

锑掺杂二氧化锡导电机理及制备方法研究现状

杨建广, 唐谟堂, 张保平, 杨声海, 陈艺峰

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 从二氧化锡的应用出发, 总结了锑掺杂二氧化锡的导电机理和该材料湿相制备方法的研究现状。认为晶格的氧缺位、 Sb^{3+} 杂质在 SnO_2 禁带形成施主能级并向导带提供 n 型载流子是锑掺杂 SnO_2 导电的两种主要机理, 将湿相制备超细锑掺杂 SnO_2 分为均相沉淀和非均相沉淀两个方案。最后列举了在制备锑掺杂 SnO_2 超细粉时存在的问题, 并对今后工作提出了展望。

关键词: 锑掺杂二氧化锡; 导电机理; 制备

中图分类号: TB34, TB383 **文献标识码:** A

文章编号: 1008-5548(2004)01-0038-06

Status of Conducting Mechanism and Preparation of Nano-sized Antimony Doped Tin Oxide Particles

YANG Jian-guang, TANG Mo-tang, YANG Sheng-hai,
ZHANG Bao-ping, CHEN Yi-feng

(School of Metallurgical Science and Technology, Central South University,
Changsha, 410083, China)

Abstract: The conducting mechanism and preparation status of nano-sized antimony doped tin oxide (ATO) are introduced. The oxygen vacancies and dopants, Sb^{3+} , supply n-type charge carries to the conductivity of SnO_2 are the two of conducting mechanism. Using hydrochemical to prepare nano-sized ATO particles can be summed up two kinds of ways: heterogeneous precipitation and homologous precipitation. Using the homologous precipitation can obtain the better products. Some existing problems and some envisions of the research works are suggested.

Key words: antimony doped tin oxide; conducting mechanism; fabrication

SnO_2 是一种重要的化工材料, 除具有良好的阻燃、导电性能外, 还有反射红外线辐射及遮光、吸附、化学性能稳定等特点, 因而在工业领域被广泛应用。近年来, 随着材料制备技术的进步, SnO_2 粉被制备到纳米级, 由于具有超微粒子 and SnO_2 本身所具有的物化性质, 纳米 SnO_2 在功能陶瓷、玻璃电极、光学

玻璃、有机合成催化剂、导电机壳、信息材料和敏感材料等方面得到了广泛的应用^[1]。

自上世纪 70 年代中期以来, SnO_2 薄膜及其应用的研究开始受到重视。 SnO_2 薄膜是一种透明的导电薄膜, 其可见光透射率可达 80% 以上, 红外光的反射率可达 80% ~ 90%, 电导率可达 $10^3 \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ 。 SnO_2 薄膜主要用于薄膜电阻、电热转换薄膜、热反射镜、太阳能电池、气敏传感器、透明电极、玻璃及玻璃器皿的表面保护层。 SnO_2 也具有有良好的吸附性及化学稳定性, 因此可以沉积在诸如玻璃、陶瓷材料、氧化物材料及其它种类的衬底材料上, 使这些材料得到极大改性。

近年来, 国内有关 SnO_2 的研究转移到各种不同掺杂物对 SnO_2 的性能影响上来。掺杂 SnO_2 属透明、导电 n 型半导体材料, 导电性质介于传统半导体 (如 Si、Ge、GaAs) 和金属之间。纯 SnO_2 理论上属典型绝缘体。但由于存在晶格氧缺位, 在禁带内形成 $E_d = -0.15 eV$ 的施主能级, 向导带提供 $10^{15} \sim 10^{18} cm^{-3}$ 浓度的电子, 故纯 SnO_2 应属 n 型半导体。5 价元素如 Sb、As 或 F 元素掺杂均能形成浅施主能级。掺杂的原子分数大于 1.0% 时, 电阻率可达 $10^{-1} \sim 10^{-4} \Omega \cdot cm$, SnO_2 转变为导体; 另一方面, 其本征吸收边缘位于 $\lambda \approx 3450 \text{ \AA}$, 决定其 90% 的紫外吸收及 90% 的可见光透过率。

SnO_2 的掺杂氧化物属于所谓的透明导电氧化物 (TCO), 常见的 TCO 有铟锡氧化物 (ITO)、掺氟或掺锑氧化锡 (FTO、ATO)、掺铝或掺镓氧化锌 (AZO、GZO) 等。掺锑氧化锡 (ATO) 由于其低电阻率和在可见光范围的高透光率而具有广阔的应用前景。和工业用 ITO 相比, ATO 粉和 ATO 薄膜具有热稳定性高和机械性能强等特点, 能否开发和利用好这些特点是 ATO 材料在市场中站稳脚跟的关键。

1 ATO 导电机理的研究

为使金属氧化物具有导电性, 必须使费米半球

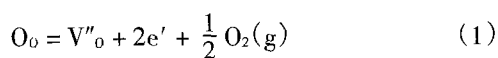
收稿日期: 2003-06-16 修改日期: 2003-07-14

基金项目: 国家自然科学基金重点项目资助, 编号: 50234010。

第一作者简介: 杨建广 (1976-), 男, 博士研究生。

的重心偏离动量空间原点,使被电子占据的能级和空能级之间不存在能隙(禁带),否则一束光入射会很容易引起光电效应,光子由于激发了电子失去能量而衰减,为了不产生光电效应,要求“禁带”宽度必须大于光子能量($h\nu$),就 SnO_2 而言,其“禁带”宽度对300 nm波长的紫外线能量,足以通过可见光。但如果 SnO_2 太纯,则导电性较差,可以利用“载流子密度”的“杂质半导体”性质技术得以解决,即将Sb作“施主”按一定比例掺进去,来增加载流子密度,从而出现空穴导电,这样就能得到吸收紫外、反射红外、可见光透过的ATO透明导电膜。

国外对ATO的导电机理研究较早,L. D. LochE^[2]对掺杂 Sb_2O_3 的半导体 SnO_2 ,在100~900℃的温度范围内进行了研究,提出 SnO_2 是一种n型半导体,除在很高的温度下和Sb浓度很低时,导电电子主要是Sb提供的,对于如何能提供导电电子的机理未能阐明。R. W. Mar^[3]对Sb掺杂的 SnO_2 半导体的电阻率和氧分压间的关系研究后指出,高于627℃时,氧空位施主占优势。M. K. Paria^[4]等研究了掺Sb的 SnO_2 半导体的电导在不同温度和氧分压下的关系,提出氧分压大于1 Pa, Sb离子主要以 Sb^{5+} 存在,即 Sb^{5+} 是施主掺杂剂,低于此氧分压则转变成 Sb^{3+} 。在较高氧分压下, SnO_2 半导体的主要缺陷结构为双电离的氧空位:



Vicent等^[5]从热力学函数计算得知,在合适的含氧气氛中加热掺杂Sb的 SnO_2 所得到的半导体是价控半导体。 SnO_2 中的 Sb_2O_3 在加热过程中氧化成 Sb_2O_4 ,而它可看成由 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 组成,即 Sb^{3+} 不可能全部氧化成 Sb^{5+} 。

国内文献有关掺Sb的二氧化锡半导体导电机理的研究最早可见薄占满的报道。薄占满^[6]在研究了较高温度下掺Sb的二氧化锡的导电机理后认为: SnO_2 中掺杂 Sb_2O_3 ,在半密封的条件下、650℃以上条件下 Sb_2O_3 转化为 $\text{Sb}_2\text{O}_4(\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5)$,它能固熔到 SnO_2 中,使它半导化。温度在650~1100℃时 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ 中的 Sb^{3+} 使 SnO_2 的半导化程度提高,而在1200℃时使 SnO_2 半导化的是 Sb^{5+} 和双电离的氧空位 V''_0 。Shokr. E Kh^[7]等人认为:ATO粉体的载流子主要为替代 Sn^{4+} 进入晶格的 Sb^{3+} 转化为 Sb^{5+} 产生的自由电子,因而在 Sb^{3+} 浓度较低时,提高 Sb^{3+} 浓度可使 Sb^{5+} 的浓度增加,从而增加载流子浓

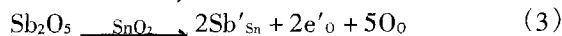
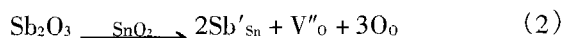
度,降低电阻率。但 Sb^{3+} 浓度达到一定峰值后再增加 Sb^{3+} 浓度, $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$ 比例下降,由于 Sb^{3+} 的受主性质补偿了 Sb^{5+} 施主产生的自由电子以及氧空位产生的自由电子,晶格的无序化使施主活化能增大等原因使得总体上载流子数目下降。另外,随 Sb^{5+} 浓度增加,离子化杂质散射增强,载流子迁移率也会下降。电阻率出现随Sb掺杂量的曲线变化关系。这点在M. K. Paria^[8]的文章中也有类似的报道。郭玉忠等^[9]通过实验测量了sol-gel工艺制备的Sb掺杂 SnO_2 薄膜载流子浓度、迁移率、电阻率、膜厚、紫外-可见光区透射率、反射率等性质,研究了Sb掺杂 SnO_2 薄膜电学与光学性质,指出未掺杂时ATO以氧缺位施主导电为主, n_e 可达 $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,Sb掺杂后, n_e 在Sb掺杂量为9.0%时达到峰值 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$,而Sb掺杂量大于3.0%后电阻率就趋于平稳值 $3 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 。李青山^[10]等在其有关Sb掺杂二氧化锡的研究文章中对ATO粉体的导电机理也做了一定的介绍。刘杏芹^[11]等人在用均匀共沉淀法制得 $\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 体系半导体气敏材料后,研究了固溶体组成与电导的变化规律,并对导电机理进行了讨论。他们认为取代 SnO_2 晶格上Sn位置的Sb有 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 两种价态, $\text{Sb}^{0}_{\text{Sn}}$ 的形成使电导增大, $\text{Sb}^{+}_{\text{Sn}}$ 的形成使电导减小;固溶体中存在的平衡 $\text{Sb}^{0}_{\text{Sn}} + 2\text{e}' \leftrightarrow \text{Sb}^{+}_{\text{Sn}}$ 控制着 $\text{Sb}^{+}_{\text{Sn}}$ 和 $\text{Sb}^{0}_{\text{Sn}}$ 相对含量,即控制着材料的电导。范志新^[12]从晶体结构、氧化物半导体和薄膜物理基本概念出发,建立了氧化锡中锡掺杂载流子浓度公式,并证明该浓度存在极值,说明锡掺杂浓度有最佳值。该极值是: $n_{\text{max}} = 0.7263 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\sigma_{\text{max}} = 0.2324 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。氧化物透明导电薄膜掺杂电导率的提高受到理论上的限制。ITO薄膜锡掺杂的理论公式对其它透明导电薄膜,例如掺锡的氧化锡薄膜和掺铝的氧化锌薄膜等同样适用。作者认为,该方法对深入理解掺Sb的氧化锡的导电机理很有参考意义。

总结到目前为止国内外有关掺Sb的二氧化锡导电机理的报道,根据材料的电导率公式: $\sigma = c(ze)^2 B$ (式中, σ 为电导率; c 为载流子浓度(载流子数/ cm^3); z 为载流子价态; e 为电子电荷; B 为绝对迁移率(单位作用力下的载流子漂移速度)和根据粉体电阻公式: $R = \sum R_g + \sum R_c + \sum R_b$ (式中 $\sum R_g$ 为导电粉末的自身电阻; $\sum R_c$ 为导电粉末直接接触电阻; $\sum R_b$ 为夹层接触时的位垒电阻),可将ATO导电机

理归纳如下:

(1) 晶格的氧缺位、5 价 Sb 杂质在 SnO_2 禁带形成施主能级并向导带提供 n 型载流子是 ATO 导电的两种主要机理;

(2) 在掺锑二氧化锡中, 随着掺锑浓度的增加, 锑的两种氧化态 Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 间存在着竞争。对应两种置换形式的合理缺陷方程式分别为式(2)或式(3)



在不同温度和氧分压下, 式(2)和式(3)发生的可能性不同, 当氧分压比较高时, 式(3)出现的可能性很小。如果 Sb^{5+} 取代 Sb^{4+} , 则引入一个距离 SnO_2 导带很近的施主能级。 Sb^{3+} 取代 Sb^{4+} , 则产生一个距离 SnO_2 价带很近的受主能级。当这两种情况都发生时, 将出现复合、补偿效应。当样品掺杂浓度比较低且处于空气中时, Sb^{5+} 占主导地位。随着 Sb 掺杂浓度的提高, 导电载流子(电子)浓度 c 逐渐增加, ΣR_g 减小, 此时 ΣR_g 起主导作用, 从而导致粉末电阻随掺杂浓度的提高而减小。继续提高掺杂浓度, 处于 Sb^{3+} 状态的锑开始增加, 并与施主能级 Sb^{5+} 发生补偿作用, 减少了有效载流子浓度。同时, 提高掺杂浓度使粉末颗粒度减小, 导致 ΣR_g 和 ΣR_b 增大。另外, 随着掺杂浓度的提高, 载流子和杂质相遇的机会越来越多, 杂质离子对载流子的散射加强, 影响了载流子的迁移率 B , 这两种作用都使粉末电阻增大, 导电能力下降。

通过对以上 ATO 粉体和 ATO 导电薄膜的导电机理研究, 有利于指导我们取定合适的实验条件, 获得最佳的产品。

2 ATO 超细粉和 ATO 薄膜制备方法

2.1 纳米级 ATO 粉末制备方法研究

纳米级固体粉末材料 (nanometer-sized solid powder materials) 首先由 Gleiter 教授制成。这种材料能使无机材料的性能得到大幅度的改善, 目前关于纳米级固体粉末材料的制备、开发与研究, 已成为材料科学中非常热门的课题。发展到现在, 已有多种制备纳米级固体粉末材料的方法, 可将这些方法归纳如图 1^[13]。

在上述 3 大类方法中, 湿法简单易行且成本相对较低, 国内外采用湿法来制备 ATO 导电粉和 ATO 镀膜前驱物的研究也最多。考虑到设备、流程及工

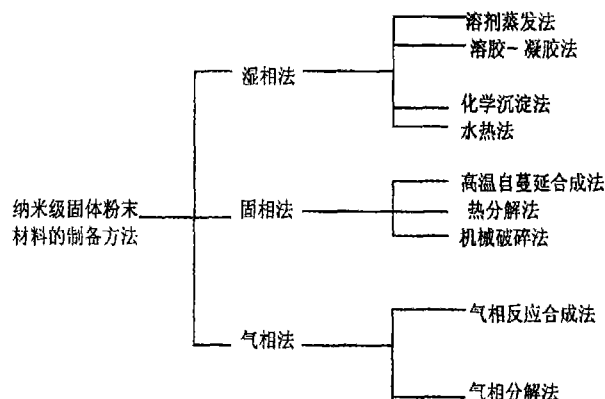


图1 纳米级固体粉末材料的制备方法分类

艺成本等方面的因素, 作者认为采用设备投入相对较小、流程相对较短并且成本相对低廉的湿法制粉较为合适。本文仅对湿法中易于实现产业化的化学沉淀法制备纳米级 ATO 粉末材料进行介绍与评述。化学沉淀法可分为直接沉淀法、共沉淀法和均匀沉淀法。3 种沉淀方法各有其优缺点, 总结有关 ATO 超细粉末的湿相法制备方法报道, 作者将其又分为均相成核法和非均相成核法两类。

2.1.1 均相沉淀法制备超细 ATO 粉

J. P. Coleman^[14] 等提到的制备方法: 用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和蒸馏水配置溶液, 将溶液和 SbCl_5 加入浓盐酸中混合; 将氧化铝(分析纯)在盛有去离子水的烧杯中搅拌并同时加热溶液, 将 Sb/Sn 的氯化物溶液和 NaOH (浓度 15%) 同时分别滴入该溶液中, 并保持溶液的 pH 在 0.8~1.2 之间。溶液滴定终点的 pH 为 2.0, 滴定后停止加热, 溶液继续搅拌, 冷置后, 过滤该溶液, 将过滤滤饼用去离子水洗涤后, 真空干燥。将干燥后粉末放入开口陶瓷坩埚中煅烧, 随后在空气中迅速冷却, 即得 ATO 超微粉末。秦长勇^[17] 等也提到过类似的 ATO 粉末制备方案。H. Bisht^[15], K. Y. Rajpure^[16], S. Shanthi^[17], K. Sun^[18], K. Y. Rajpure^[19], 等在他们相关的文章中报道的制备 ATO 粉或 ATO 镀膜前驱物的方法也大同小异。

C. Marcel^[20] 等提到的制备方法是将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_5 的混合物在一定浓度的 HCl 中按比例混合后, 混合物和一定浓度的氨水通过两滴管分别滴入一盛去离子水的烧杯中, 保持 $\text{pH} = 2$, 保持烧杯中的混合物的温度为 70°C , (氨水比 NaOH 好是因为可防止 Na^+ 的引入而破坏产品的光电效能)。之后, 洗涤过滤后产物至 $\text{pH} = 7$, 将粉末用离心机在

120 °C 条件干燥后再 600 °C 焙烧 3 h。焙烧时为氮气。与上述方法相比, J. P. Coleman 等人是采用氨水为沉淀剂。

2.1.2 非均相沉淀法制备超细 ATO 粉

张建荣^[21]等人采用非均相沉淀法, 在 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 晶种上均匀生长 Sb 掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$, 制备了纳米 ATO 粉末。制备方法为: 在一定浓度的 SnCl_4 溶液中, 控制一定的反应温度, 在不断搅拌下滴加 1:1 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液, 使最终 pH 值为 3.0, 室温陈化数小时, 制备 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 晶种。将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 溶于 HCl 溶液中配成一定 Sb: Sn 比的酸混合溶液。用去离子水将晶种稀释至一定体积, 置于超级恒温水浴中。然后将 Sn、Sb 酸混合溶液和 1:1 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在搅拌下以双注入方式滴入晶种液中, 则锑掺杂的 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 在晶种上均匀沉积生长。沉淀物用去离子水洗涤, 直到滤液以 AgNO_3 溶液检验无 Cl^- , 再用无水乙醇洗涤、烘干、研细, 将前驱体置于马弗炉中煅烧数小时, 即得 ATO 纳米粉体。

总结有关各类制备方法的报道, 考虑到相关技术指标, 可能选择较合适的超细 ATO 粉末制备流程如下图 2。

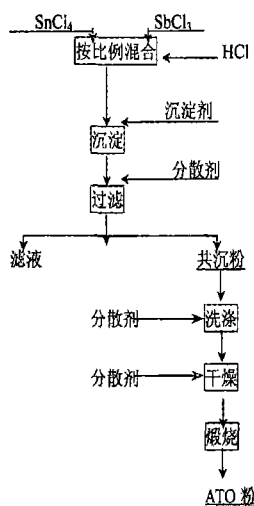


图2 ATO 粉制备流程图

2.2 ATO 薄膜的制备方法研究

日本和欧美国家对锑掺杂二氧化锡薄膜的研究较多, 目前研究方向已侧重在镀膜的工艺改进、掺杂对薄膜的光学性能和电学性能的影响、ATO 薄膜的应用领域拓展等方面。总结到目前为止已发表的相关文献, 可将 ATO 薄膜的制备方法归纳为化学气相沉积、喷涂热解工艺、真空蒸发及活性反应蒸发工艺、溅射工艺、SGDC 工艺、脉冲激光合成工艺等, 其

中工艺较成熟、成本较低、产品性能较稳定的 SGDC 工艺最值得关注。这里也仅评价目前研究较热的 SGDC 工艺。

SGDC(sol-gel deposition coating) 工艺, 即溶胶-凝胶沉积工艺。该工艺和其它工艺相比, 成本相对低廉, 能耗较低并能在大面积的轴对称物件, 如杆、棒和圆管上沉积成膜。Youstake Takahashi^[22]等甚至认为 sol-gel 沉积工艺能精确控制薄膜的微观结构。因此 sol-gel 沉积成膜工艺近年来得到较大的重视。关于沉积溶胶即可用醇盐前驱或其它前驱物, 如: 氯盐、醋酸盐、硝酸盐和碳酸盐等, 使用醇盐前驱物制膜能获得较高质量的薄膜, 但其价格昂贵并难以处理。而无机盐前驱物则价格相对低廉, 并能很方便地对产品进行处理。但若获得合乎质量要求的薄膜则对镀膜工艺条件要求较苛刻, 无机 sol-gel 沉积可通过水溶液 sol-gel 方式或通过乙醇 sol-gel 方式。水溶液 sol-gel 方式主要用于制备超细粉, 但也有用该种方式获得了平均可见光透过率达 75% 和电阻 $10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ 的 SnO_2 薄膜的报道。T. D. Senguttivant 等^[23]在研究了用各种 sol-gel 方式制粉和制膜工艺后提出了一种较为完善的制取 ATO 薄膜工艺。

整个工艺分为 4 个阶段: 溶胶制备、液膜成型、干燥和煅烧。该流程可用下图 3 表示。

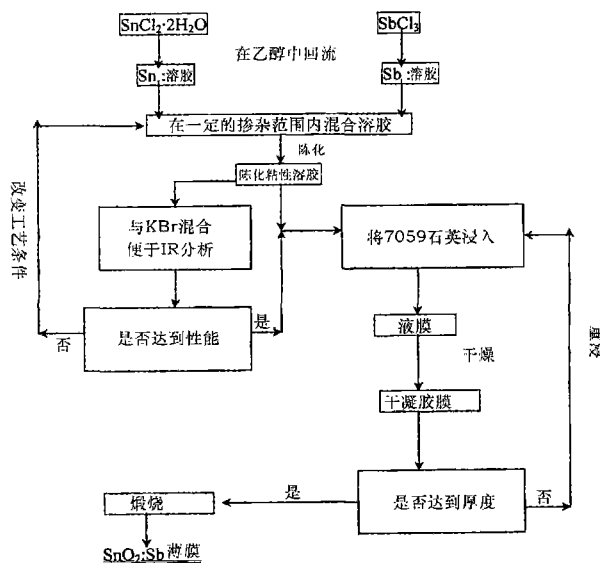


图3 未掺杂和掺杂 SnO_2 薄膜制备流程图

3 目前存在的问题和展望

锑掺杂二氧化锡目前已在一系列领域内得到了广泛应用, 如用于抗静电塑料、涂料、纤维、显示器用

防辐射抗静电涂层材料、红外吸收隔热材料、气敏元件、电极材料等。而且国内外目前对 ATO 导电粉和 ATO 薄膜的应用领域的开发并没有停止。经常有各种有关 ATO 材料应用的新领域、新进展出现。但这些并不能说明 ATO 这种材料已经发展完善,要想让 ATO 材料在市场中站稳脚跟,作者认为还可从以下几方面努力:

(1) 找到一种经济的、能彻底解决超细颗粒团聚的方法。从目前的制备水平来看,无论那一种方法制备的粉末,细微的颗粒都趋向于聚集在一起,形成团聚状的二次颗粒,乃至三次颗粒,每个颗粒内部有细小孔隙,这种自发的聚集倾向对超细粉的工艺和使用性能都产生不利影响。特别是一次颗粒以较强的结合力结合的硬团聚,由于团聚体不易被破坏,对最终产品的影响更大。为解决这个问题,很多学者进行了深入的研究。郭瑞松^[24]等指出:在沉淀开始形成时添加高分子表面活性剂可以较好地将粒子分散开,从而有效地防止团聚。Dole SL^[25]等指出:在干燥前用表面张力小的醇类、甲苯及丙酮等替换水可有效地减少团聚。Righerink M D^[26]指出:采用冷冻干燥法,利用低温负压使冷冻成固相的原液相介质不经液相直接升华而除去,从而避免因“液相桥”引起的严重团聚等等。应当肯定,以上方法都或多或少降低了超细粉的团聚程度,都对为解决长期困扰材料制备工作者的粉末团聚问题做了有益的探索。但由于涉及增加生产成本和引入杂质等问题,以上方法都没有获得广泛应用。因此,在以后的工作当中,如何从团聚的机理入手、考虑到成本和可操作性等因素在内,寻找到一条廉价且切实可行的解决粉末在制备和堆存时的团聚问题。

(2) 尽量降低生产成本,积极扩大生产 ATO 的原材料来源,如可以考虑从锡矿、锑矿或锡阳极泥等廉价原材料中提取出生产 ATO 的前驱物 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 等也是今后工作中可以尝试的一个方面。

(3) 下大力气掌握工程放大技术。目前,一些科研单位或企业的 ATO 制备技术,往往只注重掌握工艺条件,满足于实验室产品质量达到国际水平;而在生产设备上缺乏工程放大研究,没有掌握放大技术;代用、套用标准设备,或者只凭经验放大与设计,在小型装置上所得到的良好的结构,一旦运用到大型装置上则很难在再现;很显然这是缺少对反应过程规律与工程研究规律的深入研究,在反应工程反应放大技术方面的研究还很肤浅。

(4) 在 ATO 粒子表面处理、控制粒子长大方面

多做工作。现在,人们已不满足于对单一材料的微米、亚微米、纳米级粒子的追求,而是希望对粉体粒子进行科学的设计,实行超(微)细粉体+“粒子设计”。现代高新技术产业对 ATO 超细粉提出了各种要求,一个是原料粉体,一个是成品粉体,有的要求纯度极高;有的粒度要求光滑或成球状、针状、柱状;有的要求粒度分布狭窄不含超大或极细粒子;有的要求二次造粒;有的要求细到毫微米(纳米)等等。这些都要我们须从粒子制备方法入手,控制各种反应条件,对 ATO 粒子进行改性设计,得到合乎市场需求的产品。

(5) 在保持 ATO 和其它 CTO 材料相比所固有优点的基础上尽量减小该材料的电阻值。众所周知,与其它传统导电抗静电材料相比,ATO 具有明显的优点:良好的导电性、浅色透明性、良好的耐候性、抗辐射、红外吸收等。但刘世友认为锑锡氯化物(ATO)和锑锡氧化物(CTO)等材料电阻高、强度大。ITO(铟锡氧化物)才是所需特性均能得到满足的最佳电极材料,目前还没有其它材料可取而代之^[27]。目前,液晶显示装置如电视机、钟表、个人计算机的显示面板及太阳能电池等方面所用的电极材料绝大部分使用的是 ITO。但作者认为,只要能从制备工艺着手,在保证 ATO 本身所固有的一系列优点的同时,尽量提高该材料的电导率,ATO 取代 ITO 成为制造液晶显示器(LCD)电极的首选材料是有可能的。

参考文献:

- [1] Evans C J. Many uses of indium oxide [J]. *Tin and Uses*, 1983, 17(132): 5-8.
- [2] Daniel B Jacobs, Yulong Shen, George G Malliaras. Characterization and improvement of the contact between indium tin oxide and triphenyl diamine-doped polycarbonate [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 144: 53-55.
- [3] Henry B M, Erlata A G, McGuigan A. Characterization of transparent aluminum oxide and indium tin oxide layers on polymer substrates [J]. *Thin Solid Films*, 2001, [382]: 194-201.
- [4] Ching-Ting Lee, Qing-Xuan Yuh. Effects of plasma treatment on the electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by r. f. reactive sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 386: 105-110.
- [5] Marcela C, Hegde M S. Electrochromic properties of antimony tin oxide [ATO] thin films synthesized by pulsed laser deposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, 46: 2097-2104.
- [6] 薄占满. 掺 Sb 二氧化锡半导体导电机理的实验探讨 [J]. *无机材料学报*, 2002, 5 (4): 324-330.
- [7] Utz J P, Gang D, Gasparro G, et al. Influence of the heating rate on the microstructure and on macroscopic properties of sol-gel SnO_2 : Sb coatings [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 13: 1005-1010.
- [8] Potdar H S, Deshpande S B. Simplified chemical route for the synthesis of barium titanyl oxalate [BTO] [J]. *International Journal of Inorganic*

- Materials, 2001, 3: 613 – 623.
- [9] 郭玉忠, 王剑华. 掺杂 SnO_2 透明导电薄膜电学及光学性能研究[J]. 无机材料学报, 2001, 17(1): 131 – 138.
- [10] 李青山, 张金朝. 沉淀条件对纳米级 Sb/SnO_2 粒度和电性能的影响[J]. 应用化学, 2002, 19(2): 163 – 168.
- [11] 刘杏芹, 朱海宁. $\text{Sb}_2\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 固溶体系电学性能与导电机制研究[J]. 无机化学学报, 1996, 12(12): 130 – 135.
- [12] 范志新. ITO 薄膜载流子浓度的理论上限[J]. 现代显示, 2000, (3): 18 – 22.
- [13] 马荣骏, 邱电云. 湿法制备纳米级固体粉末材料的进展[J]. 湿法冶金, 2001, 20(6): 1 – 8.
- [14] Coleman J P, Freeman J J. Electrochromism of nanoparticulate - doped metal oxides: optical and material properties[J]. Displays, 1999, 20: 145 – 154.
- [15] Bisht H, Eun H T, Aegerter M A. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings for flat and bent glass substrates[J]. Thin Solid Films, 1999, 351: 109 – 111.
- [16] Rajpure K Y, Kusumade M N. Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO_2 thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 184 – 188.
- [17] Shanthi S, Subramanian C. Growth and characterization of antimony doped tin oxide thin films[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 197: 858 – 864.
- [18] Sun K, Liu J, Browning N D. Correlated atomic resolution microscopy and spectroscopy studies of $\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_2$ nanophase catalysts[J]. Journal of Catalysis, 2002, 205: 266 – 277.
- [19] Rajpure K Y, Kusumade M N. Effect of Sb doping on properties of conductive spray deposited SnO_2 thin films[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 184 – 188.
- [20] Marcel C, Hegde M S. Electrochromic properties of antimony tin oxide [ATO] thin films synthesized by pulsed laser deposition[J]. Electrochimica Acta, 2001, 46: 2097 – 2104.
- [21] 张建荣, 顾达. 湿化学法制备纳米 ATO 导电粉[J]. 功能材料, 2002, 33(3): 122 – 126.
- [22] Thangaraju B. Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO thin films from SnCl precursor[J]. Thin Solid Films, 2002, 402: 71 – 78.
- [23] Aegerter M A, AL - dahout N. Wet - chemical processing of transparent and antiglare conducting ITO coating on plastic substrates[J]. Journal of Sol - Gel Science and Technology, 2003, 27: 81 – 89.
- [24] 郭瑞松, 徐明覆, 徐新华. 防止 $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 粉末团聚新工艺[J]. 硅酸盐通报, 1988, 7(6): 39 – 43.
- [25] Dole S L, Scheiclecker R W, Shiers L E, et al. Technique for preparing highly - sinterable oxide powders[J]. Mater Sci and Eng, 1978, 32(2): 277 – 281.
- [26] Righerink M D. Advances in technology of the cryochemical process[J]. Am Ceram Soc Bull, 1972, 51(2): 158 – 161.
- [27] 刘世友. 铜锡氧化物薄膜的生产现状与应用[J]. 材料科学与工程, 2000, 17(6): 98 – 102.

(上接第 37 页)

参考文献:

- [1] 赵麦群. 片状金属颜料径厚比和包覆膜厚度的估算[J]. 粉末冶金技术, 1996, 14(2): 88 – 91.
- [2] Minami Katsuhiko, Okuma Takashi. Aluminum flake pigment, coating composition containing the same and coating film[P]. 日本专利: 11152423, 1999 – 06 – 08.
- [3] Hong S H, Lee D W, Kim B K. Manufacturing of aluminum flake powder from foil scrap by dry ball milling process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 100: 105 – 109.
- [4] Hong S H, Kim B K. Fabrication of aluminum flake powder from foil scrap by a wet ball milling process[J]. Materials Letters, 2001, 51: 139 – 143.
- [5] James T C, Frank A B. Highly reflective aluminum flake[P]. 美国专利: 3776473, 1973 – 12 – 04.
- [6] Frank A B, Frank T C. Highly reflective aluminum flake[P]. 美国专利: 3901688, 1975 – 08 – 26.
- [7] 朱骥良, 吴申年. 颜料工艺学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [8] Kiehl A, Greiwe K. Encapsulated aluminum pigments[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37: 179 – 183.
- [9] Adel Joerg, Mronga Norbert. Goniochromatic luster pigments with sili con - containing coating[P]. 美国专利: 5763086, 1998 – 06 – 09.
- [10] Mronga Norbert, Schmid Raimund. Multiply coated metallic luster pigments[P]. 美国专利: 5624486, 1997 – 04 – 29.
- [11] Nakazato Michiaki, Inoue Tadayoshi. Metallic pigment, production of metallic pigment, assistant for production of metallic pigment, water-based coating material containing metal[P]. 日本专利: 11323181, 1999 – 11 – 26.
- [12] Sekiguchi Makoto, Morita Masahisa, Mito Kentaro. Flake copper powder and its production[P]. 日本专利: 11264001, 1999 – 09 – 28.
- [13] Kajita Osamu, Nishida Motonori. Manufacture of flake - form copper alloy powder for electroconductive paste[P]. 日本专利 11273454, 1999 – 10 – 08.
- [14] Yoshitake Masayoshi, Ito Nobuyuki, Morikawa Kazumasa. Method for manufacturing fine flake-like metal powder, and the powder[P]. 日本专利: 2002309305, 2002 – 10 – 23.
- [15] Ikeno Teruo. Manufacture of flaky lead powder[P]. 日本专利: 62013504, 1987 – 01 – 22.
- [16] Tyrant L W. Flake silver powders with chemisorbed monolayer of dispersant[P]. 美国专利: 4273583, 1981 – 06 – 16.
- [17] Tyrant L W. Process of making flake silver powders with chemisorbed monolayer of dispersant[P]. 美国专利: 4331714, 1982 – 05 – 25.
- [18] Ehrreich J E. Noble metal flake powder composition and process[P]. 世界专利: 8302244, 1983 – 07 – 07.
- [19] 梁焕珍, 金东镇. 化学还原法制备六方片状银粉[P]. 中国专利: 1401452A, 2001 – 08 – 17.
- [20] 柴立元, 钟海云, 吴辉云. 导电浆料用银粉的研究[J]. 贵金属, 1993, 14(3): 36 – 41.
- [21] 常占河, 李德俊, 庞丹. 光亮银粉的研制[J]. 沈阳黄金学院学报, 1996, 15(2): 164 – 168.