

铟锡氧化物纳米粉的显微结构^①

高愈尊 李永洪 张泰宋
(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

摘 要 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。250 ℃热处理后铟锡氢氧化物由晶态转化为非晶态, 然后随着温度升高逐渐转变为具有立方结构的铟锡氧化物纳米粉。600 ℃热处理 1 h 后粉末粒度为 10~ 20 nm, 铟锡质量比接近 9: 1。铟锡氧化物颗粒接近球形, 分散性好。

关键词 铟锡氧化物 纳米粉 微结构

中图法分类号 TG146.4

铟锡氧化物纳米粉经热压烧结加工成溅射靶材, 用来制备薄膜^[1, 2]。纳米铟锡氧化物制成的靶材可以达到 90% 以上的高密度, 这种靶材溅射效率高并能减少制膜过程中的离子轰击损伤。纳米靶材热传导性好, 韧性好, 能防止应力开裂现象的发生。由于纳米靶材的晶粒极细, 可以认为各晶面在靶面上出现的几率相同, 溅射后形成的薄膜均匀性很好。这种薄膜在电子工业中有广泛的应用。铟锡氧化物 (ITO) 薄膜用作透明导电电极膜, 在液晶显示器^[3~ 5]、光电元件^[6]和探测器^[7, 8]以及汽车和飞机挡风玻璃的防冻去雾加热膜方面已有广泛应用。

本文研究的铟锡氧化物纳米粉是用化学共沉淀法制备的, 粒度 8~ 20 nm, 容易实现工业化规模生产。

1 实验方法

用化学共沉淀法制备铟锡氢氧化物纳米粉。把铟锡氢氧化物纳米粉放入磁舟中分别在马弗炉内于 200~ 700 ℃之间不同温度加热 0.5~ 1.5 h, 然后研究其显微结构的变化。

用 APD-10 X 光衍射仪作 X 光结构分析。X 光衍射仪的工作条件为 Cu 靶, 40 kV, 40

mA, 衍射仪测角器的扫描速度 4(°)/min, 扫描角度 2θ 范围 20°~ 70°。

用 JEM-2000FX 型透射电子显微镜观察铟锡氧化物的形貌和测定粒度, 并用能量色散 X 光谱 (EDS) 来测定成分。粉末试样分散在电镜微栅铜网上作电子显微镜观察。

2 实验结果

未经热处理的铟锡氢氧化物颗粒无一定的规则形状, 颗粒度为 10~ 30 nm, 其透射电子显微镜明场像如图 1 所示。铟锡氢氧化物的 X

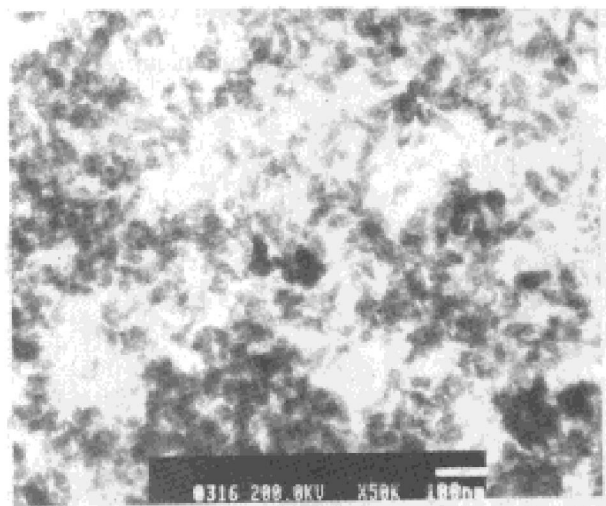


图 1 铟锡氢氧化物的 TEM 像

Fig. 1 TEM image of indium tin hydroxide

① 收稿日期: 1997- 03- 06; 修回日期: 1997- 07- 09 高愈尊, 男, 57, 教授级高工

光衍射谱如图 2 所示, 其结构接近立方晶格的氢氧化铟。

铟锡氢氧化物经热处理后结构发生变化。250 ℃热处理 1 h 后, 铟锡氢氧化物发生分解, 变成一种主要由非晶组成的物质。在 X 光衍射图谱中(图 4)对应于 2 θ 为 32°附近出现一很宽的非晶衍射峰。原来未经热处理的铟锡氢氧化物的最强衍射线为(200), 从图 2 可以看出 2 θ 为 22°, 此时已变得比较弱。从图 4 可以看出此非晶衍射占主要地位, 只剩下少量晶态氢氧化物。从 5 万倍下的透射电镜形貌像(图 3)很难看出这种晶态结构的变化。

随着热处理温度的升高, 逐渐从非晶转变

为晶态结构。铟锡氢氧化物在 280 ℃处理 0.5 h 后的 X 光衍射谱线, 除了显示与图 4 类似的非晶衍射之外, 还出现了新的衍射谱线(如图 5 所示)。从图 5 中各衍射峰的 2 θ 值标出其对应的面间距分别为 $d = 0.292, 0.252, 0.198, 0.179 \text{ nm}$ 。它与 In_2O_3 的衍射谱相符。280 ℃处理 1 h 后的 X 光衍射谱线基本上已是晶态的衍射谱, 如图 6 所示。此时铟锡氢氧化物的衍射谱线已接近消失, 衍射峰对应的 d 值都与 In_2O_3 的衍射线相符。400 ℃处理 1 h 后已无非晶的衍射。

600 ℃处理 1 h 后的颗粒形貌接近球形, 如图 7 所示, 其粒度小于 20 nm。铟锡氧化物粒度分布如图 8 所示, 粒度分布比较集中。由透射电镜 X 光能量色散光谱计算出铟锡质量比接近 9: 1。图 9 为相应的 X 光衍射谱, 其衍

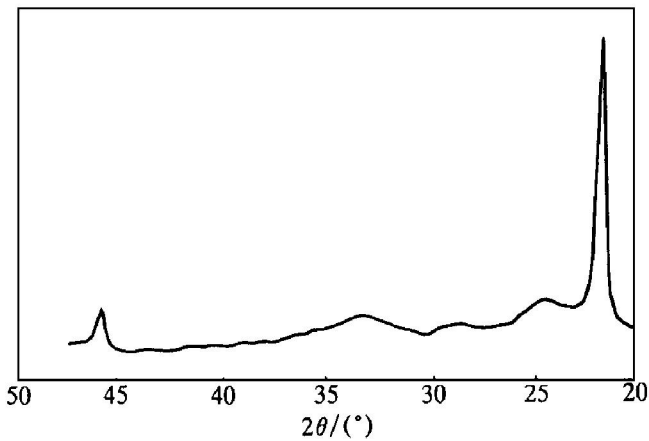


图 2 铟锡氢氧化物的 X 光衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of indium tin hydroxide

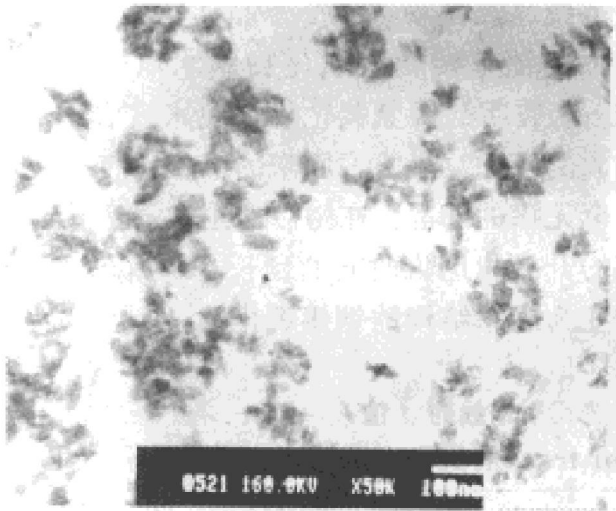


图 3 250 ℃热处理 1 h 后的 TEM 像
Fig. 3 TEM image after heat treatment at 250 ℃ for 1 h

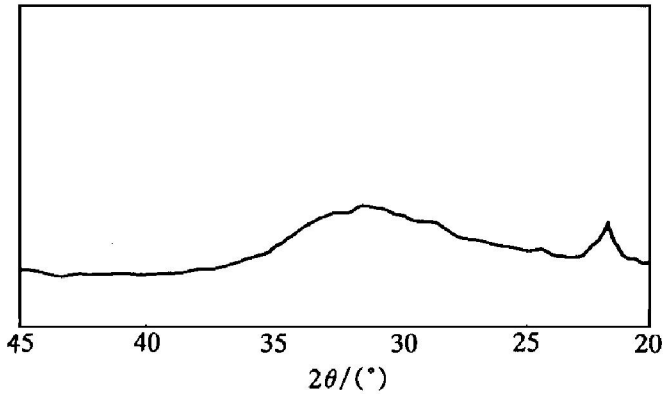


图 4 250 ℃热处理 1 h 后的 X 光衍射谱
Fig. 4 X-ray diffraction spectrum after heat treatment at 250 ℃ for 1 h

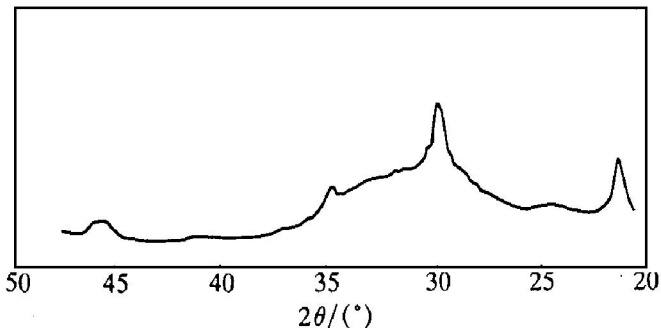


图 5 280 ℃处理 30 min 后的 X 光衍射谱
Fig. 5 X-ray diffraction spectrum after heat treatment at 280 ℃ for 30 min

锡氧化物的 X 光衍射数据与 ASTM 卡片上 In_2O_3 的衍射数据相符。

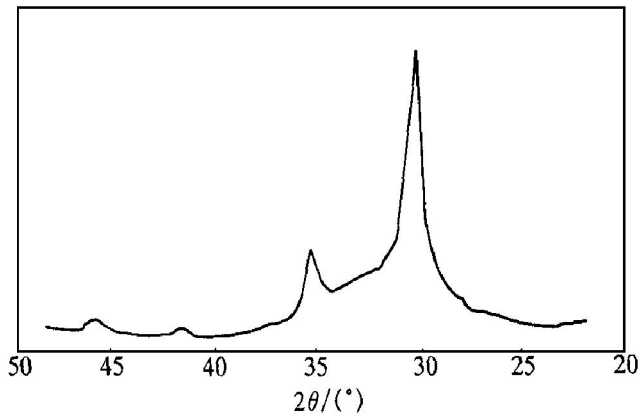


图 6 280 °C 处理 1 h 后的 X 光衍射谱
Fig. 6 X-ray diffraction spectrum after heat treatment at 280 °C for 1 h

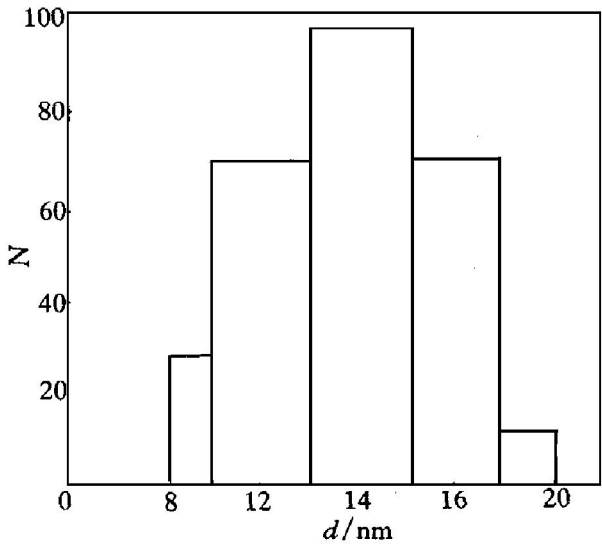


图 8 600 °C 热处理后的粒度分布
Fig. 8 Particle size distribution after heat treatment at 600 °C for 1 h

3 讨论

一般说来, 化学共沉淀法制备的氢氧化物为非晶。随着退火温度的升高, 非晶逐渐发生有序化转变, 并逐渐脱水后成为晶态结构的氧化物。但有时共沉淀法生成的氢氧化物也可能具有晶态结构, 这与反应速度和参加共沉淀化学反应的元素特性有关。本实验共沉淀法生成的铟锡氢氧化物具有立方晶体结构, 在热处理过程中随着铟锡氢氧化物脱水而转变为非晶态。这表明铟锡氢氧化物在脱水过程中产生了很大的应力, 扭曲了原来的晶格并使其变成了完全无序的非晶。在随后的退火过程中随着温度的升高和退火时间的延长, 非晶态逐渐晶化转变为晶态结构的铟锡氧化物。从以上的粒度

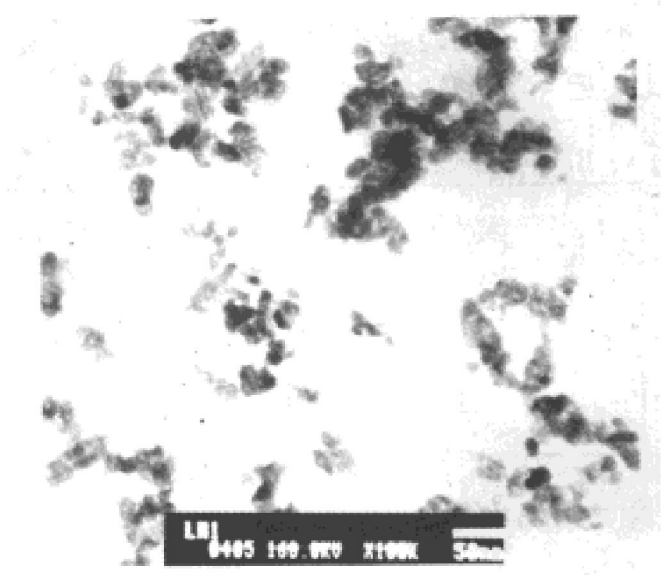


图 7 600 °C 热处理 1 h 后的 TEM 像
Fig. 7 TEM image after heat treatment at 600 °C for 1 h

射线的 2θ 角位置所对应的 d 值 如表 1 所示。表 1 中第一列为晶面指数, 第二列为图 9 对应的 d 值, 第三列为 ASTM 卡片上对应 In_2O_3 的 X 光衍射数据。从表 1 的数据比较可以看出铟

表 1 600 °C 热处理 1 h 后的 X 光衍射谱线的 d 值

Table 1 X-ray diffraction d value after heat treatment at 600 °C for 1 h (nm)

(hkl)	211	222	321	400	411	420	422	431	440	622
d (observed)	0. 413	0. 292	0. 270	0. 252 9	0. 238	0. 226	0. 206	0. 198	0. 178 5	0. 152 5
d (ASTM)	0. 412	0. 292	0. 2704	0. 252 9	0. 238 5	0. 226 2	0. 206	0. 198 4	0. 178 8	0. 152 5

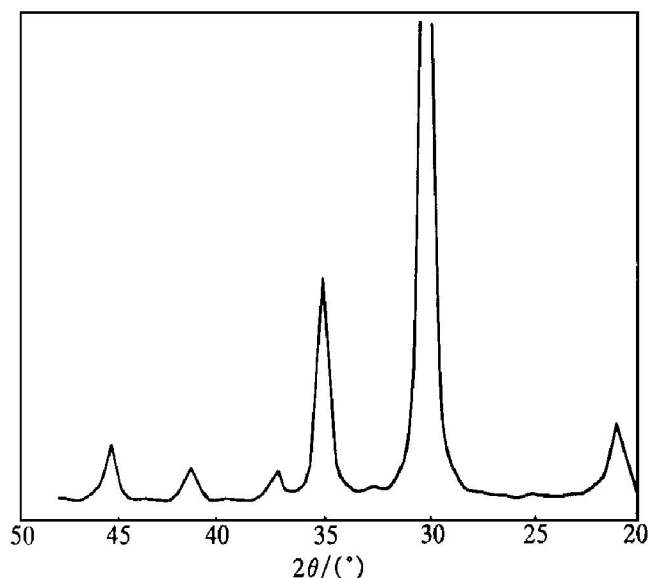


图 9 600 °C 热处理 1 h 后的 X 光衍射谱

Fig. 9 X-ray diffraction spectrum after heat treatment at 600 °C for 1 h

分布图可以看出, 本法研制的 ITO 粉末粒度小于 20 nm, 分布范围很窄。

从 X 光衍射和透射电镜能谱分析可以得知本法制备的铟锡氧化物不是 In_2O_3 和 SnO_2 的简单混合物。这种铟锡氧化物是具有 In_2O_3 立方结构的一种替位式氧化物固溶体。Sn 在

适当位置取代了 In_2O_3 中的部分 In。

本法制备的 ITO 粉分散性好, 无团聚现象, 由于所选用的大分子分散剂的水溶性好, 经多次水洗后在热处理之前已无分散剂的 X 光衍射线。

REFERENCES

- 1 Martin L. *Cesk Cas Fyz*, 1994, 44(3): 219– 21.
- 2 Junichi A and Yoshihio A. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 0756131 [9556131], 1995– 03– 03.
- 3 Robinson L B and Brown W E. In: *Proc SPIE-Int Soc Opt Eng*, 1990: 1235.
- 4 Takashi H and Yoshiko M. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 06347811 [94347811], 1994– 12– 22.
- 5 Nishikawa R. *Jpn Kokai Tokkyo Koho*, JP 0764112 [9564112], 1995– 03– 10.
- 6 Junji K, Katsutoshi N and Yoshiyuki O. *Appl Phys Lett*, 1991, 59(21): 2760.
- 7 Zirngibl M and Sachot R. *J Phys Colloq*, 1988, C4: 325.
- 8 Patel N G, Makhija K K and Panchal C J. *Sens Actuators B*, 1994, B 21(3): 193– 197.

MICROSTRUCTURE OF NANOPHASE POWDER OF INIUM TIN OXIDE

Gao Yuzun, Li Yonghong and Zhang Taisong

General Research Institute for Non-Ferrous Metals, Beijing 100088, P. R. China

ABSTRACT Chemical co-precipitation method was used to prepare indium tin hydroxide with cubic lattice. The cubic crystal structure transformed to amorphous after heat treatment at 250 °C for 1 h. When the heat treatment temperature was higher than 280 °C, the amorphous transformed to indium tin oxide with cubic crystal structure. After heat treatment at 600 °C for 1 h, the particle size is 8~ 20 nm, the mass ratio of In/Sn is near 9: 1, the granules have spherical shape and the dispersity is good.

Key words indium tin oxide nanophase powder microstructure

(编辑 彭超群)