文章编号: 1004-0609(2014)01-0221-08

烧结气氛和温度对 In₂O₃和 SnO₂及其 混合粉烧结行为的影响

李晏平, 刘志宏, 李玉虎, 刘智勇, 李启厚

(中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083)

摘 要:采用 XRD、SEM 和 XRF 等表征方法研究 In₂O₃、SnO₂及其混合粉(In₂O₃与 SnO₂质量比为 9:1)在 N₂、空 气及 O₂气氛下于 1 300~1 600 ℃烧结过程中的粉末分解质量损失、反应固溶、新相生成及孔洞形成等行为,以期 为高密度铟锡氧化物(ITO)靶材制备奠定基础。结果表明:在 1300~1600 ℃高温烧结中,In₂O₃和 SnO₂均分解升华, SnO₂较 In₂O₃更易于分解,增大烧结气氛的氧分压,有利于抑制分解反应的发生;在 O₂气氛下,ITO 粉在 1 500 ℃ 开始显著分解产生质量损失;ITO 粉在 N₂、空气和 O₂气氛中于 1 300 ℃下烧结 4 h,样品中均存在 SnO₂相;于 1 400 ℃下烧结 4 h, SnO₂相消失,In₄Sn₃O₁₂相出现;随着烧结温度的进一步升高,In₄Sn₃O₁₂分解消失,其分解 温度随烧结气氛氧分压增大而提高;在 O₂气氛下烧结,所得 ITO 粉晶格常数最低,且较为稳定,颗粒收缩较均 匀,有利于高密度 ITO 靶材制备。

关键词: In₂O₃; SnO₂; 烧结行为 中图分类号: TF12 文献标志码: A

Effects of sintering atmosphere and temperature on sintering behaviors of In₂O₃, SnO₂ and their mixed powders

LI Yan-ping, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou

(School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The sintering behaviors, such as the decomposition and mass loss, reactive solid solution, generation of new phases and holes of In_2O_3 and SnO_2 as well as their mixed (mass ratio of In_2O_3 to SnO_2 9:1) powders, were studied in the temperature range of 1 300~1 600 °C under the atmospheres of N_2 , air and O_2 by means of characterization methods of XRD, SEM, XRF, and so on, in order to lay the foundation for preparing high density ITO targets. The results show that, during the sintering processes in the temperature range of 1 300~1 600 °C, both In_2O_3 and SnO_2 may decompose and sublime. Compared to In_2O_3 , SnO_2 powders are easier to decompose, increasing oxygen partial pressure of the sintering atmosphere is beneficial to inhibiting their decompositions, and under O_2 atmosphere, ITO powders begin to decompose and lose mass until as high as 1 500 °C. After sintering under atmospheres of N_2 , air and O_2 for 4 h, SnO_2 still exists in ITO powders at 1 300 °C, and at 1 400 °C, phase SnO_2 will disappear with the formation of a new phase, $In_4Sn_3O_{12}$. With the further increase of sintering temperature, phase $In_4Sn_3O_{12}$ will disappear, and the higher the oxygen partial pressure of the sintering under O_2 atmosphere, the lattice parameters of ITO powders obtained are the lowest and more stable, and moreover, the particle shrinkage during sintering is also more uniform, which are beneficial to preparing high density ITO targets.

Key words: In₂O₃; SnO₂; sintering behavior

收稿日期: 2012-12-04; 修订日期: 2013-09-09

基金项目:教育部新世纪优秀人才资助计划(NCET-11-0517);中国博士后科学基金面上项目(2012M521544)

通信作者: 李玉虎, 讲师, 博士; 电话: 0731-88830478; E-mail: lyh_csu@163.com

ITO 薄膜因其优良的导电和可见光透过性能,而 被广泛用于平面显示、光电器件、传感器制造等领 域^[1]。ITO 薄膜的制备有喷雾热解^[2]、电子束蒸发^[3]、 溶胶-凝胶^[4-5]、磁控溅射^[6]和化学气相沉积^[7]等方法, 其中磁控溅射法具有成膜温度低、均匀性好、薄膜结 合力强等优点,应用最为广泛。在磁控溅射镀膜中, ITO 靶材的密度是决定薄膜性能的关键因素。研究表 明:提高 ITO 靶材的密度,可加快成膜速度、减少薄 膜表面突起物(Nodule)和异常放电、降低放电电压, 能制备出电阻更低的 ITO 薄膜^[8-9]。因而,提高密度 是 ITO 靶材研制的热点。导致 ITO 靶材密度低的原因 很多,如粉料团聚、压制密度低、In₂O₃和 SnO₂高温 分解等。为使 SnO₂均匀掺杂, UDAWATTE 等^[10]用共 沉淀-水热工艺制备 Sn 掺杂 InOOH 前驱体, 然后在 500 ℃下煅烧得到 In₂Sn_{1-x}O_{5-v}粉末,以其为原料压成 生坯在1450 ℃下烧结,得到相对密度为93%的 ITO 靶材。KOICHIRO等^[11]考察 ITO 粉湿法球磨对靶材密 度的影响,发现球磨有利于提高靶材密度,在最佳条 件下, 靶材相对密度由球磨前的75%增大至球磨后的 91%。KIM 等^[12]研究表明,增加成型压力能有效提高 ITO(In₂O₃与 SnO₂质量比为 92:8)靶材的密度,当成型 压力由 25 MPa 增加至 300 MPa 时, 靶材相对密度由 50%提高至 90%, 但坯体中一次团聚孔隙在成型压力 高达 300 MPa 时仍难以消除。为防止 In2O3 和 SnO2 高 温分解,NADUAD 等^[13]在 ITO 配料中掺入烧结助剂 (TiO₂、SiO₂、ZrO₂),其中掺入TiO₂的ITO 生坯在1380 ℃烧结 5 h 可以得到相对密度大于 99%的靶材; SUZUKI 等^[14]在 ITO 中掺入 V₂O₅, 在 1 400 ℃下烧结 得到相对密度为96%的靶材。添加烧结助剂虽能降低 烧结温度,减少In₂O₃和SnO₂高温分解,但对ITO薄 膜性能有不利影响。综上所述,已有研究主要涉及粉 料及料浆制备、成型压力、添加烧结助剂等对 ITO 靶 材密度的影响,而对于烧结工艺,特别是烧结气氛和 温度对 In₂O₃和 SnO₂的分解、固溶反应、颗粒收缩与 致密化,以及孔洞的形成仍缺乏系统研究。基于此, 本文作者开展了 In₂O₃、SnO₂ 及其混合(In₂O₃ 与 SnO₂ 质量比为 9:1, 简称 ITO)造粒粉在 N₂、空气和 O₂ 气氛 中烧结行为的研究,以期进一步解释 ITO 靶材在烧结 过程中产生缺陷的原因,为高密度 ITO 靶材制备奠定 技术基础。

1 实验

1.1 原料

实验所用 In2O3 和 SnO2 粉均采用水解沉淀-水热

法自制[15], 纯度为 99.9%, 比表面积分别为 11.33、6.21 m²/g。按质量比 9:1 称取上述 In₂O₃ 和 SnO₂ 粉于罐磨 机中,加入水和分散剂,以5mm的ZrO,珠为磨球, 控制转速为 60 r/min, 球磨 24 h。待球磨完成后, 加 入 2%的 聚乙烯醇(PVA), 调制成均匀料浆后造粒, 所得粒子在空气气氛于 600 ℃下脱胶至恒定质量,即 得实验所用 In₂O₃和 SnO₂混合造粒粉(质量比为 9:1, 以下简称 ITO 粉)。实验所用 In2O3、SnO2 及 ITO 粉的 SEM、XRD 及粒度分析结果分别如图 1~3 所示。In₂O₃ 和 SnO₂ 粉末形貌呈类球形和不规则多面体形,颗粒 间团聚较为严重; 其物相分别为立方晶系方铁锰矿和 四方相结构;其粒度均呈双峰、宽粒级分布,平均粒 径分别为 1.52 um 和 1.88 um。In2O3 和 SnO2 混合粉球 磨后粒度分布变为单峰,颗粒尺寸明显减小,平均粒 径为 0.36 µm, 比表面积为 20.62 m²/g。造粒后的 ITO 粉形貌为球形,其为立方相 In2O3 和四方相 SnO2 的混 合物,颗粒表面光滑,平均粒径为70 µm 左右。实验 所用 O₂ 和 N₂ 纯度均为 99.9%。







图 2 In₂O₃、SnO₂及 ITO 粉的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of In₂O₃, SnO₂ and ITO powders





Fig. 3 Particle size distributions of In_2O_3 , SnO_2 and ITO powders

1.2 烧结实验方法

称取 10g左右粉末样品置于刚玉坩埚中,放入管 式气氛炉中进行烧结实验。升温前,根据实验气氛要 求,采用相应的气体对炉内气氛进行置换。烧结实验 条件如下:气体流量为 150 mL/min,以 5 ℃/min 升温 至实验设定温度后,保温 4 h。保温结束后,以 5 ℃/min 降温至 300 ℃,然后自然冷却至室温,取出样品分析 检测。

1.3 表征

采用精度为 0.1 mg 的 METTLER TOLEDO AL204型电子天平分析烧结中样品的质量损失;采用 AUTOSORB-I型比表面积仪分析粉末的比表面积;采用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察样品形貌、粒度及团 聚状态;采用 MASTERSIZE 2000型激光衍射粒度分

析仪测定粒度;采用 RIGAKU-TTRIII 型 X 射线衍射 仪(Cu 靶, K_{αl}=1.540 6 Å)表征样品物相和晶格常数; 采用 S4 PIONEER 型 X 射线荧光光谱仪分析样品中 In 和 Sn 元素含量。

2 结果与讨论

2.1 温度和气氛对烧结中粉末质量损失率的影响

实验研究了温度和气氛对烧结中 In₂O₃、SnO₂和 ITO 粉末质量损失率的影响,其结果如图 4 所示。

由图 4 可得出以下两点结论: 1) 气氛对粉末样品 烧结损失率影响显著,表现在两个方面,一是烧结过 程显著质量损失起始温度与烧结气氛相关,在 N₂、空 气和 O₂ 气氛下,其值分别约为 1 300 ℃、1 400 ℃和 1 500 ℃;第二,在相同温度、不同气氛下烧结粉末质 量损失率由大至小顺序为 N₂、空气和 O₂。如 ITO 粉 于 1 600 ℃在 N₂、空气和 O₂ 气氛中,其烧结质量损失 率分别为 7.5%、4.0%和 1.1%,这与文献[12–13]结论 一致。2) 在相同温度和气氛下,粉末样品烧结质量损 失率由大至小的顺序均为 ITO、SnO₂和 In₂O₃。

SnO₂、**In**₂**O**₃ 及 ITO 粉发生烧结质量损失的内在 原因在于,高温下 **SnO**₂ 和 In₂**O**₃ 按下列反应分解^[16]:

$$In_2O_3(s) \rightarrow In_2O(g) \uparrow + O_2(g) \uparrow$$
(1)

 $\operatorname{SnO}_2(s) \rightarrow \operatorname{SnO}(g) \uparrow + (1/2) \operatorname{O}_2(g) \uparrow$ (2)

文献[17]的研究表明,在 N₂气氛且温度高于 900 ℃时, In₂O₃ 晶体结构中的氧开始析出;当温度进一步 提高至 1 200 ℃时,按式(1)发生分解反应,产物 In₂O 呈气态,其分压(*p*_{In₂O}, Pa)与氧气分压(*p*_{O₂}, Pa)和温 度(*T*, K)的关系为

$$\lg p_{\ln_2 O} = -42 \ 198/T + 17.7 - \lg p_{O_2} \tag{3}$$

分别应用式(3)所列关系式和 FactSage6.2 软件, 取 N₂、空气、O₂ 气氛的氧分压值分别为: $p_{O_2}/p^{\Theta} = 0.001 \times p_{O_2}/p^{\Theta} = 0.21 和 p_{O_2}/p^{\Theta} = 0.999$, 计算绘制 In₂O₃和 SnO₂ 按式(1)和(2)分解的 $lg[p_{ln_2O}]$ —T和 $lg[p_{SnO}]$ —T关系图,如图5所示。

从图 5 可知,同一温度下, In₂O 和 SnO 的分压均 随 O₂ 分压的升高而降低,在 N₂ 气氛中, In₂O 的分压 比 O₂ 气氛中高两个数量级以上,SnO 的分压比 O₂气 氛中高一个数量级以上,如在 1 600 ℃下的 N₂、空气 和 O₂ 气氛中,In₂O 的分压分别为 1 516.7、7.2 和 1.5 Pa; SnO 分压分别为 2 357.4、162.8、74.6 Pa,这就充分说 明在不同气氛中烧结,粉末质量损失率明显不同的





原因。

比较图 5(a)和(b)可以看出,在相同的温度和气氛 条件下, SnO 的分压远大于 In₂O 的,说明高温下 SnO₂ 较 In₂O₃ 易于分解,因此,在烧结中,SnO₂ 粉末的烧 结质量损失率大于 In₂O₃ 的。在本研究中,ITO 是 In₂O₃ 和 SnO₂ 的混合粉,在其他条件相同的情况下,其质量 损失率应介于 SnO₂和 In₂O₃之间,这与图 4 所示结果 不符,究其原因应是 ITO 粉经球磨处理后,比表面积



图5 不同温度和气氛下 In₂O₃和 SnO₂分解产物 In₂O和 SnO 的分压

Fig. 5 Partial pressures of In_2O and SnO obtained by decompositions of In_2O_3 and SnO₂ individually under different temperatures and atmospheres: (a) In_2O ; (b) SnO

增大所致。文献[18]研究表明, In₂O₃和 SnO₂的分解 挥发速率与其比表面积呈正线性相关关系。

表 1 所列为 ITO 粉在 N_2 气氛中烧结后的 XRF 分析结果。随着烧结温度的增大,w(In)/w(Sn)逐步增大,这说明在 In_2O_3 与 SnO_2 混合的情况下, SnO_2 依然较 In_2O_3 易于分解挥发。

表 1 氮气气氛下烧结 ITO 样品的 XRF 分析结果 Table 1 XRF analysis results of ITO powders after sintering under N₂ atmosphere

Temperature/°C ·	Mass fraction/%			w(In)/w(Sn)
	In	Sn	0	w(iii)/w(3ii)
1 300	72.19	6.128	19.9	11.78
1 400	72.92	5.988	19.8	12.17
1 500	72.09	5.853	19.1	12.31
1 600	73.41	5.044	18.5	14.55

2.2 烧结温度和气氛对 ITO 粉物相及晶格常数的影响

图 6~8 所示为 ITO 粉在 N₂、空气、O₂气氛中不 同温度下烧结所得样品的 XRD 谱。在 ITO(In₂O₃ 和 SnO₂ 混合)粉烧结过程中, SnO₂ 会传质掺杂进 In₂O₃ 晶格中,其晶体结构与 In₂O₃ 一致,仅晶格常数会发 生一定改变, SnO₂ 在 In₂O₃ 晶格中的固溶度随温度升 高而增加^[19]。由图 6~8 可知,气氛对 SnO₂ 的固溶掺 杂过程并无显著影响,在 N₂、空气和 O₂气氛下,1 300 ℃下烧结样品的 XRD 谱中均存在 SnO₂ 特征的峰 (2 θ =26.65°、33.92°、51.83°);而 1 400 ℃烧结样品的 XRD 谱中 SnO₂特征峰均已消失,出现 In₄Sn₃O₁₄ 的特 征峰,在 2 θ =50.6°附近。

BATE 等^[20] 对 ITO 烧结中出现的第二相 In₄Sn₃O₁₂进行报道后,研究者对其成因进行了研究, 认为第二相的形成与混合粉中 SnO₂ 的含量有关,当





Fig. 6 XRD patterns of ITO powders after sintering for 4 h under N₂ atmosphere: (a) 1 300 °C; (b) 1 400 °C; (c) 1 500 °C; (d) 1 600 °C





Fig. 7 XRD patterns of ITO powders after sintering for 4 h under air atmosphere: (a) 1 300 $^{\circ}$ C; (b) 1 400 $^{\circ}$ C; (c) 1 500 $^{\circ}$ C; (d) 1 600 $^{\circ}$ C



Fig. 8 XRD patterns of ITO powders after sintering for 4 h under O₂ atmosphere: (a) 1 300 °C; (b) 1 400 °C; (c) 1 500 °C; (d) 1 600 °C

SnO₂ 含量超过固溶度极限时,将会形成第二相。 NADAUD 等^[21]研究表明, In₄Sn₃O₁₂ 属菱方晶系,晶 格常数为 a=0.620 71(4) nm, a= 99.29°。WEWARD 等^[19]研究绘制 In₂O₃-SnO₂ 假二元系相图,发现在高温 下,除 In₂O₃(ITO)相外,还有两个新相: In₄Sn₃O₁₂ 和 In₂SnO₅,当 SnO₂ 含量高于 5%(摩尔分数),烧结温度 高于 1 345 ℃时,开始形成 In₄Sn₃O₁₂。随温度进一步 升高, In₄Sn₃O₁₂又会消失;烧结温度超过 1 600 ℃, SnO₂ 含量高于 13.1%(摩尔分数), In₂SnO₅开始出现。

从图 6~8 还可看出,随温度升高,In₄Sn₃O₁₂的转 化消失不仅与 ITO 粉中 SnO₂含量和温度相关,而且 气氛对其也有一定影响,在 N₂气氛中,1500 ℃下烧 结的样品中,In₄Sn₃O₁₂的衍射峰已基本消失,而在同 一温度下空气和 O₂气氛中烧结的样品,该相的衍射峰 仍清晰可见,且在 O₂气氛中的衍射峰较空气中的稍 强。在 3 种气氛下经 1600 ℃烧结的样品中,In₄Sn₃O₁₂ 的衍射峰均已消失,按文献[19]的研究结果,在此条 件下(ITO 样品中 SnO₂含量为 17%(摩尔分数),1600 ℃)应出现新相 In₂SnO₅,但在本研究中并未呈现这一 结果,这可能与烧结时间仅为 4 h,体系并未达到完全 平衡有关,尚有待进一步研究。

图 9 所示为 ITO 和 In_2O_3 粉在 N_2 、空气和 O_2 气氛 下烧结样品经 XRD 精修得到的晶格常数随温度变化 关系图。由于 ITO 粉在 1 300 ℃烧结所得样品为混合 相(In_2O_3 和 SnO₂),图中 1 300 ℃下 ITO 粉末的晶格常 数为 In_2O_3 在相应条件下的数据。由图 9 可见,在 1 300 ℃下, In_2O_3 在相应条件下的数据。由图 9 可见,在 1 300 ℃下, In_2O_3 在 N_2 、空气和 O_2 气氛下烧结后样品的晶 格常数依次减小,这可能与烧结过程发生失氧有关。 在 O_2 气氛中于不同温度下烧结, In_2O_3 样品的晶格常





Fig. 9 Effects of sintering temperature and atmosphere on ITO lattice constants

数基本一致。在1400 ℃下, N₂气氛中烧结 ITO 样品 的晶格常数明显较在空气或 O₂气氛下烧结的低,这可 能是在 N₂气氛下, SnO₂分解率较高, ITO 中 SnO₂ 掺杂量较低所致。文献[21]的研究结果表明,在 ITO 含 SnO₂小于 6%(摩尔分数)时,随 SnO₂含量增高,其 晶格常数增大。在1 500 ℃下,不同气氛中烧结 ITO 样品的晶格常数由大至小的顺序为 N₂、空气、O₂,这 与烧结中 In₄Sn₃O₁₂ 相的行为有关。在此温度下的 N₂ 气氛中,该物相已消失,其中的 SnO₂ 固溶于 ITO 晶 格中,因此,导致晶格常数增大。温度进一步增高, 烧结样品的晶格常数又会有所降低,这一变化趋势与 文献[20]一致。概括而言,在 O₂气氛下烧结,ITO 晶 格常数较低且更稳定。

2.3 烧结温度和气氛对 ITO 造粒粉形貌的影响

ITO 粉在 1 300~1 600 ℃高温烧结过程中,会发生 SnO₂在 In₂O₃ 晶格中的固溶,In₂O₃ 晶粒的烧结及长大, In₂O₃和 SnO₂ 的高温分解以及 In₄Sn₃O₁₂ 相的生成及消 失等一系列变化,烧结后 ITO 粉的形貌改变也是这些 因素综合作用的结果。图 10 所示为 ITO 粉在不同气



图 10 ITO 粉烧结 4 h 后样品的 SEM 像

Fig. 10 SEM images of ITO powders after sintering for 4 h : (a1) 1 300 °C, N₂; (a2) 1 400 °C, N₂; (a3) 1 500 °C, N₂; (a4) 1 600 °C, N₂; (b1) 1 300 °C, air; (b2) 1 400 °C, air; (b3) 1 500 °C, air; (b4) 1 600 °C, air; (c1) 1 300 °C, O₂; (c2) 1 400 °C, O₂; (c3) 1 500 °C, O₂; (c4) 1 600 °C, O₂

氛和温度下烧结样品的 SEM 像。由图 10 可见,随烧结温度提高,烧结后样品表面形成孔隙并逐渐扩大,由于 ITO 粉未经压密,导热性较差,在其表面和内部之间,存在较大的温度差。因此,其收缩致密化过程是从表面向内部扩展,必然会形成空心球结构,在1 600 ℃高温下,由于 SnO₂和 In₂O₃分解挥发以及晶粒长大导致的不均匀应力,空心球部分外壳发生坍塌;随烧结气氛中氧含量增高,颗粒表面孔隙较小且收缩均匀,有利于烧结得到高密度 ITO 材料。

3 结论

1) 在1300~1600 ℃高温烧结中, In₂O₃和 SnO₂ 均可能分解升华,增大烧结气氛氧分压有利于抑制其 分解反应发生,在O₂气氛下,ITO 粉在1500 ℃开始 显著分解引起质量损失; SnO₂较 In₂O₃更易于分解; 粉末的比表积越大,分解反应速率越快。

2) ITO 粉在 N₂、空气和 O₂ 气氛中于 1 300 ℃下烧 结 4 h,样品中均还存在 SnO₂相;于 1 400 ℃下烧结 4 h,样品中 SnO₂相消失, In₄Sn₃O₁₂相出现;随烧结 温度进一步升高, In₄Sn₃O₁₂相又会重新消失,其消失 温度随烧结气氛氧分压增大而提高。

3) 在 O₂ 气氛下烧结, ITO 晶格常数最低且较为 稳定。

 在 O₂ 气氛下烧结,ITO 粉颗粒收缩较均匀, 有利于高密度 ITO 靶材制备。

REFERENCES

- [1] WEN S J, CAMPET G, PORTIER J. Correlations between the electronic properties of doped indium oxide ceramics and the nature of the doping element[J]. Materials Science and Engineering B, 1992, 15(1): 115–119.
- [2] AIT AOUAJ M, DIAZ R, BELAYACHI A, RUEDA F, ABDLEFDIL M. Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(7): 1458–1461.
- [3] FALLAH H R, VARNAMKHASTI M G, VAHID M J. Substrate temperature effect on transparent heat reflecting nanocrystalline ITO films prepared by electron beam evaporation[J]. Renewable Energy, 2010, 35(7): 1527–1530.

- [4] SEKI S, SAWADA Y, OGAWA M, YAMAMOTO M, KAGOTA Y, SHIDA A, IDE M. Highly conducting indium-tin-oxide transparent film prepared by dip-coating with an indium carboxylate salt[J]. Surface and Coating Technology, 2003, 169/170: 525–527.
- [5] 陈世桂,李 晶. 溶胶-凝胶提拉法制备 ITO 透明导电膜[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 94-99.
 CHEN Shi-zhu, LI Jing. Sol-gol dip coating technique for preparation of ITO thin film[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(1): 94-99.
- [6] CUI Hai-ning, TEIXEIRA V, MONTEIRO A. Microstructure study of indium tin oxide thin films by optical methods[J]. Vacuum, 2002, 67(3/4): 589–594.
- [7] MAKI K, KOMIYA N, SUZUKI A. Fabrication of thin films of ITO by aerosol CVD[J]. Thin Solid Films, 2003, 445(2): 224–228.
- [8] GEHMAN B L, JONSSON S, RUDOLPH T, SCHERER M, WEIGERT M, VERNER R. Influence of manufacturing process of indium.tin oxide sputtering targets on sputtering behavior[J]. Thin solid Film, 1992, 200: 333–336.
- [9] ISHIBASHI S, HIGUCHI Y, OKA Y. Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films. II. Effect of sputtering voltage on electricalproperty of films[J]. Journal of Vacuum Science and Technology A, 1990, 8(3): 1403–1406.
- [10] UDAWATTE C P, YANAGISAWA K, NASU S. Preparation and characterization of fine indium tin oxide powders by a hydrothermal treatment and postannealing method[J]. Journal of Materials Research, 2000, 15(6): 1404–1408.
- [11] KOICHIRO I, TETSUHIKO I, MAMORU S. Enhanced densification of indium-tin oxide ceramic for sputter target through wet mechanchemical processing[J]. Solid State Ionics, 1997, 101/103: 71–78.
- [12] KIM B C, LEE J H, KIM J J. Effect of forming pressure on densification behavior of nanocrystalline ITO powder[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 807–812.
- [13] NADUAD N, NANOT M, BOCH P. Sintering and electrical properties of titania and zirconia-containing In₂O₃-SnO₂(ITO) cramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1994, 77(3): 843–846.
- SUZUKI M, MURAOKA M, SAWADA Y, MATSUSHITA J. Sintering of indium-tin-oxide with vanadium oxide additive[J]. Materials Science and Engineering B, 1998, 54(1/2): 46-50.
- [15] 吴 城,刘志宏,李玉虎,苏 飞,刘智勇,李启厚.水热处 理对 In₂O₃ 前驱体形貌和结构的影响[J]. 粉末材料科学与工 程,2013,18(1):83-89.

WU Cheng, LIU Zhi-hong, LI Yu-hu, SU Fei, LIU Zhi-yong, LI Qi-hou. Effects of hydrothermal method on crystalline and morphology of In(OH)₃ precursor[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metellurgy, 2013, 18(1): 83–89.

- [16] LAMOREAUX R H, HIDENBRAND D L, BREWER L. High-temperature vaporization behavior of oxides. II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1987, 16(3): 419–443.
- [17] WIT J H W. The high temperature behavior of In₂O₃[J]. Journal of Solid State Chemistry, 1975, 13: 192–200.
- [18] SUNDE T O L, EINARSRUD M A, GRANDE T. Solid state sintering of nano-crystalline indium tin oxide[J]. Journal of the

European Ceramic Society, 2013, 33(3): 1-10.

- [19] WEWARD W J, SWENSON D J. Phase equilibria in the pseudo-binary In₂O₃-SnO₂ system[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(17): 7135–7140.
- [20] BATE J L, GRITTEN C W, MARCHANT D D, GARNIER J E. Electrical conductivity, seebeck coefficient, and structure of In₂O₃-SnO₂/[J]. American Ceramics Society Bulletin, 1986, 65(4): 673–678.
- [21] NADAUD N, LEQUEUS N, NANOT M. Structural studies of tin-doped indium oxide (ITO) and In₄Sn₃O₁₂[J]. Solid State Chemistry, 1998, 135(1): 140–148.

(编辑 李艳红)