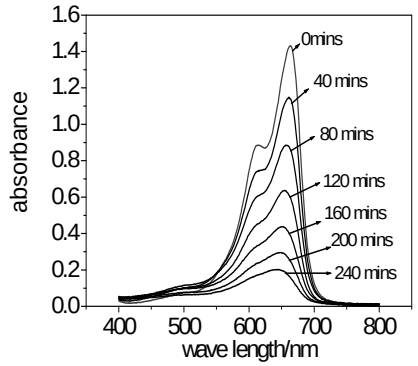


图4-3a　ATO/ZnO光催化降解亚甲基兰的紫外-可见光谱

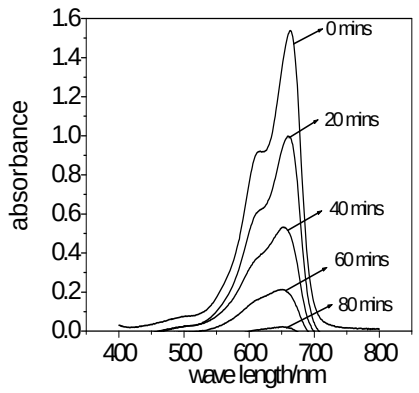


图4-3b　ZnO光催化降解亚甲基兰的紫外-可见光谱

4.2.4 结论

本实验采用沉淀法制备的第二类核壳结构 ATO/ZnO 纳米粒子的核层为晶态 ATO，而壳层为非晶态的 ZnO。其促进了半导体表面载流子的空间分离，能提高光催化剂的催化活性。

第五章 结论与展望

透明导电薄膜具有透光率高，导电性好，硬度高，红外热反射特性等优点，广泛应用于平板液晶显示器,太阳能电池,触摸屏等不同的光电器件中。目前得到应用的ITO 薄膜主要是采用磁控溅射工艺制备的，但成本昂贵。本研究的主要工作是系统研究不同配位剂对溶胶-凝胶制备的 ITO 透明导电薄膜的表面结构及薄膜的光学和电学性能的影响。得出结论如下:

(1)对添加三种不同稳定剂的 ITO 溶胶进行了分析，深入系统探讨了不同稳定剂条件下溶胶的稳定性和结构。研究表明，以二乙醇胺为稳定剂的情况下，薄膜具有良好的电学和光学性能。

(2)通过 DTA-TG, FTIR 等分析方法分析了 ITO 透明导电薄膜从不同配位剂的凝胶态向结晶态的转变过程。研究表明，以二乙醇胺为稳定剂情况下，当热处理温度超过409℃时，薄膜的相转变过程基本完成，最适合在玻璃基片上制备 ITO 透明导电薄膜。

(3)对于相同的基体材料，当 ITO 薄膜的配位剂不同时，构成薄膜的表面形态、粒子尺寸和孔隙尺寸均明显不同。

(4)成功制备了可见光透过率大于 80%、表面电阻接近 400 欧姆的 ITO 薄膜。

(5)采用化学沉积法制备了 ATO/ZnO 核-壳结构纳米粒子，载流子的空间分离提高了该结构纳米粒子的光催化性能。

参考文献

[1] 蔡殉,王振国.透明导电薄膜材料的研发态势[J].功能材料信息,2005,2(1):15-23

[2] K.L.Chopra,S.Major,D.K.Pandya. Transparent Conductors--A Status Review[J]. Thin Solid Films,1983,102:1-46

[3] 李世涛,乔学亮,陈建国.透明导电薄膜的研究现状及应用[J].激光与光电子学进展,2003,40(7):53-59

[4] 刘玉萍,陈枫,郭爱波等.AZO 透明导电薄膜的制备技术及应用进展[J].真空与低温,2007,13(1):1-5

[5] 韩雪,夏慧,吴丽君.透明导电膜及靶材[J].电子元件与材料,1998,17(1):30-35

[6] 李玲,向航.功能材料与纳米技术[M].北京:化学工业出版社,2002

[7] 张亚萍,殷海荣,黄剑锋,李启甲.透明导电薄膜的研究进展[J].光机电信息,2006,2:56-60

[8] 刘高斌,冯庆,李丽等.p 型透明导电氧化物薄膜的研究进展[J].真空科学与技术学报,2005,25(6):444-448

[9] Brian G. Lewis, David C. Paine.Applications and Processing of Transparent Conducting Oxides [J].MRS Bulletin,2000,08:22-27

[10] 裘著有,许启明,赵鹏,田晓珍.ITO 薄膜特性及发展方向.西安建筑科技大学学报(自然科学版) [J].2004,36(1):109-112

[11] 何维凤,赵玉涛,李素敏,李长生.柔性透明导电薄膜的研究现状应用及趋势[J].材料导报.2005,19(3)：32-36

[12] Roy G. Gordon. Criteria for Choosing Transparent Conductors [J].MRS Bulletin 2000,08:52-57

[13] 王振国,蔡殉.金属基复合透明导电多层膜的研究进展[J].机械工程材料,2005,29(2):1-3

[14] Hideo Hosono. Recent progress in transparent oxide semiconductors:Materials and device application[J]. Thin Solid Films 2007,515:6000-6014

[15] Hiroshi Kawazoe,et al.Transparent p-Type Conducting Oxides Design and Fabrication of p-n Heterojunctions [J]. MRS Bulletin 2000,08:28-36

[16] 张曙,等.应用铟源的反应蒸发制备 In_2O_3 透明导电膜[J].无机材料学报, 1996 , 11(3) :510-514

[17] Shigesato,et al . Electrical and structural properties of low resistivity tin-doped indium oxide films[J].Journal of Applied physics ,1992 ,71(7) :3356-3364

[18] 姜燮昌,胡勇.ITO 膜透明导电玻璃的应用前景及工业化生产[J].真空,1995,6:1-8

[19] Cristian Viespe, Ionut Nicolae,et al. ITO thin films deposited by advanced pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(24), 8771-8775

[20] 罗文秀,等.In_2O_3:Sn 膜的 MOCVD 技术研究[J].电源技术,1991,(1):251-253

[21] Daoudi K, et al .Tin - doped indium oxide thin film deposited by sol-gel dip-coating technique [J]. Materials Science and Engineering ,2002 ,21 :313-317

[22] Djaoued Y, et al . Sol-gel-prepared ITO film for electrochromic system[J].Thin Soild Film ,1997 , 293 :108-112

[23] 李芝华,任冬燕.溶胶-凝胶法制备 ITO 透明导电薄膜的研究进展[J].材料导报, 2005,19(5):4-6

[24] 马俊.新的透明导电膜-----氧化锌膜[J].中国玻璃,2006,1:45-48

[25] 李金辉,杜朝军.浅色导电粉末的制备[J].中国涂料,2004, (8):27-29

[26] 杜仕国.导电涂料的研究及进展[J].塑料工业,1995, (6):21—25

[27] 姚超,吴凤芹,林西平,汪信.浅色导电云母粉研制[J].非金属矿,2003,26(4):15-18

[28] 夏华,张伟,钱建荣.白色重晶石导电颜料的制备[J]．精细化工．2000，17(5): 284-286

[29] 王晓丽,杜仁国,王胜岩.防静电涂料用导电填料[J].涂料工业,2002,32(4):29-31

[30] 许国根,贾瑛,张剑.隐身伪装技术与化工新型材料的应用[J].化工新型材料, 2001, 29(11):1-5

[31] 傅敏,狄志剐,袁立新.浅色抗静电涂料的研制[J].涂料工业,2001,31(9):7-9

[32] 张阳生.关于导电涂料导电性能的研究[J].塑料工业,1996,(1):12-16

[33] 王自荣,余大斌,於定华,等.ITO 涂料在 8～14 微米波段红外发射率的研究[J].红外技术,1999,21(1):41-44

[34] 刘小强等.国内纳米 ATO 导电粉体制备的研究现状[J].表面技术,2005,34(4):6-8

[35] 陈杏娟.纳米 ATO 导电粉的研究进展及应用[J],上海建材,2004,(1):12-14

[36] 吕志伟,姚吉升,陈志飞.纳米 ITO 粉的制备技术及其应用[J].2003,19(5):40-42

[37] Chen Z Y.Zhaug D J.Qian Y T.Preparation and application of ultra-fine powders by spray pyrolysis method[J].Bull.Chin.Sili.Soc.1988, 6: 54-61

[38] K.Y.C.P.U..Preparation and characterization of fine indium tin oxide powders by a hydrothermal treatment and postannealing method[J]. Mater.Res.,2000,15(6): 1404-1408．

[39] 李风光,郭丽荣,刘东平,等.化学液相共沉淀制备纳米级 In_2O_3（SnO_2）粉体[J].粉末冶金工业,1999,9(3):22-24

[40] 高愈尊,李永宏,张泰宋.铟锡氧化物纳米粉的显微结构[J].中国有色金属学报,1998, 8(2):278-281．

[41] B.C.Kim,et al．Synthesis of cubic and rhombohedral phased nanocrystaline SnO2 doped In_2O_3 [ITO] powders with coprecipitation method[J].Mat.Res.Soc.,2000, 581: 27-32

[42] S. H. Kim, et al.The effect of additive and sintering conditions in the formation of ITO powder obtained from Indium Nitate and Tin Chloride[J].Hwahak konghak. 2002, 40(4): 411-414

[43] 宋伟明,周惠良,胡奇林,等.铟锡氯化物纳米晶的溶胶凝胶法合成[J].宁夏大学学报(自然科学版).2000,21(4):339-341

[44] P．Sujatha, Devi．M．Chatterjee, D．Ganguli．Indium tin oxide Nano-particles through an emulsion technique[J].Mater. Lett.,2002,55:205-210

[45] 胡勇胜,陈文,徐庆.溶胶-凝胶陶瓷薄膜制备工艺技术的研究[J].陶瓷工程,2000,6:7-9

[46] 金原粲著,杨希光译,王国强校.薄膜的基本技术.科学出版社.1982

[47] 张以忱.真空工艺.真空,2003,2:63-66

[48] 卢安贤,丁子上.溶胶-凝胶法和光学材料[J].材料导报,1993,l:69-72

[49] 李宁,卢迪芬,陈森凤.溶胶一凝胶法制备薄膜的研究进展[J].玻璃与搪瓷,2004,32(6):50-55

[50] Sutapa Roy Ramanan. Dip coated ITO thin-films through sol-gel process using metal salts[J]. Thin Solid Films ,2001,389:207-212

[51] Seon-Soon Kim, Se-Young Choi, Transparent conductive ITO thin films through

the sol-gel process using metal salts [J]. Thin Solid Films ,1999,347:155-160

[52] 李芝华,李晶,任冬燕.ITO 透明导电薄膜的溶胶凝胶法制备及结构表征[J].稀有金属与硬质合金,2004,32(4):21-24

[53] M.J. Alam, D.C. Cameron. Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol-gel process[J]. Thin Solid Films,2000, 00:455-459

[54] Yasutaka Takahashi, Shinya Okada,et. Dip coating of ITO films[J]. Journal of Non-Crystalline Solids 1997,218:129-134

[55] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi. Electronic transport in tin-doped indium oxide thin films prepared by sol-gel technique[J]. J. Appl. Phys, 1998, 83(4): 2139-2141

[56] 朱良漪,孙亦梁,陈耕演.分析仪器手册,第一版,化学工业出版社.1997:215

[57] 陆家和,陈长彦等.现代分析技术,第一版,清华大学出版社,1995:12

[58] 田民波,刘德令.《薄膜科学与技术手册》,机械工业出版社,1991:133

[59] 宗祥福等.《电子材料实验》,复旦大学出版社,2004:1

[60] 李芝华,任冬燕.溶胶凝胶法制备 ITO 透明导电薄膜的工艺研究[J].材料科学与工艺,2006,14(2):174-177

[61] 吴春春,杨辉,陆文伟.sol-gel 法制备 ATO 透明导电薄膜[J]. 电子元件与材料,2005, 24(3) :44-46

[62] Keishi Nishio, Tananori Sei, Toshio Tsuchiya. Preparation and electrical properties of ITO thin films by dip-coating process[J]. Journal of Materials Science, 1996,31 :1761- 1766

[63] M.J. Alam, D.C. Cameron. Characterization of transparent conductive ITO thin films deposited on titanium dioxide film by a sol-gel process[J]. Surface and Coating Technology,2001,142-144:776-780

[64] A. Beaurain, et al. Effects of annealing temperature and heat-treatment duration on electrical properties of sol–gel derived indium-tin-oxide thin films[J]. Thin Solid Films, 2008, 516, (12):4102-4106

[65] T Schuler, M.A.Aegerter. Optical,electrical and structural properties of sol-gel ZnO:Al coatings[J]. Thin Solid Films, 1999,351: 125-131

[66] P.K. Biswas, et al. Effects of tin on IR reflectivity, thermal emissivity, Hall mobility and plasma wavelength of sol–gel indium tin oxide films on glass[J]. Materials Letters, 2003,57:2326–2332

[67] Xueao Zhang, Wenjian Wu, Tian Tian, Yahui Man, Jianfang Wang. Deposition of transparent conductive mesoporous indium tin oxide thin films by a dip coating process[J]. Materials Research Bulletin, 2008, 43(4):1016-1022

[68] M.J. Alam, D.C. Cameron. Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmospheres[J] .Thin Solid Films, 2002, 420-421:76-82

[69] 李广平,马忠革,闫锋.对两性氢氧化物最佳析了 pH 值的探讨[J].锦州师范学院学报(自然科学版),2002,23(1):27-28

[70] 杨建广,唐谟堂,杨声海.唐超波,陈永明.Sn（Ⅳ）-Sb（Ⅲ）-NH_3-NH_4Cl-H_2O 体系热力学分析及其应用[J].中南大学学报(自然科学版)2005,36(4):582-586

[71] 于乃森,李玲,郝霄鹏,徐现刚. 核壳型复合半导体纳米粒子的研究[J].材料科学与工程学报,2004,22(3):432-435

[72] Sungjee Kim,Brent Fisher,et al.Type-II Quantum Dots: CdTe/CdSe(Core/Shell) and CdSe/ZnTe(Core/Shell)Heterostructures[J].J.AM.CHEM.SOC.,2003,125(38): 11466-11467

[73] N. Daneshvar，D. Salari，A.R. Khataee．Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO2[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2004,162:317-322

[74] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller .[J]. Photoinduced reactivity of titamium dioxide[J].Progress in Solid State Chemistry, 2004,32(1-2): 33-177

[75] 陈彩选,黄浪欢,刘应亮．核壳结构 TiO2 光催化剂的制备和性能功能材料[J]. 2006,37(9):1358-361

[76] Min-Hung Liao,Chih-Hsiung Chen,et al. [J]. Preparation and properties of amorphous titania-coated zinc oxide nanoparticles[J]．Journal of Solid State Chemistry 2006,179:2020-2026

攻读学位期间发表论文及专利

1. 张英，徐雪青，徐刚，李新军，核壳结构 ZnO 光催化剂的制备与性能研究，功能材料,2007,A07:2158-2160
2. 徐雪青、张英、徐刚等，一种表面具有透明热反射涂层的陶瓷制品及其制备方法，国家发明专利，专利申请号 200710032002.8.

致　谢

首先感谢我的导师徐刚博士。是导师带我进入了纳米材料领域，使我对纳米材料产生了浓厚的兴趣。感谢导师为我提供了完善的实验条件，宽松的学习、生活环境，及多次参加学术会议与各种优秀人物见面交流的机会。导师渊博的学识、敏锐的洞察力、开阔的视野、昂扬的斗志、风趣幽默的个性潜移默化的影响了我，并将令我受益终生。

感谢徐雪青博士对我在课题上的悉心指导，在我实验、写作发表论文、申请国家专利的过程中，徐老师给予了耐心的指导。徐老师严谨治学的态度、刻苦钻研的精神，是我学习的榜样。课题进行过程中，舒杰老师也提供了很多信息和帮助，在此表示感谢。

感谢徐华毕和王银铃同学为我联系中山大学和华南理工大学测试中心，感谢中科院广州能源研究所测试中心的老师们，帮助我完成一系列样品测试。感谢实验室黄春明、陈德明、陈丽华、王春平、何云富、黄志峰、曾恩明和梁庆等同学的大力配合，黄华凛、吴昌宏、曾晓玲等同事对我实验过程中也提供大量的帮助，在此一并感谢！感谢我的家人及多年来关心和支持我的朋友们！