



摘要

透明导电氧化物薄膜在光电产业扮演着很重要的角色。目前应用广泛的透明导电氧化物薄膜主要有氧化铟锡薄膜 (ITO)、氧化锌铝膜 (AZO)、掺铋氧化锡 (ATO) 等。

铟锡氧化物 (ITO) 是制造透明电极的重要材料。ITO 薄膜导电性好, 对可见光透明, 对红外反射性强。ITO 结构中的氧空位和锡掺杂使得它具有很强的导电性, 较大的能带间隙宽度 ($E_g > 3\text{eV}$) 使得它具有很强的光透明性。

因为 ITO 薄膜的优良光电性能、很强吸附能力、硬度高、化学性质稳定, 使得 ITO 薄膜广泛地应用于很多领域: 太阳能电池、液晶显示器、现代战机和巡航导弹的窗口等。

在铟锡氧化物 (ITO) 的研究领域里, 有关 ITO 薄膜的研究进行了几十年。为了满足光电产业界对 ITO 薄膜的强大需求, ITO 粉体的制备生产技术和薄膜的形成取得了很大的成效。目前, 工业界主要是先将 ITO 粉制成靶材, 再利用直流磁控溅射工艺, 在材料的表面形成 ITO 薄膜。制备 ITO 粉体的方法有: 液相沉淀法、减压-挥发氧化法、喷雾热分解法、共沉淀法、溶胶-凝胶法等。

金属铟和锡都是我国富产的有色金属, 但是我国所用的 ITO 材料仍然来源于进口。因此, 我们迫切要求改变原料廉价出口、产品高价进口的局面, 以满足高技术领域对 ITO 薄膜材料的需求, 创造巨大的经济效益与社会效益。

在这篇文章里, 我们尝试用改进的水热法来制备 ITO 纳米粉末。将铟锡氢氧化物置于充满氩气的高压釜, 在 300°C , 2MPa 的条件下就可制得 ITO 的纳米颗粒。该方法与以前的方法相比, 反应条件更加的柔和, 在 300°C 就生成了 ITO 粉末, 粒径大小为 $10\text{-}20\text{nm}$, 并且产物粒径的大小与前驱物的大小没有关系, 这在工业界具有很重要的应用意义。

关键字: 低温; 铟锡氧化物; 高压釜; 制备



Abstract

Transparent conductive oxide (TCO) film plays an important role in photoelectron industry. There are many kinds of transparent conductive oxide. The main transparent conductive oxide include indium tin oxide (ITO), Al-doped ZnO (AZO), tin antimony oxide (ATO) etc.

ITO is important material of making the transparent electrode. ITO has both high conductivity and high optical transmittance. The substitutional oxygen vacancies and tin contributing to its high conductivity. The high optical transmittance of ITO films is a direct consequence of it being a wide band gap ($E_g > 3\text{eV}$).

Due to its excellent electro-optical properties such as high electrical conductivity, transparency to light, high substrate adherence, good hardness, and chemical inertness the applications in various fields: transparent electrodes for display devices, transparent coatings for solar energy heat mirrors, windows films etc.

Among all of the investigations on ITO, the research on its thin films has been the most interesting issue for several decades. To satisfy the requirements of the wide applications of ITO thin films, a lot of research efforts have been made on the preparation of ITO films, and various manufacturing techniques such as evaporation, reactive electron evaporation D.C. and R.F. magnetron sputtering reactive thermal deposition and sol-gel process have been successfully developed.

Our country has much metal of Indium and tin, but the ITO was mainly imported. Therefore, it is critical that we must change the position of importing ITO in high price and exporting material in low price.

In this work, the ITO nanometer powders were tried to be prepared by the hydrothermal method.



Here, we report a very simple technique for the preparation of ITO nano-particles at a temperature as low as 300°C. The method was improved based on the hydrothermal method. Put the precursor (indium-tin-hydroxide) into a stainless steel autoclave filled of Ar and heat the autoclave at the temperature of 300°C and pressure of 2 MPa for 3 hours. ITO nano-particles was prepared. The shape, particle size and crystallize condition of ITO nano-particles were analyzed by XRD and TEM. Compared this method with the past, the circumstance of preparation is much softer. It has the very important meaning in the industry field.

Key words:

Low temperature; Indium-Tin-Oxide; Autoclave; Preparation



第一章 绪言

§ 1.1 透明导电氧化物

§ 1.1.1. 透明导电氧化物薄膜介绍

透明导电薄膜 (Transparent and Conductive Oxide简称TCO) 有很多种类, 目前主要有: 金属膜系、金属氧化物透明导电薄膜、其它化合物膜系、高分子膜系、复合膜系等, 但其中占主导地位的还是氧化物薄膜。常见的氧化物薄膜有: 氧化铟锡薄膜 (Indium-Tin-Oxide简称为ITO)、氧化锌铝膜 (Al-doped ZnO, 简称AZO), 它们在实际生活中具有很广泛的实际应用价值。

很早以前, 人们就开始对金属氧化物透明导电薄膜进行研究。透明的材料能带间隙宽度较大 ($E_g > 3\text{eV}$) 而自由电子少; 电导率高的材料又往往因为自由电子多而不透明, 例如金属。物质的透明性和导电性这一矛盾的两面性总是激励着人们不断的探索, 希望寻求到“鱼与熊掌”可兼得的理想材料。从物理学的角度看, 透明导电薄膜同时具有上述矛盾的两面性, 即物质的透明性和导电性, 因此, 人们对这种材料有着浓厚的兴趣。1907年, Bakdeker 第一个报道了氧化镉透明导电薄膜 (CdO)。1950年前后出现了硬度高、化学稳定的 SnO_2 基和综合光电性能优良的 In_2O_3 基薄膜, 并制备出最早有应用价值的, 在玻璃盖内表面形成透明导电膜 (NESA)- SnO_2 薄膜。从1980年开始, 人们开始对 ZnO 基薄膜进行研究并一度火热, 近几年又研究了 ZnO_2 - SnO_2 、 ZnO_2 - In_2O_3 、 CdSb_2O_6 、 MgIn_3O_4 、 $\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{In}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$ 、 CdIn_2O_4 、 Cd_2SnO_4 、 GaInO_3 、 Zn_2SnO_4 等复合氧化物 TCO 薄膜^[1, 2]。

§ 1.1.2. 透明导电薄膜的研究现状

现在TCO膜的研究范围很广泛, 材料品种也很多, 但主要还是集中在ITO以及 In_2O_3 和其他氧化物混合的领域。ITO薄膜不仅电子密度 n_e 可高达 10^{21}cm^{-3} , 电子迁移率 μ_e 也在 $15\sim 450\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围之内, 电阻率可低到 $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, 并且对可见光的透射率和对红外光的反射率均在90%以上。这些优良的光电性



能和易刻蚀性,使ITO薄膜成为主要的透明导电薄膜材料主流产品。近来关于AZO膜的研究开始热起来,这主要是AZO不仅具有ITO的基本性能而且还具有其它优良性能(如在氢气环境中更加稳定),有望在不久的将来成为ITO的替代产品,同时高分子透明导电薄膜的研究也取得了很大的进展。1985年,Takea O-jio Sizo Miyata首次用汽相聚合方法合成了导电的聚吡咯-聚乙烯醇(PPY-PVA)复合膜,从而开创了导电高分子的光电领域,更重要的是他们使透明导电膜由传统的无机材料向加工性能较好的有机材料方面发展。

将宽禁带的透明绝缘体 In_2O_3 ,通过掺锡和形成氧空位转变为高简并的半导体或透明导电ITO薄膜,这是材料改性研究或功能设计的成功,无论是在理论研究上还是在应用开发上都有重要意义。由于单一组分的透明导电薄膜固有的物理、化学性能方面的缺陷,使得它们在光学、电学、化学性能方面受到限制,极大地影响其应用。为了克服TCO膜单一组分的缺陷,研究者开始研究通过改变靶的成分,将二元氧化物(ZnO 、 In_2O_3 、 SnO_2)或三元氧化物($\text{In}_x\text{Sn}_y\text{O}_{12}$)按一定的比例进行烧结,从而提高了薄膜的光电性能。例如日本的T. Minaxmi等人先后研究了用纯度为99.99%的氧化物粉末在通过烧结形成靶材,利用直流/射频磁控溅射的方法制备了 ZnO-SnO_2 、 $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ - $\text{In}_x\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ 等膜,其中在室温下50W功率制备膜厚为20nm的 $\text{In}_x\text{Sn}_y\text{O}_{12}$ 膜的可见光平均透光率 T_{vag} 大于96%, $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 膜的 T_{vag} 超过95%,方阻 R_{\square} 达到250~750 Ω/cm^2 。当膜厚在130nm时,其方阻只有几十个 Ω/cm^2 。他们还研究了 $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$ 、 In_2O_3 - GaInO_3 、 $\text{ZnO-O}_{12}\text{V}_2\text{O}_6$,也得到了较好的结果。这已成为现在研究的主要方向。在我国内,现在也紧跟这一国际研究趋势,纷纷进行报道。已有文献报道了用超声雾化喷涂(USES)工艺制备了优质二氧化锡透明导电薄膜^[3]。

AZO透明导电薄膜的研制开发国内外在广泛进行,但目前尚无竞争力,即处于研究与开发阶段,其特点是制造成本低于ITO、无毒、易光刻加工、在氢气氛围中的化学稳定性比ITO膜好,有替代ITO产品的可能,尤其在太阳能电池透明电极领域。南韩的Woon-JoJeong用AZO靶制备薄膜的平均透光率 $T_{\text{vag}} > 95\%$ 。T. Schuler等人利用浸涂法制备单层和多层AZO薄膜的工艺,最后在400-450 $^{\circ}\text{C}$ 下经过热处理所沉积的薄膜的 T_{vag} 达到89%。与一些发达国家相比,国内在AZO方面的研究比较落后,取得技术上的突破还有待时日。



金属膜系列有很多自由电子,因此具有良好的导电性但透明度较差。为了获得好的透明导电性、良好的机械性能,一般采用衬底膜/金属膜/上层膜的夹式结构。其中的金属层的厚度控制在12~25nm之间(具体数值与材料有关)两头的采用SiO₂、Al₂O₃等氧化物。设计时适当的选择上下两层的折射系数、光学膜厚,使这种结构的膜系既可减反又具有保护中间金属层的作用,且可提高可见光透过率。

为了提高薄膜对可见光的平均透光率,研究者在材料和工艺上不断创新,各种新工艺不断涌现。此外,国内外开始从光学上设计多层膜来提高平均透光率。目前有文献^[4]报道ITO/Ag/ITO、Zn/ZnS/Ag/ZnS、AZO多层膜,但是仍无法达到高尖端产品需要达到的光电性能。在高透光率低方阻透明导电薄膜的研究领域是机遇与挑战并存的领域,这里需要我们做更深入的研究。

§ 1.2 铟锡氧化物(ITO)

铟锡氧化物(ITO)又名锡掺杂氧化铟粉(Tin-doped-Indium Oxide),它是由含90%的In₂O₃和含10%的SnO₂复合而成的,是一种高度简并的N型半导体,它以高的可见光透过率和红外线反射率、优良的导电性及较好的蚀刻性能而受到极大的关注^[5-7]。

金属铟和锡都是我国富产的有色金属,尤其是铟的储量,我国约占一半以上。但是,由于全世界铟的总储量相当有限,仅约8000吨左右,提炼高纯度的铟不仅技术要求很高,并且过程也很复杂,所以金属铟的价格一直以来都居高不下,约为350万元/吨左右。为充分利用这一资源优势,我们就必须更进一步深层次研究金属铟和锡的加工。现在研究比较热门的就是将金属铟和锡制成纳米级的金属氧化物或金属氧化物粉,因为金属氧化物或金属氧化物粉在很多领域有很广泛的用途。例如,纳米级的SnO₂是制造气敏^[8]、酒敏^[9]及湿敏^[10]等电子敏感元件的重要原材料,纳米级的SnO₂粉末要比金属锡高出3~5倍。将ITO粉制成靶材,然后用ITO靶材来镀成应用价值及其广泛的ITO薄膜^[11]。以In₂O₃为主要成分的ITO靶材的价格一般要高出铟价8倍以上,国际市场可以达到120万美元/



吨。价值增加如此之快，可见，将金属铟、锡制成纳米级的金属氧化物粉末，及其ITO复合粉末，具有重大的经济意义。

$\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ 是一种用于电子工业的复合陶瓷粉末，要求粒度在100nm以下、杂质含量低于0.1%、并且混合十分均匀。由于ITO薄膜材料具有优异的光电特性，因而近年来得以迅速发展，特别是在薄膜晶体管（TFT）制造、平板液晶显示、太阳能电池透明电极以及红外辐射反射镜涂层、火车飞机用玻璃除霜、建筑物幕墙玻璃等方面获得广泛应用，形成一定市场规模。目前，世界上的发达国家如日本、美国、法国等国将90%以上的铟用于制备ITO薄膜材料。ITO薄膜制备技术含量高，仅有少数几个发达国家能够生产，他们对技术的保密工作也做得十分周到。所以虽然我国铟锡资源丰富，但是所用ITO材料仍然来源于进口。因此，我们迫切要求攻克这一技术难关，改变原料廉价出口的局面，以满足高技术领域对ITO薄膜材料的需求，创造巨大的经济效益与社会效益。

§ 1.3 ITO 薄膜的晶体结构及能带

In_2O_3 薄膜属于氧化物半导体透明导电薄膜，Shigesato等人^[12]用扫描电镜（SEM）、透射电镜（TEM）和平面图像高分辨电镜（HREM）研究了各种技术生长的ITO薄膜的微结构，发现ITO薄膜材料是复杂的立方铁锰矿型结构（即立方 In_2O_3 结构，如图1-1所示^[13]，[100]方向是大多数明显取向）的多晶体，晶格常数是1.0117nm，密度是7.12g/cm³。用 Sn^{4+} 占据晶格中的 In^{3+} 的位置，会形成一个一价正电荷中心Sn和一个多余的价电子，这个价电子挣脱束缚而成为导电电子，理论计算^[14]和实验表明^[15]，对于磁控溅射法制备的ITO膜，锡掺杂的最佳值换算成 SnO_2 在 In_2O_3 中的质量分数约为10%，因此在ITO靶材中掺入 SnO_2 的结果是增加了净电子，使晶粒导电性增加。

In原子是六配位，O原子是四配位^[16]，6个氧原子位于立方体的顶角，留下两个氧缺位。这样出现了不等价的两类阴离子，临近的和远离缺位的氧离子^[17]。在还原气氛中， In_2O_3 会失去电子，其结构可以表示为





○ 氧离子 ○ 铟离子

图1-1 In_2O_3 体心立方结构

Fig. 1-1 The cubic structure of In_2O_3

其中 $x \leq 0.01$, V_o 表示一个带正电荷 $2e$ 的氧空位, e' 是表示为保持宏观电中性而需要的电子。当 In_2O_3 掺杂有 Sn 时, Sn 以 Sn^{4+} 的形式替代 In^{3+} 而存在, 可表示为



这里, 我们已经忽略了氧空位。因为有百分之几的 Sn 时, 氧空位就可以忽略^[16]。每个 Sn 原子提供一个电子。有文献^[18]指出, 低温沉积 ITO 薄膜中氧缺位是提供电子的主要来源, 高温在位制备和退火处理后薄膜的晶格收缩来源于 Sn^{4+} 对 In^{3+} 的替换成为载流子的主要来源。由于 In_2O_3 晶胞有 80 个原子, 结构复杂, 使得对其能带结构的计算至今未能进行。因此, 对 ITO 薄膜性能的理解, 基本上只是基于抛物线能带结构假设^[19]。

如果价带上的电子吸收光子能量大于禁带宽度 E_g , 就从价带跃迁到导带形成吸收, 这种吸收是半导体材料中的重要吸收过程。未掺杂的 In_2O_3 能带结构如图 1-2 (a) 所示^[20], 直接带隙 $E_{g_0} = 3.75\text{eV}$, 其导带电子的有效质量



$m_c^* \approx 0.35m_e$, m_e 是为自由电子的质量, 价带电子的质量 m_v^* [16] 未知, 费米能级 E_F 位于导带和价带中间。在 In_2O_3 中掺入 Sn 之后, 在导带底下面形成了 n 型杂质能级。随着掺入 Sn 的量增加; 费米能级逐渐上移, 当 E_F 移至导带底时所对应的载流子浓度为临界值 n_c 时, 临界值 n_c 的大小由 Mott's Criterion 得到

$$n_c^{1/3} a_0^* \approx 0.25 \quad (1-3)$$

式中 a_0^* 为有效玻尔半径, 约为 1.3nm, 由此得出 $n_c = 7.1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 。在临界密度以上, 费米能级由导带的最高占据态决定, 有

$$E_F = (\hbar^2) 2m_c^* k_F^2 \quad (1-4)$$

费米波数是

$$k_F = (3\pi^2 n_e)^{1/3} \quad (1-5)$$

其中 n_e 是自由电子密度。

人们发现透明导电膜都存在“蓝移”现象 (Burstein-Moss effect), 一般随着掺杂比增大, 光吸收边界的“蓝移”现象越明显。由于 ITO 膜是重掺杂, 其结果是导带中低能态被电子填充, 根据 Burstein-Moss 效应, 它的光学带宽变宽, 实际吸收光谱向短波方向移动。另一方面, 由于杂质原子的电子波函数发生显著重迭, 孤立的杂质能级扩展成能带, 它与导带底相连形成新的简并导带, 其尾部深入到禁带中, 这又使原来的禁带变窄。综合以上两方面的效应如图 1-2(b) 所示 [20]。 E_g 为 ITO 的禁带宽度, $E_{g,eff}$ 为 ITO 有效禁带宽度, E_c 、 E_v 分别为导带底及价带顶的能量, $\hbar\omega$ 为跃迁至价带顶的能量, 在吸收峰附近, 光子能量 $\hbar\omega$ 接近材料的禁带宽度。对于抛物状的能带结构, 利用下面的关系就可以确定材料的禁带宽度。

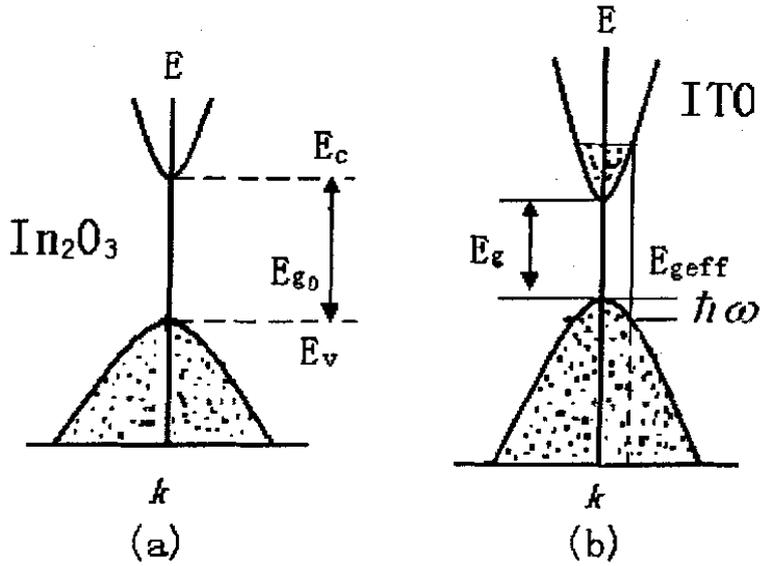


图1-2 ITO的能带结构简图

Fig. 1-2 Energy band structure of ITO

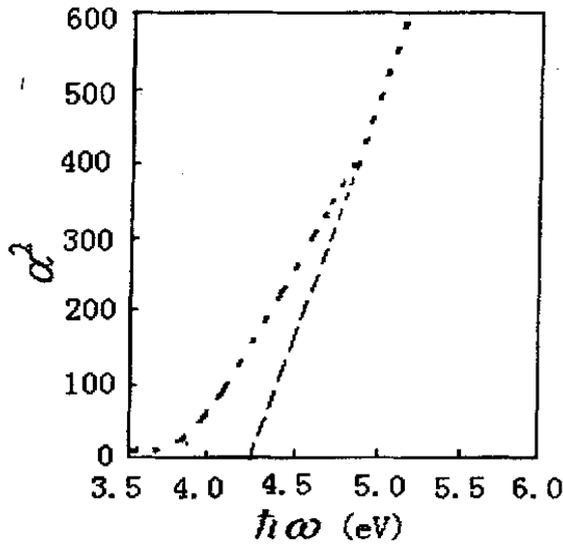


图1-3 吸收系数 α 与光子能量 $\hbar\omega$ 的关系图

Fig. 1-3 Absorption coefficient α versus photon energy



薄膜在吸收边附近的吸收系数可以表示为^[21]：

$$\alpha = \alpha_0 (\hbar\omega - E_g)^\gamma \quad (1-6)$$

对于直接跃迁的ITO膜而言， γ 为1/2。又因为吸收系数 α 可以从

$$\alpha(\lambda) = 4\pi\kappa(\lambda)/\lambda \quad (1-7)$$

得到，因此很容易根据以上关系作出 α^2 与 $\hbar\omega$ 的关系图^[20]，如图1-3所示。反向延长曲线直线部分至 $\alpha = 0$ ，即

$$\hbar\omega - E_g = 0 \quad (1-8)$$

对应的 $\hbar\omega$ 值就是材料的禁带宽度 E_g 。这里我们称禁带宽度为有效禁带宽度 $E_{g\text{eff}}$ 。由图1-3可以看出，有效禁带宽度为4.25eV，对应波长为295nm。有文献^[22]提供未掺杂 In_2O_3 的禁带宽度 E_g 为3.25eV。

§ 1.4 ITO薄膜的电学性质

§ 1.4.1 薄膜的电阻率

通常考察ITO膜性能主要有两个指标：电阻率和光透过率。薄膜的电阻率可表示为^[13]

$$\rho = m_e V_f / ne^2 \lambda \quad (1-9)$$

式中 m_e 为电子质量， V_f 为费米面为球形时具有费米能量的电子速度， n 为电子密度， e 为电子电量， λ 为电子平均自由程，同晶体结构有关。如果晶体结构的周期性是完善的，则电子同晶格之间不会发生散射，故电子的自由程为无穷大，电阻率 ρ 为零。任何破坏晶格周期性的物理缺陷都会缩短自由程，电子



散射、杂质和缺陷等都会破坏晶格的周期性，增加电阻率 ρ 。另外当膜厚可同电子平均自由程相比拟时，电子将在界面上发生漫反射，影响电阻率，此时膜厚对电阻率的影响可由Sondheimer的薄膜导电理论得出

$$\rho = \rho_0(1 + 3\lambda_0/8d) \quad (1-10)$$

式中 d 为膜厚， λ_0 为厚度无穷大时的电子平均自由程， ρ_0 为膜厚远远大于 λ_0 时的电阻率。可以认为声子散射以及杂质、缺陷、界面等因素相互独立地影响着电子平均自由程，进而影响着电阻率。现将电子平均自由程 λ 写为：

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\text{声}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{杂}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{缺}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{界}}} + \dots + \frac{3}{8d} \quad (1-11)$$

式中 $\lambda_{\text{声}}$ 、 $\lambda_{\text{杂}}$ 、 $\lambda_{\text{缺}}$ 、 $\lambda_{\text{界}}$ 分别是声子、杂质、缺陷、界面所限制的平均自由程，末项 $3/8d$ 表示厚度的影响。代入到(1-9)式，可以得出以下关系式：

$$\rho = \frac{mV_F}{ne^2} \left[\frac{1}{\lambda_{\text{声}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{杂}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{缺}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{界}}} + \dots + \frac{3}{8d} \right] \quad (1-12)$$

由(1-12)式可得出以下结论：

(1) 电阻率同电子密度成反比，如果希望薄膜的导电性能好，则应设法增加电子密度。

(2) 膜的厚度不能太薄，否则平均自由程效应会使 ρ 增加，因此要得到导电性能良好的薄膜，可在不影响透光率的情况下增加厚度。

(3) 制作时应尽力获得完善的结晶和减少缺陷，以便增加平均自由程，从而使 ρ 减少，导电性增加^[23]。

§ 1.4.2 材料的电导率

ITO薄膜实际上是一种高度简并的n型半导体，这归因于其高载流子密度和相当低的电阻率。如此高的载流子浓度是由于两种不同的施主——替位式



四价锡原子和氧空位——分布于材料中，使ITO薄膜电阻率很接近于金属导体，这一关键参数正比于载流子浓度和载流子迁移率的乘积。

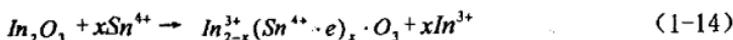
材料的电导率

$$\sigma = ne\mu \quad (1-13)$$

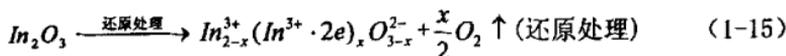
式中 n 为载流子浓度， e 为电子电荷， μ 为载流子的迁移率。薄膜中载流子的迁移率 μ 很小(约为 $15\sim 450\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)，要得到高的电导率，就要提高载流子的浓度，通过绝缘体的半导化可以获得高的载流子浓度。ITO膜的半导化途径有两种，即掺杂半导化和组分缺陷半导化。

若要得到导电且对可见光透明的铟锡氧化物薄膜，则必须使其半导化，增加载流子密度。半导化后的ITO膜能带宽度较宽(约为 $3.5\sim 4.3\text{eV}$)，载流子密度较高(为 10^{21}cm^{-3})，电阻率较低(为 $7 \times 10^{-5}\sim 10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$)，是目前综合性能最好的透明导电材料。

掺杂半导化是通过在 In_2O_3 中掺入高价 Sn^{4+} 得以实现的，掺杂后 Sn^{4+} 置换部分 In^{3+} ， Sn^{4+} 俘获一个电子变成 $\text{Sn}^{4+} \cdot e$ ，而该被俘获的电子是被 Sn^{4+} 弱束缚的，成为载流子的主要来源。掺杂后的 In_2O_3 可表示为 $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x^{3+} \cdot \text{O}_3$ ，这种半导化机制可表示为：



组分缺陷半导化，即化学计量比偏移，是通过在 In_2O_3 进行还原处理，使其部分 O^{2-} 脱离原晶格，并在原晶格处留下两个电子，使部分 In^{3+} 变成低价 In^+ (即 $\text{In}^{3+} \cdot 2e$)，从符合化学计量比的 In_2O_3 变为非化学计量比的 $\text{In}_{2-x}^{3+}\text{In}_x^+ \cdot \text{O}_{3-x}^{2-}$ ，形成氧缺位，从而实现材料的半导化，这种半导化机制可表示为：



§ 1.4.3 方块电阻的定义



将ITO膜玻璃用作平板显示器件的透明电极时，其最重要的特性指标为方阻和可见光透射率，通常ITO膜玻璃具有较小的方阻(10~100 Ω/□)和较高的透光率(83%以上)。目前ITO膜层的电阻率一般在 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右，最好的可达到 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，已接近金属的电阻率。实际应用ITO时，以方块电阻(用 R_0 表示)来表征ITO的导电性能。

图1-4是电流平行经过ITO膜层的情形，其中， d 为膜厚， I 为电流， L_1 为在电流方向上的膜层长度， L_2 为在垂直于电流方向上的膜层长度。当电流流过如图1-4所示的方形导电膜层时，该层的电阻为

$$R = \rho L_1 / d L_2 \quad (1-16)$$

式中， ρ 为导电膜的电阻率。对于给定的膜层， ρ 和 d 可以看成是定值。当 $L_1 = L_2$ 时，即为正方形的膜层，无论方块的大小如何，其电阻值均为定值 ρ/d 。这就是方块电阻的定义，即

$$R_0 = \rho / d \quad (1-17)$$

式中， R_0 的单位为：欧姆/□(Ω/□)。由此可以看出方块电阻与ITO膜层的电阻率 ρ 和ITO膜厚 d 有关^[24]。例如，当ITO层电阻率 $\rho = 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，ITO层厚度为50nm，则方块电阻为

$$R_0 = \rho / d = 5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm} / 500 \times 10^{-8} \text{cm} = 100 \Omega / \square \quad (1-18)$$

目前在高档STN液晶显示器中所用的ITO玻璃，其 R_0 最好的可达10 Ω/□左右，膜厚为100~200nm。一般低档TN产品的ITO玻璃 R_0 为100~300 Ω/□，膜厚为20~30nm。

由ITO薄膜材料的方块电阻 R_0 ，按关系(1-17)得到材料的电阻率

$$\rho = R_0 d \quad (1-19)$$

其中 d 是薄膜的厚度。载流子的迁移率 $\mu = (\rho n e)^{-1}$ ，其中载流子浓度可用霍尔

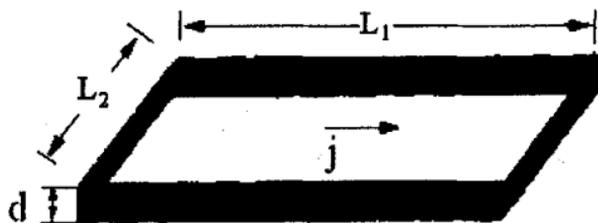


图1-4方块电阻示意图

Fig. 1-4 Diagram of block resistance

(Hall) 效应测得。Hall效应将在 § 1.4.4 中介绍。对于简并半导体，ITO 薄膜表现出类金属性，其载流子浓度基本不随测量温度变化，因而材料的电学性质主要依赖于迁移率。迁移率的大小由载流子的散射机制所决定。多晶结构的 ITO 透明导电膜，其散射机制主要有电离杂质散射、中性杂质散射、晶格散射和晶粒界面散射。由于中性杂质的浓度远小于电离杂质，所以中性杂质散射可以忽略不计^[25]。

§ 1.4.4 霍尔 (Hall) 效应

霍尔系数是半导体材料的一个重要参数。从霍尔系数可以确定材料的电子浓度。图1-5为霍尔系数测量的示意图。可以根据下列关系获得霍尔系数 R_H 。

$$R_H = \frac{U_y d}{I_x H_z} \quad (1-20)$$

式中 U_y 为霍尔电压， d 为被测 ITO 膜的厚度， H_z 为 z 方向上的磁场强度， I_x 为横向电流。从霍尔系数出发根据

$$R_H = -\frac{1}{n_e q} \quad (1-21)$$



可以确定ITO膜的电子浓度 n_c , q 为电荷量。

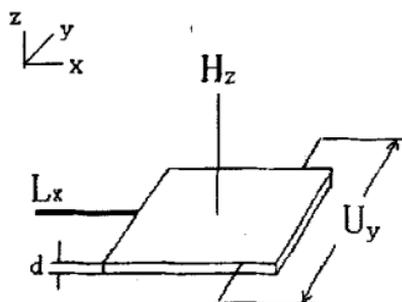


图1-5 霍尔系数测量示意图

Fig.1-5 schematic diagram of measuring Holl coefficient

§ 1.5 ITO薄膜的光学性质

§ 1.5.1 ITO薄膜的反射率

ITO薄膜在可见光区 ($\lambda = 360 \sim 780 \text{nm}$) 透过率达到90%以上, 红外反射 ($\lambda = 1 \sim 2 \mu\text{m}$) 可超过90%。ITO薄膜的光学性质及载流子的浓度可以用经典Drude自由电子理论进行定量研究^[21, 26, 27]。在Drude理论中, ITO膜的复介电常数 $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ 可以用3个参数表示为

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_N^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1-22)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk = \frac{\gamma}{\omega} \frac{\omega_N^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1-23)$$



$$\omega_N^2 = \frac{n_c e^2}{\epsilon_0 m_c^*} \quad (1-24)$$

$$\gamma = \frac{e}{m_c^* \mu} \quad (1-25)$$

$$\omega_p^2 = \frac{\omega_N^2}{\epsilon_\infty} - \gamma^2 \quad (1-26)$$

式中 n 是折射率, k 是消光系数, ϵ_∞ 为自由介电常数, 可以通过绘 $\epsilon_1 - (\hbar\omega)^{-2}$ 的关系曲线, 如图1-6所示。将图中直线反向延长到 $(\hbar\omega)^{-2}$ 为零时, 由(1-22)得到 $\epsilon_\infty = \epsilon_1$, 斜率为 $(\hbar\omega_N)^2$ 。 $\hbar\omega_N$ 是等离子能量, $\hbar\gamma$ 为弛豫能量, 它近似等于 0.1eV, $\hbar\omega_p$ 是纵向等离子能量, ϵ_0 是真空介电常数。

从Köstlin 等的工作中^[16, 20]可以知道

$$\epsilon_\infty m_c^* = 1.4m_0 \quad (1-27)$$

m_c^* 为ITO薄膜的导电电子的有效质量, m_0 是电子的静止质量, 从该方程可以得到导带自由电子的有效质量

$$m_c^* = 0.326m_0 \quad (1-28)$$

与式(1-24)、(1-25)配合, 可以得到电子浓度为

$$n_c = (3.79 - 3.98) \times 10^{18} / m^3 \quad (1-29)$$

薄膜在红外区的反射率可以由Drude理论来处理。Frank^[28]等人认为, 低电阻率的ITO薄膜在红外区的反射率可表示为

$$R = 1 - \frac{4\pi\epsilon_0 c}{en_c d \mu_N} \quad (1-30)$$

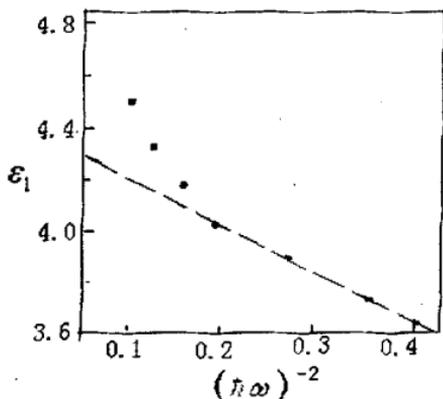


图1-6 介电常数 ϵ_1 与 $(\hbar\omega)^{-2}$ 关系曲线

Fig. 1-6 Dielectric function ϵ_1 versus photon energy

该式也可以表示为

$$R = 1 - 4\pi\epsilon_0 c R_{\square} = 1 - 1.06 \times 10^{-2} R_{\square} \quad (1-31)$$

式中 c 是真空中光速, ϵ_0 为真空中的介电常数, e 为电子电量, n_c 为载流子浓度, d 为薄膜厚度, μ_N 为薄膜中载流子的迁移率。

方程(1-30)和(1-31)表明, 红外反射率随薄膜电阻率的减小和薄膜厚度的增大而增大, 图1-7给出了方阻为 $6.5 \Omega/\square$ 的ITO薄膜在中红外区的反射率。式(1-30)和(1-31)提供了提高ITO薄膜红外反射率的两个途径, 即减小方块电阻和增加薄膜厚度。

由于ITO的带隙宽度对应波长在紫外区, 紫外线因带间吸收而被强烈衰减, 吸收率达85%以上。另外ITO对微波具有衰减性, 衰减率在85%以上。Drude理论描述的是自由电子的贡献, 因而除了紫外带间吸收和远红外的声子吸收, Drude



理论与介电常数实际值符合得很好。

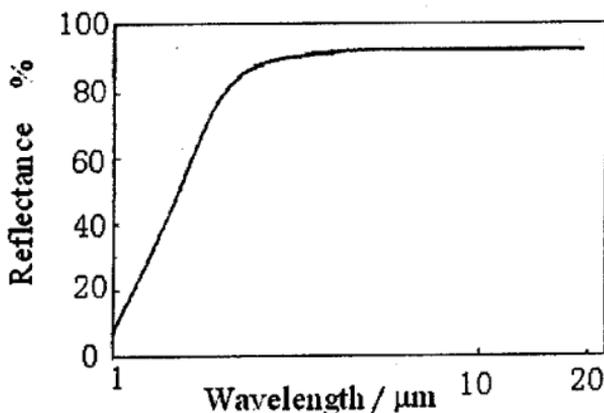


图1-7 ITO薄膜在中红外区的反射率

Fig. 1-7 Reflectance of ITO films

§ 1.5.2 ITO薄膜对可见光的透射率

在前文中已提到，考察ITO膜性能主要有两个指标，除了电阻率外就是对可见光的透过率。ITO薄膜在360~780nm范围内是高度透明的，其透射率在90%以上。在580nm下的折射率为118~119（此时非掺杂 In_2O_3 的折射率为2105~2110）。如此高的可见光透射率与相当低的电阻率结合在一起，使ITO薄膜成为典型的透明导体材料。

图1-8给出了ITO薄膜在紫外可见光区的透射率图。在可见光波长范围内， $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 复折射率

$$N = n - ik \quad (1-32)$$

式中消光系数 k 很小($k < 0.02$)。另外，考虑到在可见光范围内普通玻璃的吸收也很小，因此为计算简便起见，假设ITO膜与基片玻璃均为各向同性、无吸收的均匀介质，各分界面均为理想光学表面，光线垂直入射。于是ITO膜玻璃可见光透射率的计算可按以下步骤进行^[29, 30]：

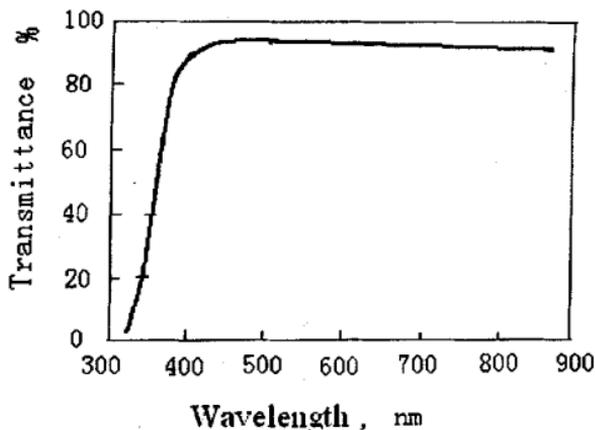


图1-8 ITO薄膜在紫外可见光区的透射率图

Fig.1-8 Transmittance of amorphous and polycrystalline ITO films

1、总透射率T

实验测试与理论计算所用的ITO膜玻璃的结构如图1-9(a)所示。由于玻璃基片的厚度为毫米量级，大于通常所用的普通光源的相干长度，所以可见光通过玻璃基片的前后表面时不会产生干涉现象。为简便起见，将ITO膜玻璃作如图1-9(b)所示的等效：玻璃镀有ITO膜的一面等效看作界面a，即界面a由ITO膜、ITO膜与空气的界面和ITO膜与玻璃基片的界面三部分构成，将玻璃没有镀膜的一面等效看作界面b。图1-9(b)中T为ITO膜玻璃的总的透射率， T_a 、 T_b 、 R_a 、 R_b 分别代表在界面a和界面b上的透射率与反射率，上标“+”和“-”的含义在图中标出。由图1-9(b)可得ITO膜玻璃总的透射率T为：

$$T = T_a^+ T_b^+ + T_a^+ T_b^+ R_b^+ R_a^- [1 + R_a^- R_b^+ + (R_a^- R_b^+)^2 + \dots]$$



$$\begin{aligned}
 &= T_a^+ T_b^+ + \frac{T_a^+ T_b^+ R_b^- R_a^-}{1 - R_a^- R_b^-} \\
 &= \frac{T_a^+ T_b^+}{1 - R_a^- R_b^-}
 \end{aligned} \tag{1-33}$$

根据膜系透射定理，透射率与光的入射方向无关，即

$$T_a^+ = T_a^- = T_a, \quad T_b^+ = T_b^- = T_b \tag{1-34}$$

再假设各介质没有吸收的情况下，膜系两侧界面的反射率相等，即

$$R_a^+ = R_a^- = R_a, \quad R_b^+ = R_b^- = R_b \tag{1-35}$$

式(1-33)可以表示为：

$$T = \frac{T_a T_b}{1 - R_a R_b} \tag{1-36}$$

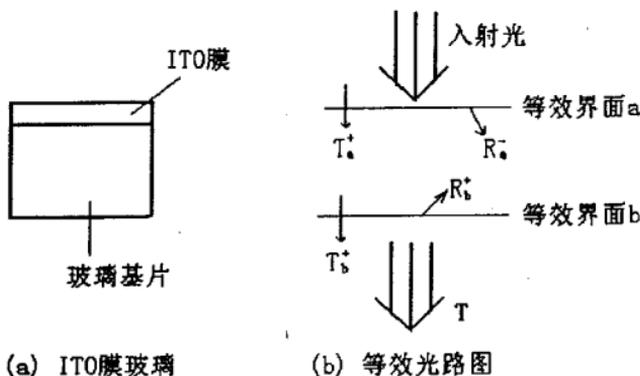


图1-9 ITO 膜玻璃的透射率和反射率

Fig.1-9 Transmittance and reflectance of ITO glass

2、界面a的透射率和反射率

图1-10给出了等效界面a的组成示意图。根据菲涅耳公式，包括ITO膜层和

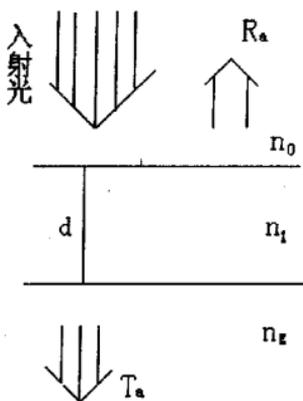


图1-10 界面a的透射率和反射率

Fig. 1-10 Transmittance and reflectivity of interface a

玻璃基片表面在内的总的反射率 R_o 为:

$$R_o = \frac{n_1^2(n_0 - n_g)^2 - (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_g^2)\sin^2(2n_1\pi d/\lambda)}{n_1^2(n_0 + n_g)^2 - (n_0^2 - n_1^2)(n_1^2 - n_g^2)\sin^2(2n_1\pi d/\lambda)} \quad (1-37)$$

式中, n_0 为空气的折射率, n_1 为ITO膜的折射率, n_g 为玻璃基片的折射率, d 为ITO膜的几何厚度, λ 为入射光的波长。

在假定ITO膜层没有吸收时, ITO膜层和玻璃表面组成的等效界面a的总的透射率 T_o 为:

$$T_o = 1 - R_o \quad (1-38)$$

3、界面b的透射率和反射率

在简化计算的情况下, 假定玻璃对可见光没有吸收, 分界面是一光学表面,



光线垂直入射，则该表面(图1-11)的反射率 R_b 是：

$$R_b = \left[\frac{n_g - n_0}{n_g + n_0} \right]^2 \quad (1-39)$$

透射率

$$T_b = 1 - R_b \quad (1-40)$$

将入射光的波长 λ ，空气、ITO膜和玻璃基片的折射率 n_0 、 n_1 和 n_g ，ITO膜的膜厚 d 分别代入式(1-37) (1-39) 和式(1-38) (1-40)，求出 R_a 、 R_b 及 T_a 、 T_b ，再代入(1-36)式，就可以得到ITO膜玻璃的可见光透射率 T 。

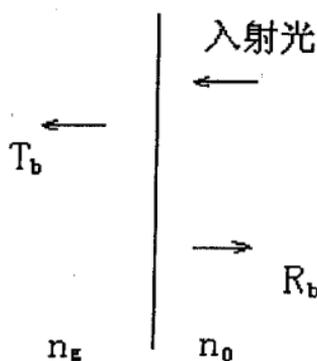


图1-11 界面b的透射率和反射率

Fig. 1-11 Transmittance and reflectivity of interface b

§ 1.6 ITO薄膜的制备及其应用

§ 1.6.1 ITO薄膜的制备方法



目前制备ITO薄膜主要采用先制成铟锡氧化物高纯纳米复合粉末(纯度>99.99%,平均粒径10nm左右),再制成ITO靶材(相对密度>95%),ITO靶材的所需的ITO粉体,要求粒度细小、纯度高,最后在基体(如玻璃)上成膜,制成ITO薄膜材料^[31, 32]。目前,制备复合ITO粉体的方法有很多种(如液相沉淀法^[33]、减压-挥发氧化法^[34]、喷雾热分解法^[35]、共沉淀法^[36]等),按学科可以分为物理法、化学法,按物质的原始状态又可分为固相法、液相法和气相法。为获得高密度的靶材,主要采用热等压法、冷等静压加粉浆浇注法、烧结成形或爆炸成形法等^[37]。下面介绍制备ITO薄膜的主要方法:

1、物理气相沉积(PVD)法

物理气相沉积(PVD)制备ITO透明导电膜的方法包括电子束(EB)蒸发、高密度等离子体增强(HDPE)蒸发和低压直流(DCSP)溅射等技术^[38, 39]。

(1) EB蒸发技术

EB蒸发技术是在物理相沉积时电子束聚焦于材料上而被加热,使原材料蒸发并沉积于衬底上,从而生成ITO薄膜,这种方法的沉积温度(衬底温度)低于350℃时沉积出的ITO薄膜电阻率太高,以至于不能作为透明导电材料使用,故这种方法一般被选作ITO膜沉积的参照工艺。

(2) HDPE蒸发沉积

HDPE蒸发沉积ITO薄膜是在50%氧气和50%氩气(总压力为0.1Pa)的混合气体中,在衬底温度为200℃的条件下生产的。原材料用弧光放电法蒸发以提供等离子体,生成高能粒子入射到生长面上,从而生长ITO薄膜。

(3) 直流磁控溅射法

该法的基本原理利用Ar-O₂混合气氛中的等离子体在电场和交变磁场的作用下,被加速的高能粒子轰击ITO靶材表面,能量交换后,靶材表面的原子脱离原晶格而逸出,转移到基体表面而成膜。该方法工艺控制好,可以在大面积基体上均匀成膜。制备工艺条件中靶浓度、沉积速率、氧分压、衬底温度、溅射功率以及后退火处理对ITO薄膜的方阻和透光率有极大的影响,优化这些参数可获得具有较高电导率和可见光透过率的ITO膜。是目前应用最广的镀膜方法之一^[40-43]。

2、化学气相沉积(CVD)法



CVD法是气态反应物(包括易蒸发的凝聚态物质蒸发后变成的气态反应物)在基体表面发生化学反应而沉积成膜的方法^[44, 45]。属于CVD范畴的ALE技术可以可控生长ITO薄膜,因此是一种可控的沉淀技术^[46],Suntola^[47]最近用流动型ALE反应室,以氮气(99.99%)作载流气体和吹洗气体,用水蒸气、 InCl_3 (99.99%)和 SnCl_4 (99%)作反应前体,生长了ITO膜。但是ALE技术生长速率太低,尚不能满足工业生产要求。

如果基体表面的化学反应包括钨锡源物质的热分解和原位氧化CVD法中钨锡来源如均为有机金属化合物,则称为MOCVD法。该方法可使反应温度大大降低,但此法因必须制备具有高蒸发速率的钨锡前驱物而使生产成本较高。

CVD法所选的反应体系必须满足:(1)在沉积温度下,反应物必须有足够的蒸汽压;(2)化学反应产物除了所需的沉积物为固态外其余必须为气态;(3)沉积物的蒸汽压应足够低,以保证能较好地吸附在具有一定温度的基体上。

3、喷雾热分解法:

该法是将金属熔体进行直接雾化燃烧以获得纳米级的金属氧化物粉末的新方法。由于金属的氧化燃烧反应是氧原子与各个金属原子间的化合反应,则合金熔体在经雾化燃烧后可以获得复合的金属氧化物纳米粉。用此法制备的ITO薄膜的电导率高,对可见光的透过率为90%。又由于整个工艺过程中除氧气外没有其他任何酸、碱、盐及水等物质参加反应,故对环境也没有任何污染。

4、溶胶-凝胶(Sol-Gel)法:

该方法是首先制成钨锡氧化物溶胶,然后采用甩膜法或提拉法在基体上镀膜,最后进行热分解制出ITO薄膜。它的突出优点是工艺过程温度低,能获得多组元且分布均匀的材料,可以在基体正反两面成膜,并能方便地制成大面积薄膜。其在玻璃双面制备的ITO薄膜的热反射性能好,比传统银薄膜性能更加优越。Sol-Gel法是湿化学方法中制备材料的一种崭新的方法,该技术是将易于水解的金属化合物(无机盐或金属醇盐)在某种溶剂中与水发生反应,经过水解与缩聚过程而逐渐凝胶化,再经干燥、烧结等处理最后制得所需的材料。该方法的突出优点是:

(1) 工艺过程温度低,材料制备过程易于控制,可以制得一些用传统方法难以得到或根本得不到的材料;



- (2) 制品均匀性好, 尤其是多组分制品, 其均匀度可达分子或原子尺度;
- (3) 制品纯度高;
- (4) 在制备薄膜方面可以大面积成膜^[48-50]。

§ 1.6.2 ITO薄膜的应用

ITO薄膜具有导电性好, 对可见光透明, 对红外光反射性强等特性, 在液晶电视、建筑用节能视窗、太阳能电池、轿车风挡等方面获得日益广泛的应用, 成为高技术领域新材料中的一支奇葩。

ITO薄膜除了前面所提到的许多用途外, 还可作为摄像管、场致发光板、等离子体显示屏等器件的导电电极, 用于静电屏蔽、热反射选择性透射膜、触摸开关等^[51, 52]。在前面, 我们已经全面阐述了ITO薄膜作为一种性能优良的透明导电材料, 具有优良的光电性能, 而且又有低的电阻率, 并与玻璃有较强的附着力, 硬度高且耐磨耐蚀, 因而在工业上应用广泛, 在高技术领域中起着重要作用。主要用途有:

1、用于平面显示:

ITO膜的主要应用领域在液晶显示器LCD^[53, 54], 它是制作LCD的三大主要材料之一(另两个为液晶和偏光片)。在LCD的应用上, 如图1-12所示(资料来源: IEK化材组/金属中心 IT IS设计整理), 其可形成电极, 与液晶电极构成正负极以驱动液晶分子旋转, 以呈现出不同的文字、图案与画面。采用ITO膜玻璃为基片材料制作的LCD显示器具有体积小、厚度薄、质量轻、能耗少、无污染、无辐射、无散热影响等优点, 是节能、洁净的环保型电子材料产品, 是真正的超平显示器件。LCD完全适合人类工作、生活的需要, 成长快速就如同过去半导体工业般气势蓬勃, 因而LCD是平板显示家族中最受电子工业重视的显示器件, 被公认为代表着显示器件发展的未来, 日本称其为“20世纪最后几项大型技术之一”。全球显示器市场LCD总销售额从1987年的99.6亿美元上升到2000年的207亿美元, 市场占有率从11%上升到38%, 超过了传统阴极射线管(CRT) 3个百分点, 年增长率达25%, 在各类显示器中占有率最高, 预计到2005年LCD的年产值将达到360亿美元。ITO薄膜除了用于平面显示器外, 还大量用于电致发光显示(ELD)、电致彩电显示(ECD)、接触感应面板(Touch Panel)、



有机发光平面显示面板 (Organic ELD Panel)、电浆显示面板 (PDP Panel) 等, 因为它具有薄轻如纸, 画面精美、低电压、低功耗的特点。随着液晶显示器件的大面积化, 高等级化和彩色化, LCD将超过CRT成为显示器件中的主流产品。

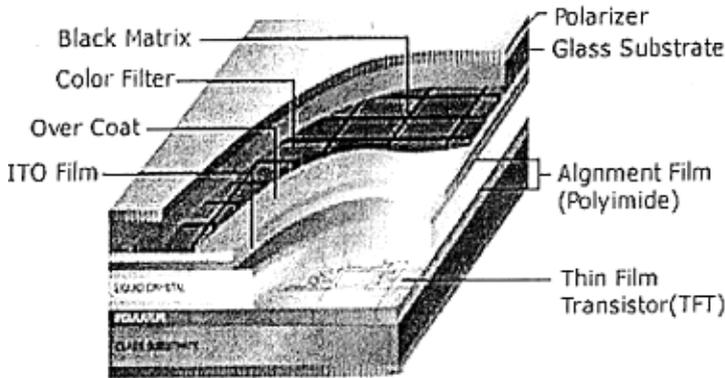


图1-12 ITO在TFT-LCD之应用

Fig 1-12 The application in TFT-LCD of ITO

2、用于电致变色 (EC) 灵巧窗:

由于ITO薄膜对光波具有选择性, 因而用于寒冷地区和高层建筑的视窗, 使建筑物内暖气、冷气和照明等能耗减少50%以上, 将使热量保存在一封闭的空间里而起到热屏蔽作用, 并使外界热量难以辐射入室内。现在日本、美国以及一些西欧发达国家已投入大量人力、财力开发EC玻璃。

3、用于太阳能电池 (Solar Cell):

ITO薄膜所具有的折射率 (介于1.8~1.9之间) 和导电性, 使它适合用于硅太阳电池的减反射涂层和光生电流的收集。因其具有对可见光的透过性和对红外光的反射性, 故在光热转换利用中, 它可用作有效利用太阳能的选择性透过膜, 从而把热能有效地捕集到室内或太阳能收集器中。ITO薄膜用于异质结SIS太阳能电池顶部氧化物层, 可以得到高的能量转换效率, 例如ITO/SiO₂/P₂Si太阳能电池可以产生13%~16%的转换效率。ITO膜作为太阳能电池一个重要组成部分, 已得到应用, 不论ITO-nip型、ITO-pin型, 肖特基型或异质结构型, 均镀有一层ITO膜作为减反射层和透明电极。



4、用于交通工具风挡^[55]：

如图1-13所示，太阳辐射能98%分布在(0.3~3 μm)之间，其中紫外部分占14%，可见部分占40%，红外部分占44%。因此，汽车前挡风玻璃隔热技术的开发就是要针对58%的紫外和红外部分的太阳辐射能。

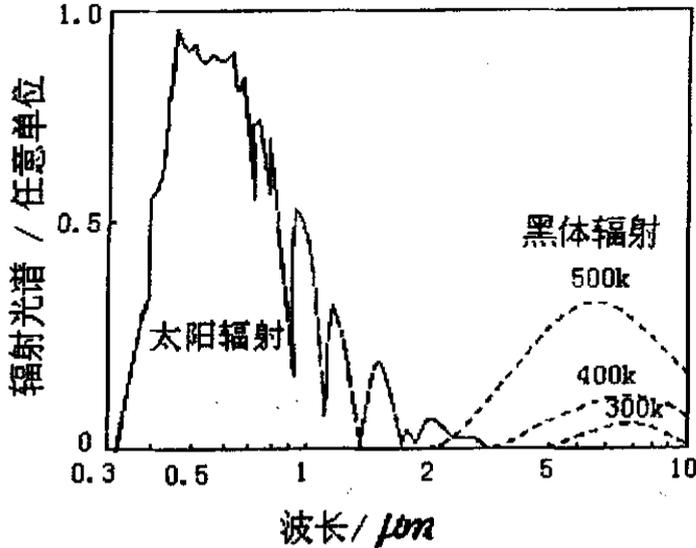


图1-13 太阳和黑体辐射的光谱分布

Fig. 1-13 Spectrum distribution of solar and blackbody radiation

国际汽车安全条规规定，汽车的前挡风玻璃的可见光透过率不能低于73%。汽车前挡风玻璃一般都是普通的透明钢化玻璃。如图1-14所示，它对整个太阳光谱具有超过80%的透过率，而对波长大于3 μm的黑体辐射则具有近90%的吸收率。显然，普通的汽车前挡风玻璃无论是对太阳辐射能还是对各种黑体辐射能都没有阻隔作用，即无隔热、节能效果。ITO镀膜汽车前挡风玻璃样品的光谱特性如图1-15所示。正是ITO薄膜具有的光电性能，使得其应用于汽车前挡风玻璃。所以，ITO薄膜是用作汽车、火车、电车、飞机等交通工具的风挡坦克激光测距仪、机载光学侦察仪，潜望镜观察窗等的理想材料。

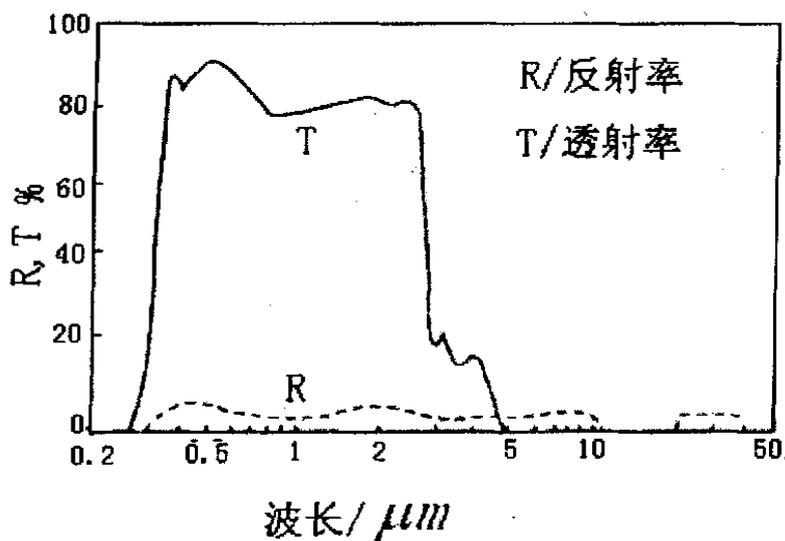


图1-14 普通汽车前挡风玻璃的光谱特性

Fig. 1-14 Spectrum characteristics of the ordinary automobile front wind shield

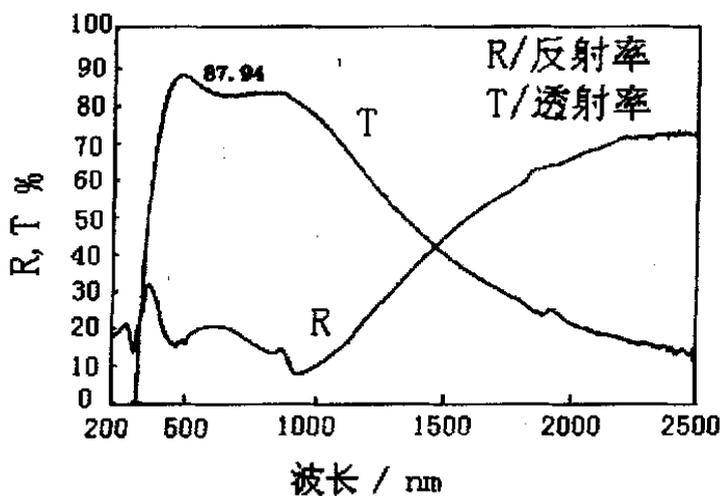


图1-15 ITO 镀膜汽车前挡风玻璃的光谱特性

Fig. 1-15 Spectrum characteristics of the coated ITO film automobile front wind shield



5、用于微波屏蔽和防护镜：

ITO薄膜有良好的微波屏蔽作用，对微波的衰减率 $\geq 85\%$ ，能防静电，可用于屏蔽电磁波的地方，如计算机房、雷达的屏蔽保护区，甚至可用于防雷达隐形飞机上。茶色ITO薄膜是铟、锡氧化物的新品种，它能防紫外线和红外线，滤去对人体有害的紫外波段，因此镀ITO膜的玻璃镜片可作特殊防护镜。

6、建筑工业方面：

利用ITO薄膜的透明和红外反射功能，用镀膜玻璃装配门窗或作高级建筑物的幕墙，具有良好的隔热节能效果。

除此以外，ITO薄膜能除雾防霜，是一种典型的透明表面发热体。近年来，冷冻冷藏陈列柜市场迅速发展，其门均采用了ITO膜，具有防结露和反红外功能（可节能40%左右），可代替双层隔热玻璃。还可以用作烹调用加热板的发热体、喉镜、陈列窗、低压钠灯、溜冰眼镜等。

§ 1.6.3 ITO 靶材发展趋势

前文已提到，制造ITO薄膜是通过将ITO纳米粉制成靶材，然后溅射靶材来得到的。通常所制的靶材如图1-16所示。

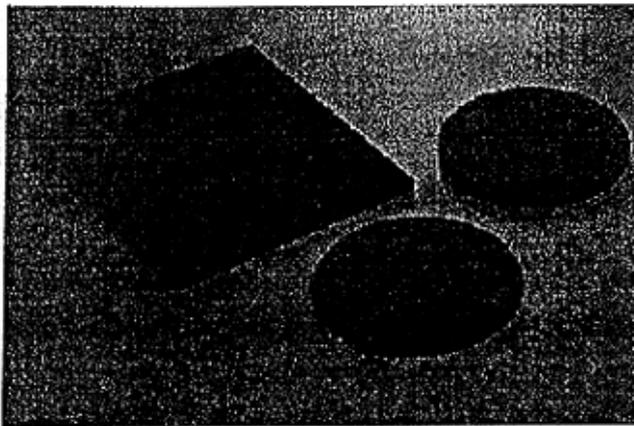


图 1-16 ITO 靶材

Fig. 1-16 the target of ITO



随着液晶显示器(LCD)的发展,产品品质不断提升,成本也不断下降,相对的,对ITO薄膜及ITO靶材的要求也随之提高。因此,为了配合LCD的发展,未来ITO靶材大致有以下趋势:

1、降低电阻率

LCD愈来愈精细化的趋向,需要更小电阻率的透明导电膜。因此,ITO靶材的改良、溅射技术的改善及装置的开发,都持续改进中。目前ITO靶材所形成的ITO膜电阻,在基板温度350℃时,已达到 $1.1 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ 以下,在基板温度200℃时,可达到 $1.6 \times 10^{-4} \Omega/\text{cm}$ 以下。LCD的ITO膜制造,因特别讲求低电阻,因此镀膜时几乎都是以物理蒸发法来制造,以达到低电阻要求。

2、高密度化

靶材若为低密度时,有效溅射表面积会减少,而且溅射速度也会降低。高密度靶的表面变化少,可以得到低电阻膜。同时,高密度的靶材寿命较长,可降低靶材成本。以粉末烧结法制作之ITO溅镀靶之密度,在1985年时所开发之产品其相对密度大约为65%左右,到了1990年已经可以达到85%,目前一般商品化溅镀靶之相对密度已达98%以上,JAPAN ENERGY公司甚至宣称可达到密度99%以上。使用高密度之ITO溅镀靶具有使薄膜低电阻、高成膜速度、低放电电压等优点。

3、尺寸大型化

目前液晶显示器(LCD)、电浆电视(PDP)及有机光激发显示器(OLED)朝大型化发展之趋势,ITO玻璃尺寸大型化将不可避免。因此,靶材制造商为解决大尺寸之问题,部份厂商以数片小尺寸靶进行接合,较先进者则以大型一体成形制作。

4、提升使用率

靶材使用率的提升,一直是设计商、使用者及靶材制造商共同努力之方向。靶材制造商针对靶材表面形成冲蚀程度不同之特性,制造出非平面式之溅镀靶,使用者则针对制程参数改善,都已使靶材之使用率提高。

§ 1.6.4 未来展望

DCMS、MODVC以及Sol-Gel技术,已经开发成熟,形成批量生产能力。美、



日、德垄断了ITO薄膜的关键技术并占领相当市场。ITO薄膜产品已经在电子、航空等领域得到广泛的应用。ITO薄膜产业化进程正在加速发展，并日趋成熟。随着国内信息产业技术的发展，从1998年起，国产段码液晶显示器、点阵显示器已跃居世界产量第一，但与其相配套的ITO透明导电膜技术还没有完全国产化。例如，高质量ITO陶瓷靶却完全依赖进口，国内尚处于研发阶段，未形成批量生产。关键的镀膜工艺与先进国家还有很大的差距。所以我国科技部，北京、深圳等地纷纷将ITO靶材及薄膜作为优先发展的产业。现在许多关键技术已实现了国产化。近期ITO薄膜的产业化将是稀有金属铟深加工和新型电子功能材料的主要方向之一。近年来AZO膜的研究受到重视，因其资源丰富、价格便宜、无毒、进一步研究的空间很大，可望成为ITO薄膜的替代。从而解决铟资源短缺的困扰。这是研究开发的一个大趋势之一。

PVD技术及其ITO薄膜产品已获得产业化开发成功，日本1993年此两方面的市场一半被ITO薄膜占领，日本的夏普、日本电气和东芝三大公司都在工厂内开发ITO膜。目前日本、欧洲和美国都在发展高清晰度电视(HDTV)，我国也在开发，这将为氧化铟锡市场提供很好的发展前景，ITO薄膜生产工艺的发展前景十分看好。



第二章 纳米颗粒的水热法制备

§ 2.1 纳米材料科学与技术

纳米材料的概念是在 80 年代末期由德国科学家 Gleiter 提出来的,指的是粒度在 1~100nm 尺度范围内的细微粒子。80 年代中期,他采用惰性气体凝聚法制得了纯的纳米级粉体^[56],又在高结晶的真空条件下,原位加压成型制得了纳米微晶块体,从而宣告了纳米品的诞生。但是直到 80 年代末期、90 年代初,特别是扫描隧道显微镜 (STM) 的问世以后,对纳米品的结构和形成机理等才有了进一步的认识。

纳米材料晶粒的细化,使晶粒表面电子结构和晶体结构都发生了变异,产生了块状材料所不具备的表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应等,因此引起了人们对纳米材料研究的极大的兴趣。表面效应随着颗粒尺寸变小,比表面积显著地增大而加强。使得材料的那些与表面状态有关的物理、化学或物理化学特性如吸附、催化以及扩散烧结等显著的与宏观大颗粒不同,如熔点降低、表面能增加等。量子尺寸效应——随着颗粒中所含的原子数减少,费米能级附近的电子能级将由准连续态分裂为分立能级,当能级间距大于热能、磁能、静电能、光子能量时,就会产生异于宏观物理的新效应,如低温下的比热及导热率增加等。小尺寸效应——随着颗粒尺寸的减小,与体积成比例的量,如磁各向异性、介电常数等将出现变化。物质粒子性质随着粒子尺寸的变小,如接近德布罗意波(约 12nm)时,在磁学、电学、光学、热学以及机械等物理化学性能发生较大的变化。纳米材料每个颗粒只有几个或几十个晶胞维度,故可以认为纳米科学是在原子与分子的水平上来操作与控制材料的物理性能的科学。因而纳米晶材料的研究包括了原子、分子特性和相互作用的探讨,着重在其原子和分子尺度所表现出来的特性。

纳米晶具有高浓度界面以及由界面上原子特殊结构所产生的界面效应,导致了材料力学性能、磁性、介电性、超导性、光学性乃至热力学性能的改变,所以纳米材料具有广泛的实用性。它是电子器件微型化、精细陶瓷和电子技术新兴产业发展的物质基础。纳米材料是一种重要的工业基础材料。在化学工业



中也占有重蛋的地位。在精细化工和新材料领域中，以纳米级粉体为原料的占 54%，粉体原料成本占产品成本的 30%—60%。美国 Du Pont 公司 1985—1992 年生产的 3000 多种产品中有 62% 是属于纳米粉体或以纳米粉体为基础的产品，占化工产品产值的 42%^[57]。纳米科学的内容在不断扩展，现已涉及纳米生物学、纳米机械学、纳米电子学和纳米化学、纳米材料制备等许多领域。

纳米材料的崛起促进了人们尝试研究纳米颗粒的多种制备方法，力图工业化应用找到工艺简单制备成本低廉而且性能优异的制备纳米颗粒的方法。纳米材料的制备有以下几种方法：

1、物理法：蒸发冷凝法、机械球磨法；

2、化学气相法：化学气相沉积法 CVD、激光诱导气相沉积法 LICVD、等离子气相合成法 PCVD；

3、湿化学法：沉淀法、溶胶-凝胶法、喷雾电解法、水热法。

本章重点概述了用水热法制备纳米颗粒以及水热法的发展和其优越性。

§ 2.2. 水热法介绍

水热法生长晶体是 19 世纪中叶地质学家模拟自然界成矿作用而开始研究的。目前用水热法已经制备出百余种晶体。而采用本热法制备纳米材料则是在近几年才发展起来的。

水热法是在特制的密闭反应容器高压釜里（如图 2-1 所示）^[58]，采用水溶液作为反应介质，通过对反应容器加热得到一个高温高压的环境，温度一般在 100~400℃，压力在 0.1MPa 以上，甚至达到几百 Mpa，使得通常很难溶的物质溶解并重新结晶^[59]。即提供一个在常压条件下无法得到的特殊的物理化学环境，使先驱物在反应系统中得到充分的溶解——→形成原子或分子生长基元——→成核结晶。水热法制备出的纳米晶，晶粒发育完整、粒度分布均匀、颗粒之间少团聚，原料较便宜，可以得到理想的化学计量组成材料，颗粒度可以控制，生产成本低。

按研究对象和目的的不同可以将水热法可分为水热晶体生长，水热合成，

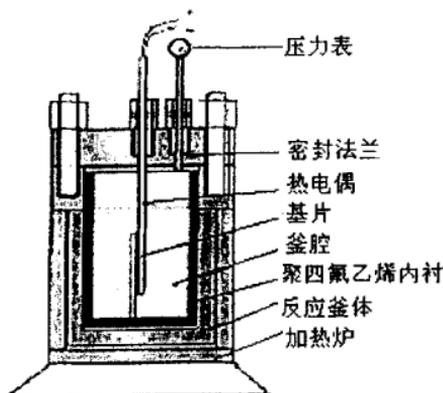


图 2-1 水热反应釜结构示意图

Fig.2-1 Construction of Hydrothermal autoclave

水热反应，水热处理、水热烧结等，分别用来生长各种晶体，制备超细、无团聚或少团聚、结晶很好的陶瓷粉体，以及在相对温和的条件下完成一些陶瓷的烧结。按水热反应的温度进行分类，可以分为亚临界反应和超临界反应，亚临界反应温度在 $100\sim 240^{\circ}\text{C}$ 之间，适于工业或实验室操作。超临界反应的实验温度已高达 1000°C ，压强高达 0.3GPa ，是利用作为反应介质的水在超临界状态下的性质和反应物质在高温高压水热条件下的特殊性质进行合成反应。

按设备的差异，水热法又可以分为“普通水热法”和“特殊水热法”。所谓“特殊水热法”指在水热条件反应体系上再添加其它作用力场，如直流电场、磁场、微波场等。下面就重点讨论目前所出现的几种制备方法^[60]：

(1) 水热氧化法

利用高温高压水（溶液等溶剂）与金属或合金直接反应生成新的化合物。在常温常压溶液中，不容易被氧化的物质，可以通过将其置于高温高压条件下来加速氧化反应的进行。如以金属钛粉为前驱物在 450°C ， 100Mpa 的条件下得到 TiO_2 晶粒^[61]。

(2) 水热沉淀法



某些化合物在通常条件下,无法或很难生成沉淀,而在水热条件下却易于生成新的化合物沉淀,如黄晖等人^[58]以硫酸钛、尿素水溶液为前驱物,采用水热沉淀法制备了粒径为十几纳米的锐钛矿型 TiO_2 晶体。

(3) 水热合成法

可在很宽的范围內改变参数(优点),使两种或两种以上的化合物起反应,合成新的化合物。如在工业硫酸钛液中加入乙二醇单甲醚,经水解水热和煅烧制备出了金红石型 TiO_2 , 粒径约为 $35\sim 42\text{nm}$ ^[62]。

(4) 水热分解

某些化合物在水热条件下分解成为新的氧化物,如利用水热法以钛酸丁酯为原料制备纳米级锐钛型 TiO_2 粉体的研究已经多有报道。

(5) 水热晶化法

促使一些非晶化合物脱水结晶,如含水铈氧化物转变为晶体 CeO_2 。ROY 等人采用微波—水热法,把 0.5mol/L TiCl_4 溶液加入到 $1\text{mol/L}\sim 3\text{mol/L}$ 盐酸溶液中,在加热温度为 164°C 高压釜中反应半小时,可得到金红石型 TiO_2 超微颗粒。而采用普通的加热方法,在同样条件下,即使反应 72 小时,也得不到纯相的金红石型 TiO_2 。

水热法是制备结晶良好、无团聚的超细粉体的优选方法之一。与其它湿化学方法相比,具有以下特点:

- 1、水热法可直接得到结晶良好的粉体,不需要作高温处理,因此避免了在该过程中可能形成的粉体团聚。
- 2、粉体晶粒物相与水热反应条件有关,可以通过改变外界条件来达到可控生长。
- 3、工艺教简单法。

§ 2.3. 水热物理化学

水热物理化学的主要研究内容包括水热条件下水的特性、溶解度与温度的关系以及水热反应动力学等。本节将着重介绍水的特性和水热反应动力学。

§ 2.3.1 水热介质^[59, 63-65]



在水热条件下,水可以作为一种化学组分起作用并参加反应,既是溶剂又是矿化剂,同时还可作为压力传递介质;通过参加渗析反应和控制物理化学因素等,实现无机化合物的形成和改性,既可制备单组分微小晶体,又可以制备双组分或多组分的特殊化合物粉末。

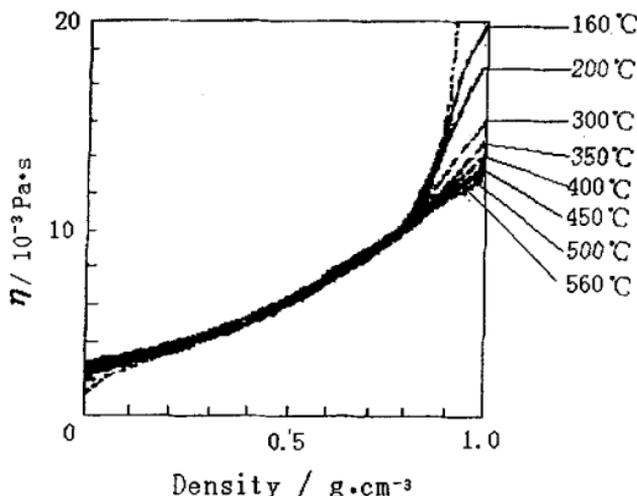


图 2-2 水的粘度与水密度和温度的关系

Fig. 2-2 Viscosity η of water as a function of water density and temperature

水的特性是指在水热条件下水的粘度、介电常数和膨胀系数的变化。图 2-2 给出了水的粘度与水的温度和密度的关系。从图可以看出:在稀薄气体状态,水的粘度随温度的升高而增大,在稠密液体状态时,其粘度却随温度的升高反而降低。水的密度约为 $0.8 \times 10^3 \text{ kg/cm}^3$ 时,水的粘度不随温度的变化发生很大的变化。通常所选用的水热反应温度为 $300\text{--}500^\circ\text{C}$,水热溶液的粘度约为 $9\text{--}14 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$,与室温下水的粘度 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 和 100°C 、常压下水的粘度 $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 相比约降低了 2 个数量级。由于扩散与溶液的粘度成正比,因此



在水热溶液中存在很好的扩散，使得水热晶体生长有着更高的生长效率，生长界面附近有更窄的扩散区。

表 1 给出了水热法通常选用的温度和压力范围内水的介电常数 ϵ 。从该表可以看出，在水热条件下，水的介电常数明显下降了。这种下降必然对水作为溶剂时的能力和行为产生影响。例如，在水热条件下，由于水的介电常数降低，电介质就不能更好的分解。尽管介电常数降低，水热溶液仍然有较高的导电性，这是因为水热条件下溶液的粘度下降，造成了离子迁移的加剧，抵消或部分抵消了介电常数降低的影响。

表 1 水热法通常选用的温度、压力范围内水的介电常数

Table 1 The dielectric constant of water in the region of interest for hydrothermal reactions

温度 $^{\circ}\text{C}$	300	300	500	500	25
压强 10^3Pa	1750	703	1750	703	Ambient
介电常数 ϵ	28	25	12	5	80

水的压缩系数可用来确定溶液密度随压力改变而改变的程度。已知，水的压缩系数和扩散系数分别为：

$$\beta = \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T \frac{1}{V} \quad (2-1)$$

$$\alpha = \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_P \frac{1}{V} \quad (2-2)$$

表 2、表 3 是水热法通常所选用的温度、压力范围里的水的压缩系数和扩散系数数值，从表可以看出温度越高或压力越低，水的压缩系数越小。水的扩散系数较常温、常压下有很大的增加，着表明水热溶液具有更大的流驱动力。



表2 水热法通常所选用的温度、压力范围里的水的压缩系数

Table2 The compressibility of water in the region of interest for hydrothermal reactions

温度 $^{\circ}\text{C}$	300	400	300	25
压强 10^5Pa	1750	1750	703	Ambient
压缩系数	0.068	0.16	0.16	0.045

表3 水热法通常所选用的温度、压力范围里的水的扩散系数

Table3 The coefficient of thermal expansion of water in the region of interest for hydrothermal reactions

温度 $^{\circ}\text{C}$	350	450	25
压强 10^5Pa	1750	1750	Ambient
扩散系数 10^{-3}deg^{-1}	1.2	1.9	0.25

§ 2.3.2. 水热反应动力学

根据经典的晶体生长理论，水热条件下晶体生长包括以下几个步骤：

- 1、前驱物在水热介质里溶解，以离子、分子团的形式进入溶液；
- 2、由于体系中存在十分有效的热对流以及溶解区和生长区之间的浓度差，这些离子、分子或离子团被运输到生长区。
- 3、离子、分子或离子团在生长界面上的吸附、分解与脱附；
- 4、吸附物质在界面上的运动；
- 5、结晶。

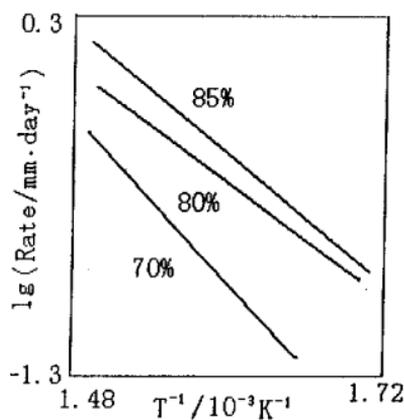
步骤1是溶解阶段，步骤2是运输阶段，步骤3、4、5统称结晶阶段。

水热条件下生长的晶体晶面发育完整，晶体的结晶形貌与生长条件密切相关，同种晶体在不同的条件下有不同的结晶形貌。这些现象是经典的晶体生长理论无法解释的，1994年仲维卓教授首先提出负离子配位多面体“生长基元”模型^[66, 67]，解决了晶体生长过程中生长基元的存在问题。“生长基元”理论模型认为在上述运输阶段，溶解进入溶液的离子、分子或离子团之间发生反应，形成具有一定几何结构的聚集体——生长基元。生长基元的大小和结构与水



热条件有关。在一个水热反应体系里，同时存在多种形式的生长基元，它们之间建立起动态平衡。某种生长基元越稳定，其在体系里出现的几率就越大。生长基元模型将晶体的结晶形貌、晶体的结构和生长条件有机地统一起来，很好地解释了许多实验现象。

图 2-3 给出了水热法水晶生长速率与反应条件（温度、压力、生长区与溶解区之间的温度梯度）的关系，它代表了水热晶体生长动力学基本特征^[68]。图 2-3 (a) 是不同填充度下水晶生长速率与温度倒数的关系。图 2-3 (b) 是温度梯度与反应速率的关系。图 2-3 (c) 是填充度与反应速率的关系曲线。从图中可以看到：填充度一定时，反应温度越高，晶体生长速率越大；在相同温度下，填充度越大，体系压力越高，晶体生长速率越大；在一定的反应温度（指溶解区温度）和填充度下， ΔT 越大，晶体生长速率越大；在一定的温度下，晶体生长速率与填充度成正比。



(a)

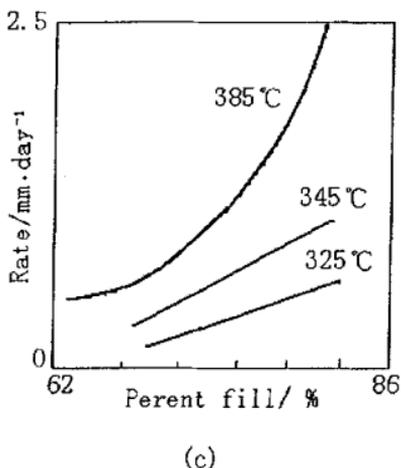
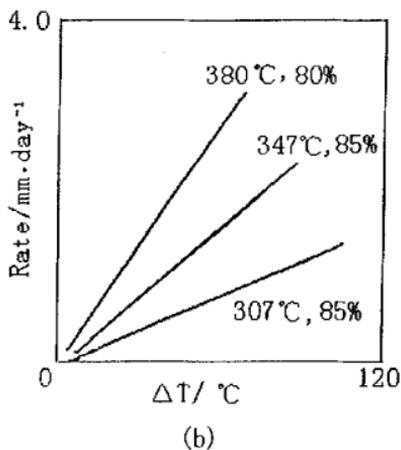


图 2-3 (a) 水热法水晶生长速率对数与反应温度倒数的关系图;
(b) 生长温度梯度 ΔT 与反应速率的关系; (c) 填充度与反应速率的关系

Fig2-3 Relationship between

- (a) the logarithm of growth rate and the reciprocal of reaction temperature;
(b) the temperature of difference ΔT and growth rate;
(c) the parameter fill and the growth rate for hydrothermal synthesis of quartz



对于水热法合成粉体（微晶或纳米晶），粉体晶粒的形成经历了“溶解-结晶”两个阶段^[69, 70]。水热法制备粉体常采用固体粉末或新配制的凝胶作为先驱物。所谓“溶解”是指在水热反应初期，先驱物微粒之间的团聚和联结遭到破坏，以使微粒自身在水热介质中溶解，以离子或离子团的形式进入溶液，进而成核、结晶而形成晶粒。这一观点已得到了实验的验证^[71]。

水热法粉体制备是在物料恒定的条件下进行。如果采取一定的措施，加快成核速率，在相对较短的时间内形成足够多的晶核，并在长大的晶粒数不多之前将体系中剩余溶质消耗完就可能使产物粒度有所减小。根据晶体生长理论，体系中晶粒成核速率（单位体积单位时间内形成的晶核数）可表示为：

$$J = B \exp(-\delta\phi_c / KT) \quad (2-3)$$

其中， $-\delta\phi_c$ 为形成临界晶核所需克服的能垒。对于溶液体系，B因子与溶液中溶质浓度成正比，也与流向晶核表面的粒子流成正比。粒子流取决于体系中扩散速率及晶核数的增加。溶液中溶质离子、分子或离子团进入晶核时，必须断裂其与溶剂分子的连接，即需破坏溶化效应，并且克服成核的能垒。整个过程（包括溶剂化效应的破坏和成核的克服）所需的能量称之为成核活化能。B因子可写为如下显函数形式：

$$B \cong 4\pi R_c^2 n^2 \nu a \exp(-E / KT) \quad (2-4)$$

其中， R_c 为临界晶核半径， n 为溶液中溶质的密度， a 为溶质分子运动平均自由程， ν 为溶质分子的振动频率。通过上述分析，可知在不改变其它水热反应条件下，如果在相当短的时间内，使反应物的浓度有极大的增加，就可大大加快成核速率，从而达到减小产物品粒粒度的目的。

§ 2.3.3 水热法的优点

晶体在水热条件下生长有如下优点：

1、水热晶体是在相对较低的热应力条件下生长，因此其位错密度远低于高温熔体中生长的晶体的；



2、水热晶体生长使用相对较低的温度，因而可得到其他方法难以获取的物质低温同质异构体；

3、水热法晶体生长是在一密闭系统里进行，可以控制反应气氛而形成氧化或还原反应条件，实现其他方法难以获得的物质的某些物相生成；

4、水热反应体系存在溶液的快速对流和十分有效的溶质扩散，因此水热结晶具有较快的生长速率。

但是并非所有晶体都适合在水热环境生长。判明适合采用水热法的一般原则是：结晶物质各组分的一致性原则；结晶物质足够高的溶解度；溶解度的温度系数有足够大的绝对值；中间产物通过改变温度较容易分解。

§ 2.4 水热法的发展展望

由于水热法可以控制微粉的粒径、形态、结晶度和组成，这使其成为生产亚微米级和纳米级粉体的极具发展潜力的一种湿化学方法^[72, 73]。水热法生产的粉体有较低的表面能，所以粉体无团聚或少团聚，这一特性使粉体烧结性能大大提高，因而在陶瓷工业中有着无可比拟的优势。

水热法的不足在于水热法一般只能制备氧化物粉体。而且关于核晶过程和晶体生长过程的控制影响等很多方面缺乏深入研究。另外，水热法有高温高压步骤，使其对生产设备的依赖性较强，这也影响着水热法的发展。

水热法用于工业化生产在国外已经有了相当的发展，日本的 Chichibu、Sumitomo、Nippon、Sakai，美国的 Battelle Columbus 以及法国的 Degussa 公司都已经成功地将水热法用于商业化生产。相信在科技工作者的共同努力下，水热法实现产业化大规模生产的距离将越来越近。



第三章 ITO 粉的低温制备

§ 3.1 尝试水热法制备 ITO

在前面，已经介绍了氧化铟锡 (ITO) 的几种制备方法。本章将介绍在水热法的基础上改进的新方法。

§ 3.1.1. 实验原料及仪器

1、实验原料:

金属铟 (99.99%)、氢氧化钠 (NaOH)、浓硝酸 (HNO_3)、四氯化锡 (SnCl_4)、浓盐酸 (HCl)、氨水 (NH_3) 等 (均为分析醇); 蒸馏水 (自制)、PH 试纸、稀 AgNO_3 溶液、氩气

2、实验仪器:

电子称、电炉、高压釜 (能耐 5Mpa)、温度计 (量程为 400°C)、烧杯 (容积分别为 400ml、200ml、100ml、50ml)、量筒 (量程为 100ml)、玻璃棒、变压器 (100-220V)、烘箱、

§ 3.1.2. 实验过程

尝试用水热法来制备 ITO 粉的实验流程如图 3-1 所示。

取标有刻度的 200ml 烧杯一只，将浓盐酸和浓硝酸按容积比 1:3 配成王水溶液 80ml。取 40ml 王水，称取 16g 金属铟溶于到溶液中，然后再把 3.4g 四氯化锡 (SnCl_4) 溶解在氯化铟的王水溶液中，使产品中 In_2O_3 : SnO_2 重量比为 9:1，强烈搅拌均匀后备用。然后，在不断搅拌的同时加入 NaOH 的溶液，使两者共沉淀，这样就得到氢氧化铟和氢氧化锡的胶体先驱物 ITH (Indium Tin Hydroxide)。待沉淀完毕后，用蒸馏水洗涤得到的胶体数次，直到用 AgNO_3 溶液检验不出 Cl^- 。将铟锡氢氧化物置于高压釜内，充 1.5MPa 的氩气，然后将高压釜置于电炉上加温。每隔 10 分钟记下实验体系的温度和压强。当温度上升至 300°C 时，通过改变变压器电压值使高压釜反应体系内温度保持不变。在该状态下持续反应 8 小时。取出自然冷却至常温，打开高压釜取出样品作实验分



析。上述过程发生的化学反应如下：

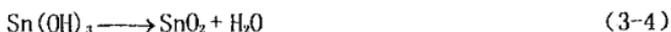
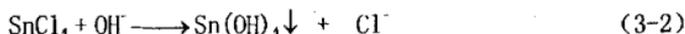
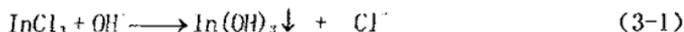


图 3-2 是本实验的简易装置图。

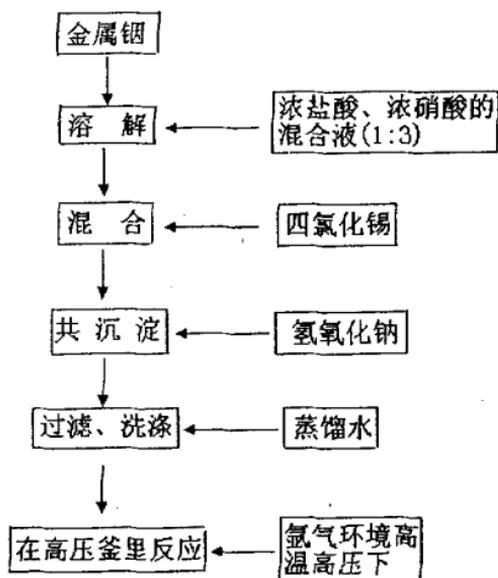


图 3-1 水热法制备 ITO 粉的实验流程图

Fig 3-1 The flow chart of ITO nano-powders prepared by hydrothermal method

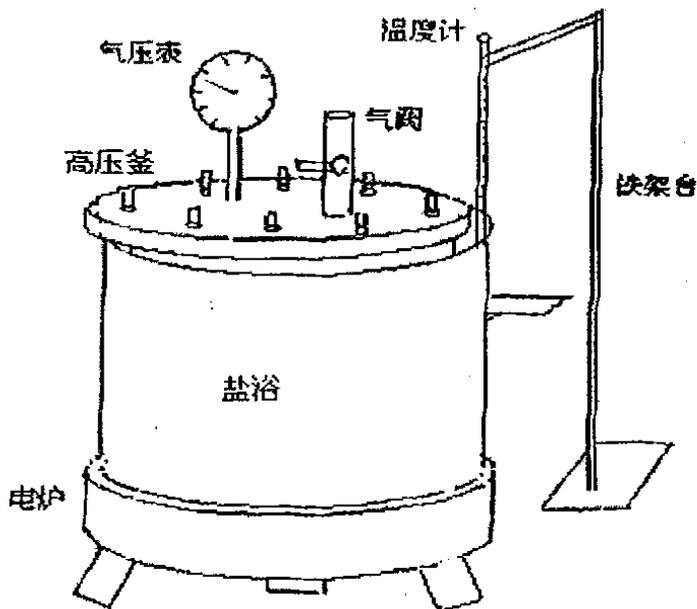


图3-2 制备ITO纳米粉的简易实验装置图

Fig. 3-2 The experiment device for preparation of ITO nano-powders

§ 3.1.3. 实验数据及分析

在实验过程中，随着温度的升高，压强也相应的增加。具体实验数据如表3-1。当温度达到 300℃ 是，调节变压器来控制温度，最后调试发现当电压降低到 160V 时，温度不再上升。

表3-1: 实验温度、压强数据表

Table 3-1 The experiment's data of temperature and pressure

时间	温度(°C)	压强(MPa)
8: 30	16	1.5
8: 40	48	1.6
8: 50	86	1.7
9: 00	119	1.9
9: 10	173	2.2



9: 20	211	2.4
9: 30	264	2.7
9: 40	300	3.0

通过该实验制得样品为乳白色，这肯定没有得到想要的ITO粉，因为ITO粉的颜色一般为浅黄色，并且该样品手测电阻也很大（为249k Ω ），远远大于在真空中、800 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧的ITO粉末的手测电阻（为2 Ω 左右）。取1~2g氧化铟锡粉体与10ml无水乙醇溶液混合，然后在超声波中分散10~15min，用滴管将含有氧化铟锡粉体的均匀悬浮液分散在以铜网作支撑的碳膜上，然后在透射电子显微镜上观察氧化铟锡粉体的形貌和结构。其形状如图3-3所示。

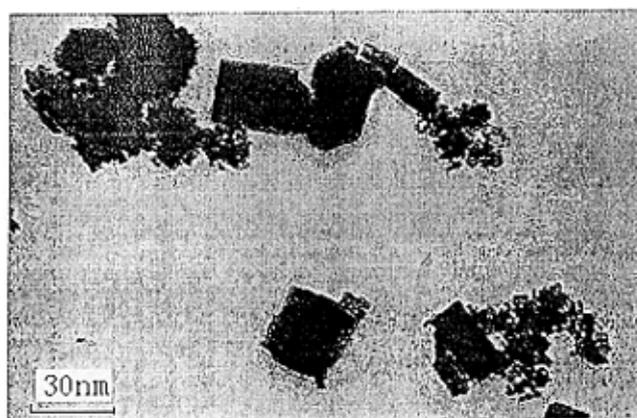


图3-3 ITO粉末的电镜照片

Fig. 3-3 TEM image of ITO nano-powders

从图3-3可以看出，其形状完全为片状，晶粒大小为30~40nm。取少量该样品做X射线衍射分析，其XRD图如图3-4所示。为了比较，将前面所得到的铟锡氢氧化物前驱物在100 $^{\circ}\text{C}$ 下烘2小时，然后做X射线衍射，其XRD图如图3-5所示。比较图3-4和3-5，分析直接从该图可以看出，样品结晶状况很好，但只有部分脱氢生成了ITO。从这里可以看出，用水热法来制备ITO粉末是肯定可行的，分析原因，主观推测反应条件还没有达到要求，可能要延长反应时



间,也可能要加大压强或温度。

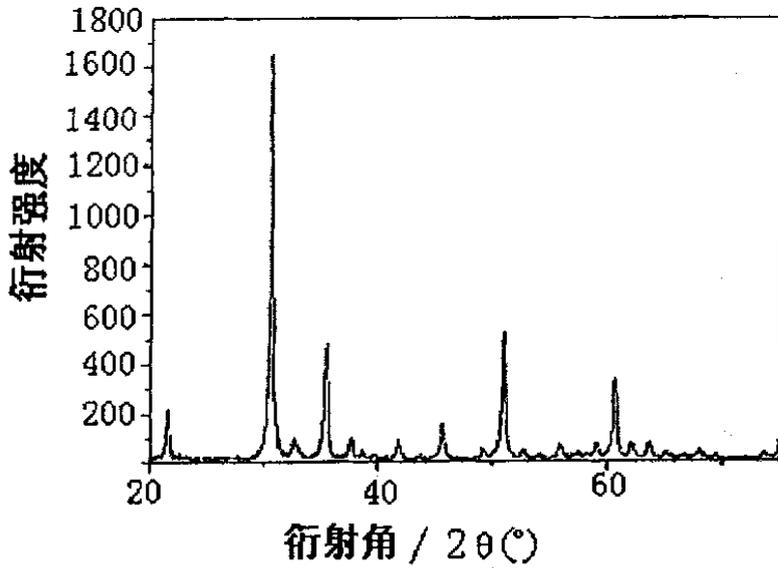


图 3-4 ITO 纳米粉 XRD 衍射图

Fig. 3-4 The XRD patterns of ITO nano-powders

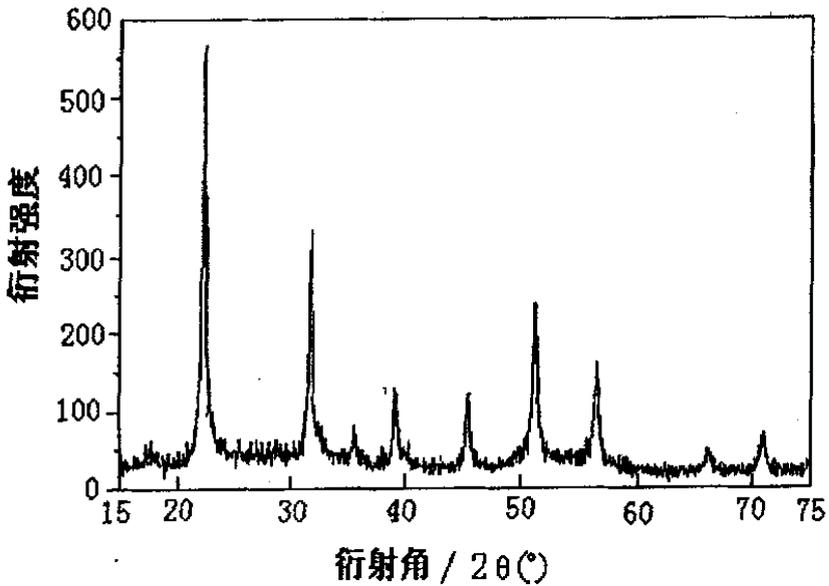


图 3-5 铟锡氢氧化物的 XRD 衍射图

Fig. 3-5 The XRD patterns of ITH



§ 3.2 ITO 纳米粉的低温制备

§ 3.2.1. 实验过程:

现在在前面实验的基础上,做一个改进。将洗净的铟锡氢氧化物前驱物先烘干以后,在置于高压釜内反应,并采用放气技术,降低体系压强。具体实验流程如图 3-6 所示。

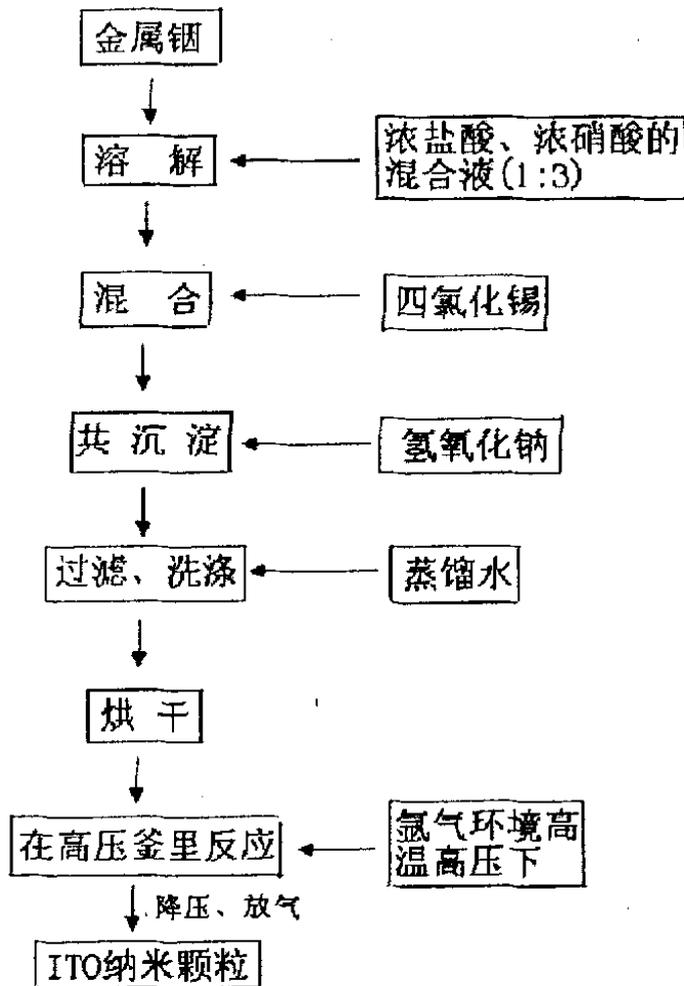


图 3-6 低温制备 ITO 纳米粉的实验流程图

Fig 3-6 The flow chart of ITO nano-powders prepared by improved hydrothermal method



将洗净的铟锡氢氧化物前驱物在 100°C 下烘 4 小时，将烘干的前驱物置于高压釜内，充 0.8MPa 的氩气。将放有前驱物的高压釜放在电炉上加温。当温度上升到 250°C ，压强为 1.5MPa 。此时将釜内通过放气使其压强降低为 1MPa ，继续加温至 300°C ，通过变压器来控制反应体系温度的稳定性。为了安全，保证压强不超过 1.5MPa ，压强过大就反复放气，持续加热 4 小时。

§ 3.2.2. 实验结果和分析

由式 (3-3) (3-4) 可知，要生成 ITO，最关键的是在脱水反应中，尽可能使化学动态平衡向着正反应方向进行。在加热过程中，氩气受热，体系的压强增加，同时生成的水蒸气也使得压强增大，阻止了脱氢的顺利进行。于是，当压强增大到 1.5MPa 时，就打开放气阀门，使压强降低到 1MPa 。通过放气使得反应体系中水蒸气减少，这样就促进了氧化物的生成。同时，因为有压强的存在，晶体在反应釜内是慢慢生长，可以保证结晶状况很好。

这一方法是在水热法的基础上改进来的。用该方法得到了浅黄色的 ITO 粉末，且手测电阻为几个欧姆，是理想的 ITO 粉。用透射电子显微镜观察该样品的形貌和结构，其透射照片如图 3-7 所示。

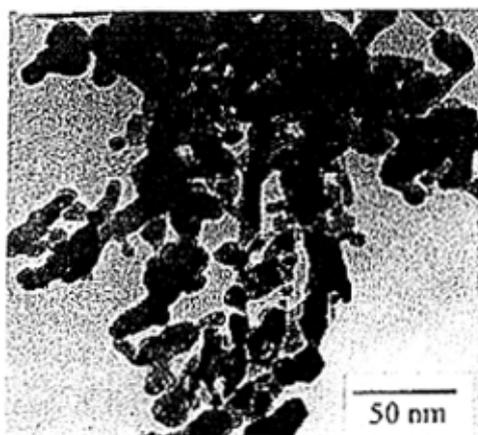


图3-7 ITO粉末的电镜照片

Fig. 3-7 TEM image of ITO nano-powders



为了验证实验产物的粒径与前驱物的大小是否有关,分别选用NaOH的固体和NaOH的溶液做沉淀剂来得到颗粒大小不一样的前驱物。一是将NaOH固体逐粒直接加入到铟锡的盐溶液中,使其PH值逐渐上升到8,此时 In^{3+} , Sn^{4+} 已经完全水解为氢氧化物。然后用蒸馏水洗8-10次,得到的氢氧化物颗粒是较大的。二是加入NaOH的溶液,使其PH值达到14左右,然后用蒸馏水洗涤,直到PH值与蒸馏水的PH值一样,制得的前驱物的颗粒是较小的。分别将大小不同的前驱物按上述方法实验。它们的透射电镜照片分别如图3-8、3-9所示。图3-8是大颗粒前驱物所制得的ITO粉的电镜照片,图3-9是小颗粒前驱物所制得的ITO粉的电镜照片,通过它们的电镜照片可以看出得到的ITO产物的大小基本一样。这表明ITO颗粒大小与其前驱物颗粒没有关系。图3-10是真空中 600°C 下烧结的ITO粉末的电镜照片^[74]。比较图3-7与图3-10,可以清楚地看出粉末的形貌由真空中 600°C 烧结的球状向棒状变化,多数呈现的为纺锤形,粉末的最大粒径约为20nm,最小的粒径约为10nm。

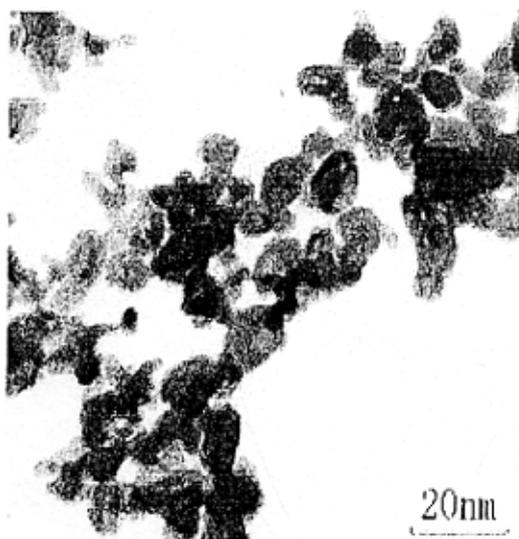


图3-8 大颗粒前驱物所制得的ITO粉末的电镜照片

Fig. 3-8 TEM image of ITO prepared form large precursor nano-powders

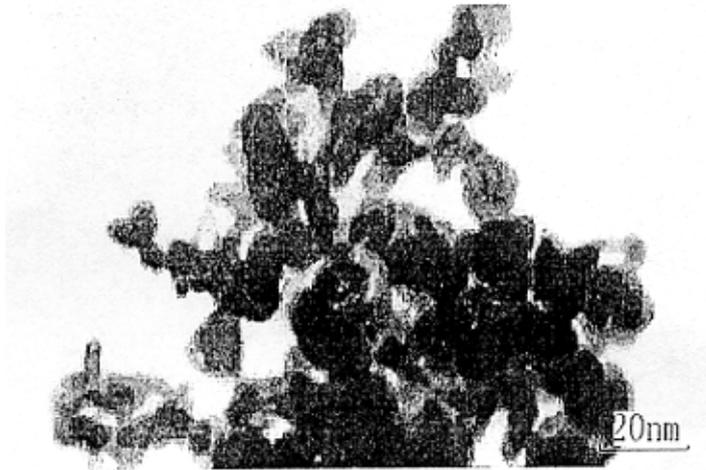


图3-9 小颗粒先驱物所制得的ITO粉末的电镜照片

Fig. 3-9 TEM image of ITO prepared from little precursor nano-powders

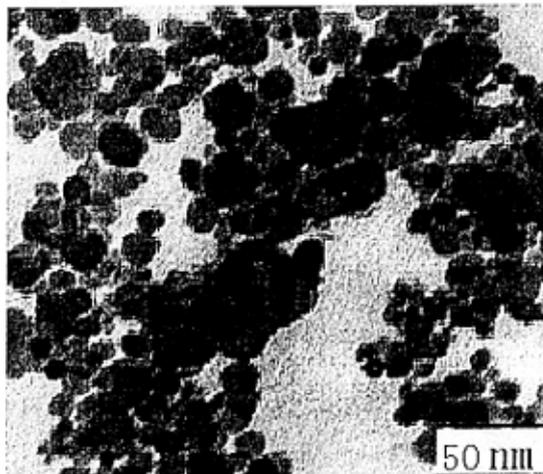


图3-10是真空中600°C下烧结的ITO粉末的电镜照片

Fig. 3-10 TEM image of ITO nano-powders sintered at 600°C

将实验样品用X射线衍射分析。图3-11是ITO纳米粉的X射线衍射图谱。同时为了了解形成复合粉末后组成的变化即复合情况，将单独制备的 In_2O_3 和 SnO_2 粉末物理混合，亦按 In_2O_3 ： SnO_2 为9：1(重量比)比例混合均匀，测定了该混



合物的X射线衍射图谱如图3-12所示。图3-13给出了 In_2O_3 的X射线衍射图谱^[75]。在图3-11中我们没有发现有图3-12中的 SnO_2 的峰，主要是图3-13中 In_2O_3 的峰。表明实验所得到的是一种以 In_2O_3 晶体结构为物相结构的复合金属氧化物粉末。

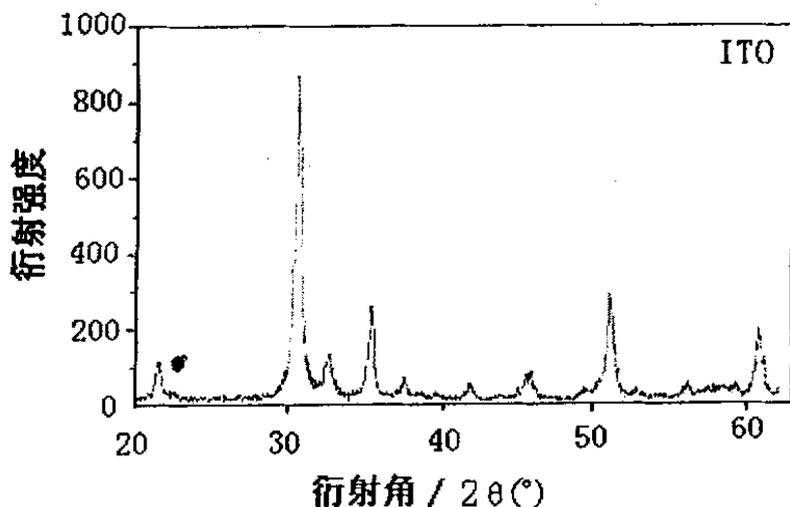


图3-11 ITO纳米粉XRD衍射图

Fig. 3-11 The XRD patterns of ITO nano-powders

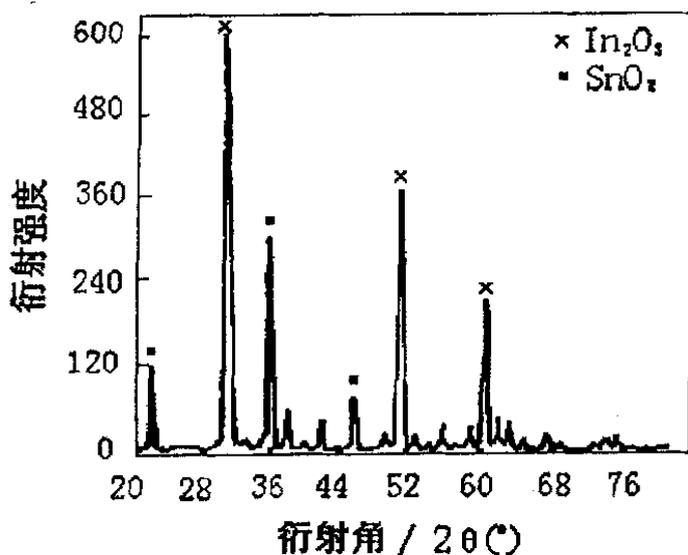


图3-12 In_2O_3 和 SnO_2 粉末混合物的X射线衍射图谱

Fig. 3-12 The XRD patterns of In_2O_3 and SnO_2 nano-particles

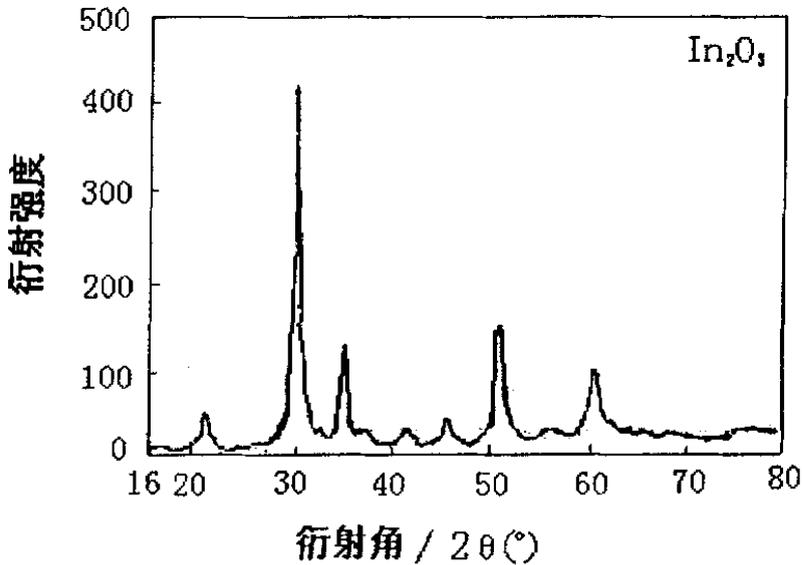


图3-13 纳米In₂O₃的X射线衍射图谱

Fig. 3-13 The XRD patterns of In₂O₃ nano-particles

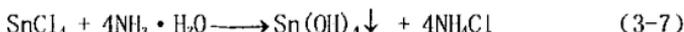
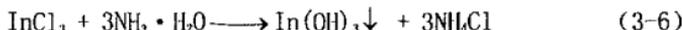
共沉淀反应是制备 ITO 的关键，反应条件、沉淀时的 pH 值对粉末的粒度、性能都有很大影响。金属铟的浸出可以用盐酸、硝酸或硫酸。浸出剂决定了沉淀时的介质，而反应介质对粉末的结晶形貌有直接影响。采用盐酸浸出，反应速度快，但沉淀获得的粉体为针状结晶^[76]；采用硫酸浸出，反应速度较慢；采用硝酸浸出，反应速度快，但要注意浸出反应时的环境污染。试验采用 1:3 硝酸浸出金属铟，浸出温度 60~80℃，反应速度快。实验中，PH 值也不能太大，因为 pH 值高时，玻璃中的硅杂质易引入。

在制取铟锡氢氧化物的过程中带来有大量的杂质离子 Na⁺ 和 Cl⁻，实验的时候要把这些杂质洗掉，因为如果前驱物含有 Na⁺，这将严重影响 ITO 粉的导电性。在高压釜里充入氩气，保证在缺氧环境中进行实验，因为缺氧可以产生氧缺陷，使产物有更多的电子空穴，这样更有利于 ITO 粉的导电性。前驱物溶液中阴离子越小（如 Cl⁻），越难得到结晶完好的晶粒。这是由于 Cl⁻ 被包裹进入小颗粒的聚集体，严重阻碍了小颗粒聚集生长的进行。如果选用氯化盐来制备前驱物，



绝大部分Cl⁻都可以在反复洗涤中除去。

如果沉淀剂选用氨水, 则在共沉淀是发生的反应是:



§ 3.2.3 热分析

差热分析有助于了解铟锡氢氧化物在热处理中所发生的化学变化, 为铟锡氢氧化物热处理温度的选择提供可靠的参考依据。图3-14, 3-15, 3-16分别为氢氧化铟、氢氧化锡、铟锡氢氧化物的差热分析(DSC)图谱。由图谱可知, 氢氧化铟在60℃~100℃有一吸热峰, 为脱去吸附水吸热而形成的脱水峰; 200℃~280℃为氢氧化铟分子间脱水吸热而形成的比较尖锐的吸热峰; 氢氧化锡在30℃~210℃之间, 有一比较宽的吸热峰, 为脱去吸附水和分子间脱水吸热而形成的吸热峰, 在400℃~470℃之间的放热峰, 为二氧化锡的晶型转变放热峰^[77]; 铟锡氢氧化物的热重分析可知, 铟锡氢氧化物在400以下有一比较大失重阶段(如图3-17), 同时由DTG图(图3-18)可以看到, 这一大的失重阶段又可分为三个阶段, 从30℃~100℃为主要为失去结晶水的阶段, 100℃~280℃主要为分子间脱水阶段, 在330℃~380℃之间为脱氧形成铟锡氧化物的失重阶段^[77], 在铟锡氢氧化物的DSC图谱上表现为330℃~380℃之间的放热峰, 此阶段说明锡已完全的溶解在三氧化二铟中, 铟锡氢氧化物的DSC图谱有两个吸热峰分别对应铟锡氢氧化物脱去吸附水和分子间脱水吸热而形成的吸热峰, 在400℃~500℃之间未发现二氧化锡放热峰的出现。

§ 3.2.4. 实验意义

本方法是在水热法制备ITO纳米粉末的基础上加以改进来的, 主要有以下几个意义:

1、反应条件变得更加柔和, 在300℃条件下就生成了理想的ITO粉, 而普通的ITO粉制备方法, 基本上都是500℃以上。用共沉淀法在600℃以上才得

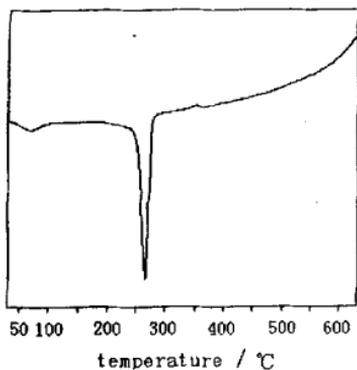


图 3-14 氢氧化铟 DSC 谱图

Fig. 3-14 DSC curve of indium hydroxide

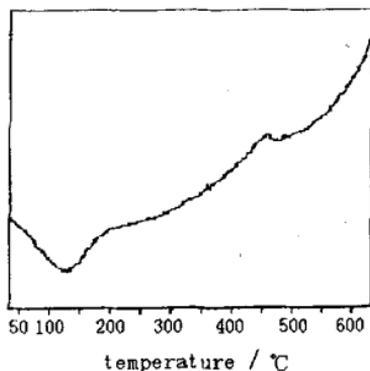


图 3-15 氢氧化锡 DSC 谱图

Fig 3-15 DSC curve of tin hydroxide

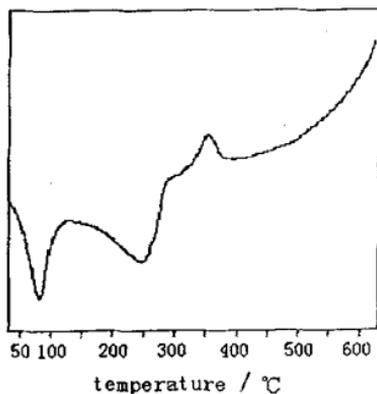


图 3-16 铟锡氢氧化物的 DSC 谱图

Fig. 3-16 DSC curve of indium tin hydroxide

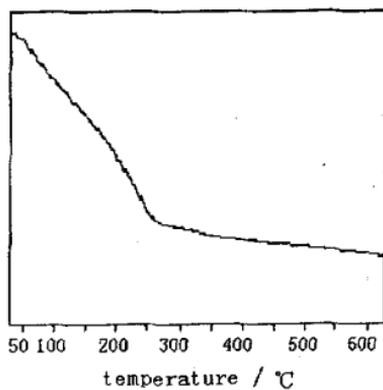


图 3-17 铟锡氢氧化物的 TG 谱图

Fig.3-17 TG curve of indium tin hydroxide

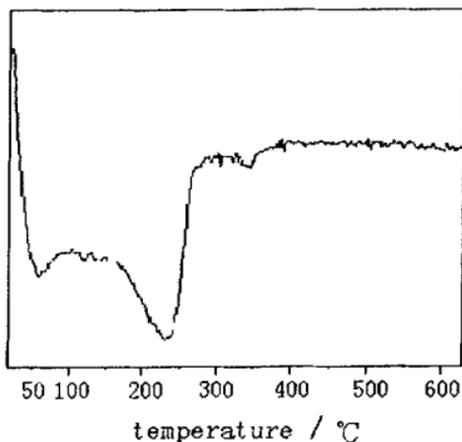


图 3-18 钨锡氢氧化物的 DTG 谱图

Fig. 3-18 DTG curve of indium tin hydroxide

到 ITO 粉体^[35, 76], 最近发展很快的 Sol-Gel 方法也必须在 500°C 以上才可以得到 ITO 纳米粉体。

2、用该方法生成 ITO 粉体的形状由球形向棒状变化, 多数呈现的为纺锤形。

3、用该方法制备 ITO 粉体, 其颗粒大小与前驱物的大小没有关系。这有助于工业生产的应用。这只是经验上的推测, 要真正由实验转变为产业, 肯定还有很长一段路要走。

4、用该方法得到的颗粒粒径大小为 10-20 nm, 更有利于制靶材。于汉芹用水溶液共沉法制备平均粒径为 0.2~0.3 μm 的 ITO 超细粉末, 用这种粉末为原料制成靶材相对密度为 90%^[34]。中南工业大学段学臣教授用液相受控共沉淀法制得的 ITO 复合粉末的粒径大小为 100nm, 他用这种复合粉末为原料制成靶材, 测定靶材的密度达 95% 以上^[36]。可见 ITO 靶材的相对密度与所选用的 ITO 粉末粒径大小有密切的关系。粉末粒径大小越小, 靶材的密度越高。



参 考 文 献

- (1) Tahar R B H, Ban T, Ohya Y, et al. J Appl Phys. 1998, 83(5):2631
- (2) Gordon R G. Mat Res Soc Symp Proc, 1996, 426:419
- (3) 周之斌, 崔容强. 超声雾化喷涂工艺及优质二氧化锡透明导电薄膜的研究[J]. 固体电子学研究与进展, 2000, 20(2):229-233
- (4) Development of a multi-layer thin film solar control wind shield [J]. J. Vac. Sci. Technol. A, 1996, 14(3):739
- (5) 范志新. ITO 薄膜载流子浓度的理论上限[J]. 现代显示, 2000, 5:18~22.
- (6) Watanabe A, Niino H, Yabe A, et al. Low temperature growth of metal oxide thin films by metalloorganic laser photolysis[J]. Applied Surface Science, 2002, 186 (1~4):173~178
- (7) Stankowski S, Ramsden J J. voltage dependent coupling of light into ITO covered waveguides[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002, 186(1~4):173~178.
- (8) 陆凡, 陈诵英, 彭小逸等. 低温气敏元件的研制[J]. 传感技术学报, 1996 (4): 73
- (9) 林海安, 吴冲若, 邱洁真. MOD-SnO₂ 酒敏元件研制[J]. 电子元件与材料, 1994(04):24
- (10) 张锦文, 武光明, 宋世庚. SnO₂ 薄膜的湿敏效应[J]. 半导体技术, 1999 (12): 42
- (11) 张曙, 罗新, 王乔民. 应用钨源的反应蒸发制备 In₂O₃ 透明导电膜. 无机材料学报, 1996(3):88
- (12) Shigesato Y et al. JOM, 1995(3):47
- (13) 马颖, 张方辉, 牟强. ITO 膜透明导电玻璃的特性、制备和应用. 陕西科技大学学报, 2003(2) Vol. 21:106
- (14) 范志新. 液晶器件工艺基础[M]. 北京:北京邮电大学出版社, 2001, 6.
- (15) Masato Sawada, Masatoshi Higuchi. Electrical Properties of ITO Films Prepared by Tin Ion Implantation in In₂O₃ Films[J]. Thin



- Solid Films, 1998(317):157~160.
- (16) HAMBERG I, GRANQVIST C G. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows [J]. J Appl Phy, 1986, 60(11):123-159.
- (17) 杨志伟, 韩圣浩, 杨田林等. 柔性衬底 ITO 膜的性质与制备参数关系的研究[J]. 太阳能学报, 2001, 22(3):256-261.
- (18) 陈猛, 白雪冬, 黄荣芳等. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 和 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 透明导电薄膜的结构及其导电机制[J]. 半导体学报, 2000, 21(4):394-399.
- (19) Rakhshani A. E, Makdisi Y, Ramazaniyan H. A. J Appl Phys, 1998, 83: 1049
- (20) 史月艳, 潘文辉, 殷志强. 氧化铟锡(ITO)膜的光学及电学性能[J]. 真空科学与技术, 1994, 14(1):35-40.
- (21) 陈猛, 白雪冬, 裴志亮等. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)薄膜的光学特性研究[J]. 金属学报, 1999, 35(9):934-938.
- (22) J Appl Phys. 1966, 37:299
- (23) 彭国贤. 氧化铟锡透明导电膜[J]. 真空科学与技术, 1984, 4(5):339-346
- (24) 范志新. 液晶器件工艺基础[M]. 北京邮电出版社, 2001, 272.
- (25) 马瑾, 赵俊卿, 李淑英等. 有机材料衬底 ITO 透明导电膜的结构和导电特性研究[J]. 半导体学报, 1998, 19(11):841-845.
- (26) HJORTSBERG A, HAMBERG I, GRANQVIST C G. Transparent and heat-reflecting Indium Tin Oxide films prepared by reactive electron beam[J]. Thin Solid Films, 1982, 90:323-326.
- (27) FRANK G, KAUER E, KOSTLIN H. Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors[J]. Thin Solid Films, 1981, 77:107-117.
- (28) Frank G. Kauer E. Kostlin H. Thin Solid films, 1981, 77:107
- (29) 林永昌, 卢维强. 光学薄膜原理, 北京:国防工业出版社, 1990.
- (30) 唐晋发, 顾培夫. 薄膜光学与技术, 北京:机械工业出版社, 1989.
- (31) 郑光文. ITO 膜发展的现状及工艺技术分析[J]真空与低温, 1998, 4



- (1):38-39.
- (32) 陈跃. 磁控溅射 ITO 透明导电薄膜的研究[J]福州大学学报(自然科学版), 1999, 27(4):18220.
- (33) 小川酸化. イニシウム酸化ヌス粉末の制造方法[P]. 日本专利:J P87519, 1989203231.
- (34) 于汉芹. ITO 超细粉末的研制[J]. 有色金属, 1999, (2):45-48.
- (35) 陈世柱等. 用喷雾燃烧法制备 ITO 纳米级粉末的研究[J]. 有色金属, 2000, 52(2):88-90.
- (36) 段学臣等. 超细氧化铟-氧化锡(ITO)复合粉末性能的研制与结构[J]. 稀有金属, 1998, 22(5):396-398.
- (37) 李晓杰, 张越举, 王金相等. ITO 纳米粉末爆炸压实烧结致密化陶瓷靶材研究. 材料科学与工程学报, 2004(2), Vol. 22, No. 1:12-14
- (38) 李玉增, 赵谢群. 氧化铟锡薄膜材料开发现状与前景[J]. 稀有金属, 1996, 20(6):455~458.
- (39) 刘世友. 铟锡氧化物薄膜的生产现状与应用[J]. 材料科学与工程, 1999, 17(2):98~100
- (40) 王刚, 刘宏宇, 赵超等. 低阻高透过率 ITO 薄膜的制备与性能[J]. 液晶与显示, 1999, 14(1):23~27.
- (41) T. Karasawa, Y. Miyata. Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Deposited on Unheated Substrates by D. C. Reactive Sputtering[J]. Thin Solid Films, 1993, (223):135~139.
- (42) A. Salehi. The Effects of Deposition Rate and Substrate Temperature of ITO Thin Films on Electrical and Optical Properties[J], Thin Solid Films, 1998, (334):30~34.
- (43) I. Biai, M. Quintela, L. Mendes, et al. Performances Exhibited by Large Area ITO Layers Produced by R. F. Magnetron Sputtering[J] Thin Solid Films, 1999, (337):171~175.
- (44) TOSHIRO Maruyama. Thin Solid Films, 1991, 203:297
- (45) TOSHIRO Maruyama. J Appl Phys, 1991, 202:77



- (46) Asikainen T et al., J. Electrochem. Soc., 1995, 142(2):3548
- (47) Suntola T et al., Mater. Sci. Rep., 1989, 4:261
- (48) 韩雪, 夏慧, 吴丽君. 透明导电膜及靶材[J]. 电子元件与材料, 1998, 2: 31~35.
- (49) 黄传真, 艾兴, 侯志刚等. 溶胶-凝胶法的研究和应用现状[J]. 材料导报, 1997, 11(3):8~13.
- (50) 王廷富, 潘庆谊, 程知萱. In_2O_3 薄膜及纳米颗粒制备进展[J]. 材料导报, 2001, 15(8):45~47.
- (51) 李言荣, 恽正中主编. 电子材料导论[M]. 北京:清华大学出版社, 2001
- (52) 田民波编. 电子显示[M]. 北京:清华大学出版社, 2001
- (53) 姜夔昌, 胡勇. ITO 透明导电玻璃的应用及工业化生产[J]. 真空, 1995, 12: 1~8.
- (54) 徐美君. ITO 透明导电膜玻璃生产及应用[J]. 玻璃与搪瓷, 2001, 29(2): 53~59.
- (55) 常天海, 黄光周, 于继荣. 汽车前挡风玻璃用 ITO 薄膜的隔热及节能实验研究. 真空, 2002(6)No. 3
- (56) Birringer R, Herr U, Gleiter H, Trans. Jan. Inst. Metal. Suppl, 27:43(1986)
- (57) 张立德, 牟季美著. 纳米材料科学[M], 辽宁科学出版社, 1994, 7
- (58) 黄晖等. 水热沉淀法制备 TiO_2 纳米粉体的研究. 硅酸盐通报, 2000. 4. 8~11
- (59) Laudise R. A. In: Dryburgh P M ed. Advanced Crystal Growth. New York, London, Sydney, Tokyo: Prentice Hall, 1987. 267
- (60) Somiya S. In: Somiya S. ed. Advanced Ceramics 3, New York: Elsevier Science Publishing Co., 1990, 207
- (61) 邱关明. 新型陶瓷. 兵器工业部, 1993. 3:30~32
- (62) 陈代荣等. 无机材料学报. 1995. 11(3):228~231
- (63) Laudise R. A. In: Hartman P. ed. Crystal Growth: An Introduction, (North Holland Serises in Crystal Growth, Vol. 1, Proceeding of



- ISSCG 1, 1971) Amsterdam, London, New York, Tokyo: North Holland, 1973. 162.
- (64) Laudise R. A, Kolb E D. *Endeavor*, 1969, 28(105):114.
- (65) Laudise R. A. In: Cotton F A. edl *Progress Inorg. Chem.* Vol. III. Intersciences, 1962. 1.
- (66) 仲维卓, 刘光照, 施尔畏. 在热液条件下晶体的生长基元与晶体形成机理 [J]. *中国科学(B辑)*, 1994(4), Vol. 24, No. 4
- (67) 仲维卓. *人工晶体*, 第二版, 北京: 科学出版社, 1994. 515
- (68) Ballman A A, Laudise R. A. In: *The Art and Science of Growing Crystals*. New York, London, Sydney: John Wiley & Sons. Inc, 1963
- (69) Dawson W J. Hydrothermal synthesis of advanced ceramic powders *Am Ceram Soc Bull*, 1988, 67(10):1673
- (70) 施尔畏, 栾怀顺, 仇海波等. 水热制备超细 ZrO_2 粉体的物理、化学条件. *人工晶体学报*, 1993, 22(1):79
- (71) 施尔畏, 夏长泰, 仲维卓等. *硅酸盐学报*, 1996, 24(1)
- (72) Radu R P, Cristian B, Tudor S, etal. Synthesis of nanometric zirconia powders by hydrothermal reactions of Zr peroxide precursors [J] *Int. J. Mat. and Product Tech.*, 2000, 15. Nos 3/4/5:252
- (73) Piticescu R R, Monty C, Taloi D, etal. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials[J]. *J. the Euro. Ceram. Soc.*, 2001, 2:2057
- (74) 赵燕喜, 中南民族大学毕业论文, 2003
- (75) 段学臣, 陈振华. 超细 In_2O_3 粉末的研制 [J], *粉末冶金技术*, 1999, Vol. 17 No. 1:52-54
- (76) 村上武, 冈田均, 金尺吉十郎. 公开特许公报(A), 平 6-80422, 1994
- (77) Nimai Chand Pramanik, Sukhen Das, Prasanta Kumar Biswas. The effect of Sn(IV) on transformation of co-precipitated hydrated In(III) and Sn(IV) hydroxides to indium tin oxide(ITO) powder. *Materials letters*. 2002, 56:671-679



- (78) 张永红, 陈明飞. 热处理对制备纳米氧化铟锡 (ITO) 粉末的影响. 金属热处理, 2003 Vol. 28 No. 2:18-20



致 谢

至此论文收笔之际，谨向黄新堂教授致以最诚挚的谢意！回顾三年的研究生生活，我学业道路上的每一步脚印都浸润了黄老师的辛勤培养。黄老师深厚的学术造诣，求实的科学态度，豁达的胸襟和乐观的人生态度是我今后工作、生活中学习的楷模。黄老师对我学习和生活给予了很大的鼓励和帮助，使我倍感关怀。

本文在创作过程中得到了贺平教授的精心指导，凝聚了贺老师大量的心血和汗水，谨此致以深深的谢意。贺老师对问题独到的见解和敏锐的观察力、创新的治学精神使我在科学的研究上受益匪浅。

本文的顺利完成得到了贾志杰教授给予的悉心指导，贾老师严谨的治学态度，高度的热情和渊博的知识，将永远激励着我努力进取！还要感谢武汉大学测试中心钟老师和华中师范大学测试中心肖老师为我的实验产品做测试工作。

平时能与实验室吕海锋、黄祥平、万淼、艾汉华、任露、刘金平进行学习讨论，从他们那里我学到了很多知识，在此向他们表示感谢！

最后，谨以此文献给我的父母和兄妹，女友王琼，感谢他们给予我精神上的和物质上的支持，帮助我顺利完成学业。

张 贤 高

二零零四年五月于桂子山