

聚合物胶体晶模板技术制备三维有序铟锡 氧化物大孔材料

张学鳌* 满亚辉 王建方 刘长利 吴文健

(国防科技大学航天与材料工程学院, 长沙 410073)

摘要 以单分散性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球自组装形成的有序胶体晶体结构为模板, 制备了铟锡氧化物(ITO)有序大孔材料. 以扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及低温 N_2 吸附/脱附等方法对 ITO 大孔材料的形态及其比表面积进行了表征. 结果表明, 烧结温度在 500°C 时, 能够得到较为完善的三维 ITO 大孔材料, 空间排布高度有序, 其有序结构与模板中 PMMA 微球自组装方式完全相同. 孔径大小均匀($\sim 450\text{ nm}$), 较之 PMMA 微球有所收缩, BET 比表面积为 $389\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.36\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. 此外, 发现 Sn 掺杂率物质的量比为 5% 时, 在真空中退火, ITO 大孔材料的导电性能最好, 电阻率为 $8.2\times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$, 初步讨论了 ITO 大孔材料的导电机制, 认为氧缺位是获得较好电性能的主要原因.

关键词 模板技术 聚合物胶体晶体 铟锡氧化物 三维有序 大孔材料

有序孔材料由于具有孔径均匀、可调、排列有序等特点, 在传感器、控制释放、催化、过滤、吸附、选择性分离、电池材料以及热电阻材料等领域有着广泛的应用前景^[1,2]. 尤其是处于亚微米的有序大孔材料, 其尺寸正好与一般可见光、紫外光、红外光的波长数量级相当, 具有独特的光学性能, 可作为具有光子带隙的光子晶体材料^[3,4], 在光电子、光电通讯甚至隐身材料领域将发挥重要作用, 使得制备有序大孔材料的研究引起了众多关注.

目前, 模板合成技术是制备这种有序大孔材料的有效途径. 模板技术指以一种物质为模型物, 复制出具有特定形状或界面结构和产物, 是一种生物模拟材料的合成方法. 其中应用聚合物微球形成的胶体晶体作为模板的尤为广泛^[5-9].

收稿日期: 2004-11-21; 接受日期: 2006-02-07

* E-mail: zhangxueao@163.com, xazhang@nudt.edu.cn

1997 年, Velev 等人 [5] 用聚苯乙烯胶乳粒子形成的胶体晶体作为模板, 制备了有序多孔二氧化硅. 他们提出的这种方法成为今天制备有序大孔材料工艺的雏形. 以单分散的聚合物颗粒为模板制备大孔径的三维高度有序排列多孔结构的方法简单、快捷, 不需要表面活性剂, 其最大的优点是可以改变胶体晶体模板中的微球粒径来控制孔径的尺度(从几个纳米到几个微米), 孔与孔之间互相结合, 而且该方法可用来制备多种氧化物的三维有序孔结构 [8,9], 氧化物的前驱液不需要预处理, 仅用溶胶-凝胶法就可进行.

铟锡氧化物($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$, ITO)是一种 n 型半导体, 由于其特殊的光电性质而广泛应用于光电器件中, 如液晶平面显示、电致变色灵巧窗、汽车挡风玻璃、冰柜的透明隔热层、微波屏蔽和防护镜以及太阳能电池等 [10-12]. 但关于其研究的重点一直在于 ITO 粉末和薄膜的制备, 迄今为止, 还没有利用 ITO 制备有序大孔材料的报道. 我们采用偶氮二异丁基盐酸咪为引发剂, 通过无皂乳液聚合合法合成出单分散性聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)微球 [13], 在一定条件下形成有序结构模板. 将配制的 In-Sn 溶胶填充在模板空隙中, 待溶胶凝胶固化后, 运用热处理方法, 去除模板, 得到 ITO 有序大孔材料.

1 实验

将一定量的 PMMA 微球分散在水中, 超声震荡 6 h, 形成胶体溶液, 然后将胶体溶液转移到石英玻璃沉降池中, 抽取真空后, 在室温下自然缓慢干燥形成乳白色胶体晶体. 将一定量的 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于乙醇中, 溶液中整个金属离子的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Sn 占整个金属离子的物质的量百分数为 5%, 即 $n(\text{Sn}) : n(\text{In}) = 5 : 95$, 室温下搅拌 5 h 再静置 1 h 后得到所需的 In-Sn 溶胶. 将沉降在石英玻璃上的胶体晶体在制备好的 In-Sn 溶胶中浸泡 2 d, 得到浸有 In-Sn 溶胶的 PMMA 复合物. 将含有 In-Sn 溶胶的复合物在空气中暴露 3 d, 凝胶、陈化, 然后置于马弗炉中. 采用程序升温控制, 在真空条件下(10^{-3} Pa), 以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率达到 200°C , 恒温 2 h, 再以 $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升到 500°C 退火 6 h, 最后以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的降温速率降到室温, 即可得到有序 ITO 大孔材料.

SEM 照片由 EDAX-650 型扫描电子显微镜观察得到; X 射线衍射(XRD)谱图由 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 射线)测定; TEM 照片由美国 FEI Tecnal $G^2 20 \text{ S-Twin}$ 透射电子显微镜观测得到(加速电压 200 kV); 低温 N_2 吸附/脱附等温线由美国 Quantachrome Nova-1000 比表面仪在液氮下测定, 分别以 BET 和 BJH 方法计算样品的比表面积和孔径分布; 利用螺旋测微器测试孔材料的厚度; 用四探针法测试仪测方块电阻; 利用 Varian Cary 1E 紫外-可见光分光光度计测试其透过率.

2 结果与讨论

2.1 PMMA/ITO 复合物的形态观察

图 1 是PMMA模板的SEM照片,可以看出,在真空条件下,单分散性的PMMA微球自组装成有序结构,小球直径约为500 nm,从不同的方向可分别观察到鲜艳的色彩,这是因为小球直径与可见光波长相当,由于Bragg衍射作用,衍射波长 λ 随衍射角 θ 而变化,使得此结构在光照下呈现出角度依赖性的颜色.这也证明了微球形成了高度有序结构.此外,观察到了模板中存在四方堆积和六方堆积共存的多晶现象(图 1(a)),但以六方堆积为主.容建华等人^[14]在用二氧化硅模板技术制备有序聚苯乙烯孔材料的时候也发现了类似现象,曹维孝等人^[15]认为这是热力学平衡的结果.

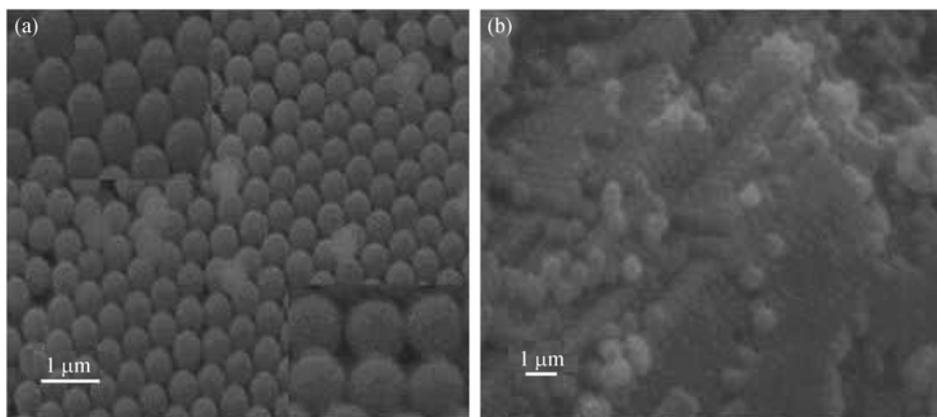


图 1 PMMA 模板真空干燥条件下的 SEM 照片

(a) 模板顶层, (b) 模板截面

由真空干燥得到PMMA模板,在模板中填充In-Sn溶胶时发现一个有趣的现象,为了寻找最佳的溶胶浓度,分别配制了0.1, 0.2和0.3 mol·L⁻¹的In-Sn溶胶,发现同种条件下制备的PMMA模板在不同浓度的溶胶中浸渍后出现不同的现象.在0.1 mol·L⁻¹溶胶中,PMMA模板保存较为完整,凝胶速度较慢;在0.2 mol·L⁻¹溶胶中,PMMA模板被分散成许多的小块,凝胶速度较快,且分散的小块稍稍有些体积膨胀;在0.3 mol·L⁻¹溶胶中,PMMA模板则开始慢慢分散成小块,最后完全融入到溶胶中去了,模板不复存在,而且长时间保持黏液状,难以凝胶.可能的原因是In-Sn溶胶前驱液在毛细效应作用下渗入胶体晶体间隙时,随着溶胶浓度的增大,其表面张力也相应增加.而模板的孔隙一定,溶胶粒子进入模板孔隙时,较大的表面张力会使得间隙和外界产生较大的压力差增大,造成对孔隙壁的挤压.当表面张力达到一定程度时候,就会使得模板塌陷,破坏模板结构.鉴于

此种现象的出现,最好是溶胶微粒大小与模板的孔隙相配备,且表面张力的在一定,而这两者都和溶胶的浓度有极大的关系.本文采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 In-Sn 溶胶.图 2 是 PMMA/ITO 复合物 SEM 照片.可见 ITO 的引入并未改变 PMMA 小球的有序排列,只是复合物局部的 PMMA 小球脱落形成凹陷,这和模板的紧密度、缺陷有关,所以说要得到较好的有序大孔材料,模板的制备是最为关键的.另外,与未填充的 PMMA 模板结构比较,小球之间的界面模糊,电子显微镜反差变小,表明 ITO 已经在模板的孔隙中形成了连续相.测试复合物的方块电阻,发现其有电导性,虽然其电学性能比用同样的溶胶制备的 ITO 薄膜的性能要差(这主要因为 PMMA 的存在以及低温处理的时候 ITO 的晶粒生长还不够完善),但是这些性质的出现足以说明具有半导体性质的 ITO 已经存在,此外也再次证实了 ITO 连续相的形成.

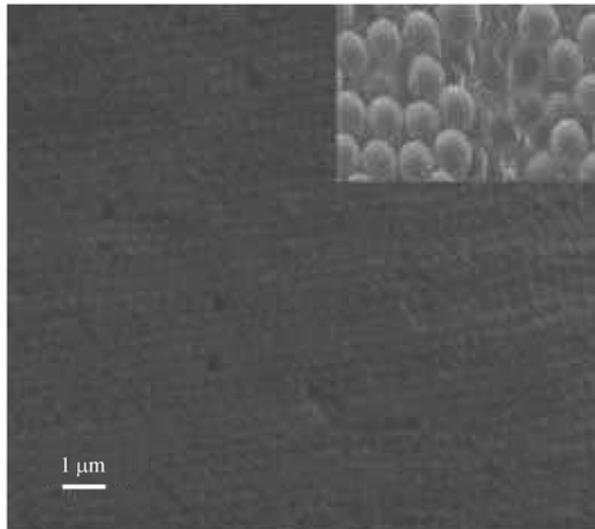


图 2 PMMA/ITO 复合物 SEM 照片

2.2 ITO 大孔材料的形态观察及其吸附特性

分别以不同的热处理温度焙烧 PMMA/ITO 复合物,得到不同的 ITO 大孔材料.在烧结过程中, 100°C 以下主要是溶剂的挥发, PMMA 的玻璃化温度约为 105°C , 所以 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 是 PMMA 微球的融化阶段.在 $200^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 的温度范围, PMMA 微球主要是分解氧化, 因此为了使 PMMA 缓慢融化及分解, 应该采取程序缓慢升温方式.升温速率如果太快或者直接放入高温烘箱中烧结, 由于 PMMA/ITO 复合物各部分的热量不平衡, 会造成材料的开裂, 形成的孔径也不均匀, 不利于较为完整的孔结构材料的形成.图 3 是多孔 ITO 材料的扫描电子显微

镜照片. 从图中可以看出, 在 300°C (图 3(a))下烧结得到的还不能算是完全的孔材料, PMMA 还大量的存在, 只有少部分被去除, 随着烧结温度的提高, PMMA 模板被逐渐去掉(图 3(b), 3(c)), 最后得到较为完善的三维 ITO 大孔材料. 从图 3(c)可以看出, 孔的大小非常均匀, 大孔呈规则的六边形且紧密堆积排列. 在大孔的孔壁上都有 3 个小孔, 直径约为几十个纳米, 这些小孔是由 PMMA 小球的紧密堆积形成的, 也正是这些小孔使得大孔之间相互连通. 此外, 发现孔的直径为 450 nm 左右, 而原模板的 PMMA 微球的粒径约为 500 nm , 说明孔结构发生了收缩现象. 这是因为 PMMA/ITO 复合物在高温去除模板后, 继续烧结过程中 ITO 晶粒连续生长、相互挤压而造成孔的收缩. 从图 3(b)和 3(c)比较也可以发现, 图 3(b)中孔的直径要比图 3(c)的要大, 这也进一步说明烧结温度对孔的收缩有重要的影响.

为了进一步观察孔材料的结构, 采用 TEM 对其进行了表征. 图 4 是 500°C 下

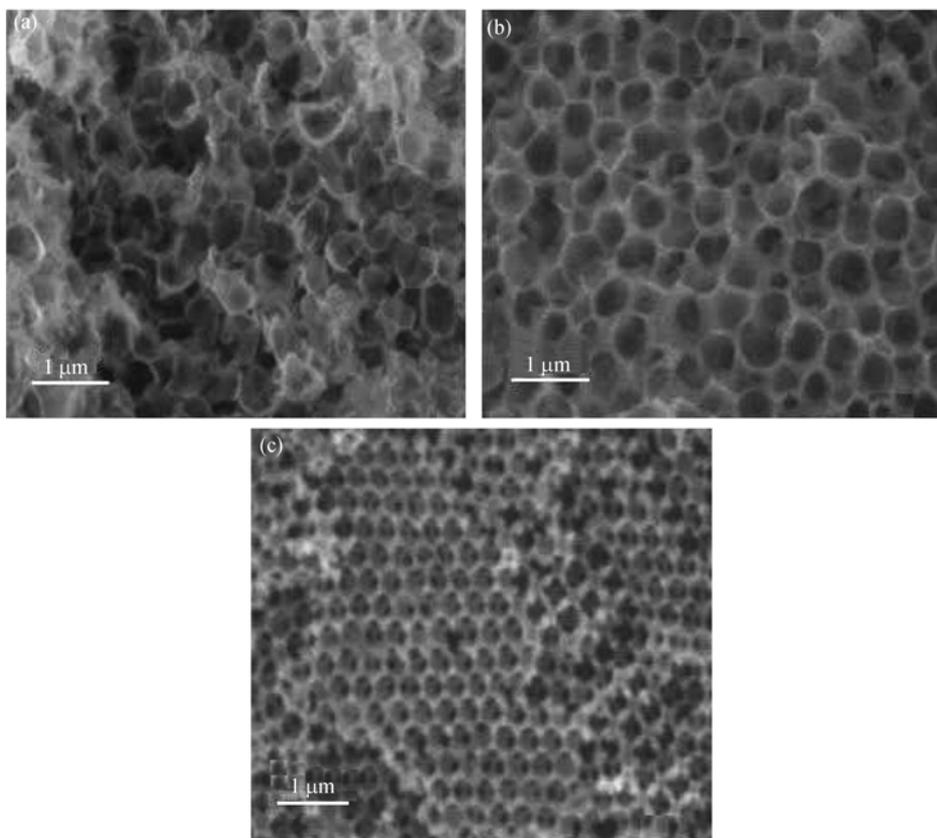


图 3 不同热处理温度得到的 ITO 大孔材料的 SEM 照片

(a) 300°C , (b) 400°C , (c) 500°C

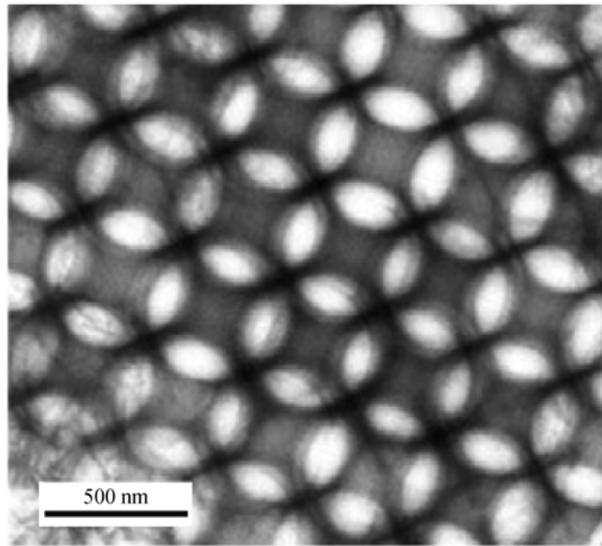


图 4 ITO 大孔材料的 TEM 照片

烧结得到的大孔材料的 TEM 照片. 图中黑灰色部分为 ITO 大孔材料的骨架, 灰白色部分为球形孔. 从图中可以看出, 制备出的 ITO 大孔材料在微观上呈长程有序结构, 孔型规整, 孔径一致, 壁厚均匀, 孔之间相互连通, 形成三维贯通的牢笼型孔型结构. 孔径约为 450 nm, 孔壁厚度约为 30 nm, 这取决于 PMMA 微球的大小、紧密堆积程度、烧结温度以及使用的先驱体的浓度.

利用 N_2 吸附方法对孔材料进行了孔结构表征, 其 BET 比表面为 $389 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 图 5 是 ITO 大孔材料的低温 N_2 吸附/脱附等温线和孔径分布曲线. 从图可以看出, 其为典型的 IV 型吸附/脱附等温线, 具有明显的 H_2 滞后环, 这种吸附等温线的出现归因于材料中瓶状孔的口小腔大^[16]. 从 ITO 大孔材料的孔径分布曲线可以看出, 孔径分布曲线出现两个峰, 按 BJH 模型计算, 分别在 3 和 70 nm 左右. 前者的峰较为尖利, 说明该孔材料中含有两种 100 nm 以下的孔, 除了前面 SEM 照片中观察得到的小孔, 还存在几个纳米大小的介孔, 也可以作为吸附/脱附时的瓶口. 这也是制备的孔材料具有较大的比表面积和孔容的根本原因.

2.3 ITO 大孔材料的结构表征及电学性能

图 6 给出了 500°C 下烧结得到的 ITO 大孔材料的 XRD 谱图. 可以看到, 图谱中有 $\text{In}_2\text{O}_3(211)$, $\text{In}_2\text{O}_3(222)$, $\text{In}_2\text{O}_3(400)$, $\text{In}_2\text{O}_3(431)$, $\text{In}_2\text{O}_3(440)$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3(622)$ 等峰, 但未出现 Sn 及其氧化物的衍射峰, 说明制备的大孔材料为多晶材料, 具有纯三氧化二锡的立方铁锰矿结构. 但在峰强弱次序较 In_2O_3 粉体和薄膜都有明显不同,

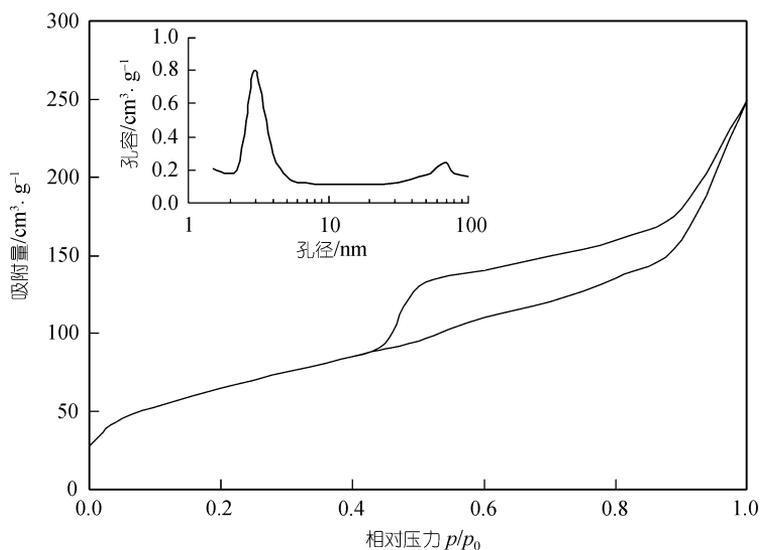
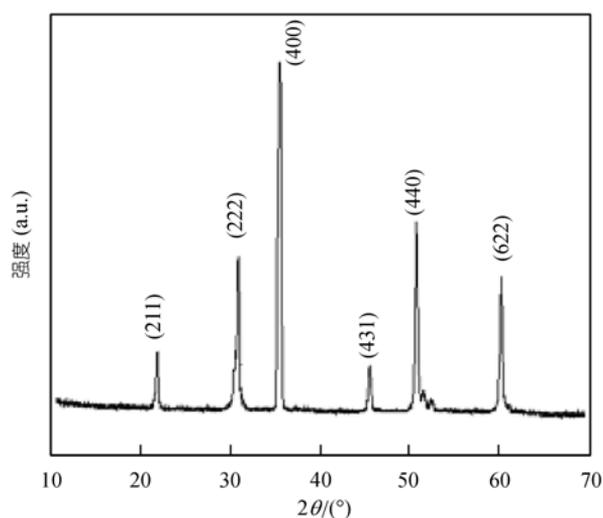
图5 ITO大孔材料的低温N₂吸附/脱附等温曲线及其孔径分布曲线

图6 ITO大孔材料的XRD谱图

表现在所得到的ITO大孔材料的最佳取向为(100)方向, 而一般ITO材料的最佳取向为(111)方向. Fan等人^[17]曾指出, ITO材料的最佳取向取决于沉积条件. 那么本文中采用的沉积制备方式, 以及形成的三维有序结构都可能对形成的ITO大孔材料的择优取向具有直接的影响. ITO是一种n型半导体材料, 具有很好的电学性能. 我们选取宏观上较为完整的长方体ITO大孔材料, 测量其方块电阻和厚度, 得到其电阻率. 图7是真空中500℃下焙烧得到的不同ITO大孔材料的Sn掺杂量和电

阻率的关系图. 由图可以看出, 随着Sn掺杂量的增加, 孔材料的电阻率先减小后增加, 并且在 5%左右达到最低, 随后又有增加. 这是因为Sn离子的掺杂是一种施主掺杂, 掺杂离子Sn以替代形式占据晶格中In的位置时, 由于不符合化学计量比, 产生多余电子. 这种电子受到的束缚作用相当弱, 能够在晶体中自由运动, 形成自由载流子. 随着掺杂浓度的增大, 自由载流子增多, 导电性得到改善, 但并不是掺杂量越大越好. 随着掺杂量的继续提高, 导电性会下降, 这是因为掺杂离子本身就是一种晶格缺陷, 对电子有较强的散射作用, 掺杂量过高会影响电子的迁移率, 同时过多的掺杂引起晶格畸变严重, 使得导电性下降. 而多数文献在谈到ITO薄膜的制备时都会考虑到Sn掺杂量的影响, 一般的结果为Sn的掺杂量质量比在 10%附近, 这和理论计算最佳Sn掺杂量 [18]的值接近, 但是由于试验条件各有不同, 所以得到的结果稍有出入. 由此看来, 掺杂是提高和改善ITO材料电学性能的重要途径, 但掺杂浓度和实验条件必须适度才能获得较为满意的效果.

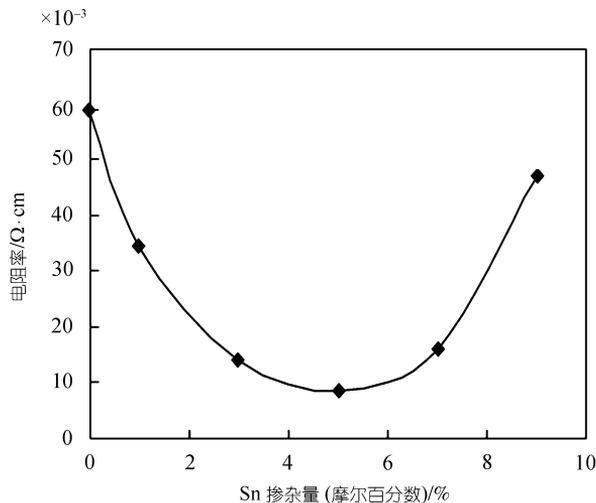


图 7 Sn 掺杂量对 ITO 大孔材料电阻率的影响

表 1 是在不同气氛中退火处理得到的ITO大孔材料的电阻率. 表 1 表明在真空中热处理得到的ITO大孔材料的导电性能最好. 这和ITO材料的半导化机理有关, 目前认为ITO材料的半导化途径有两种, 即掺杂半导化和组分缺陷半导化 [19]. 当Sn掺杂量为定值时, 我们主要考虑其组分缺陷半导化. 这种半导化是通过通过对 In_2O_3 进行还原处理, 使其部分 O^{2-} 脱离晶格, 并在原晶格处留下两个电子, 使部分 In^{3+} 变成低价 In^+ (即 $\text{In}^{3+} \cdot 2\text{e}$), 从符合化学计量比的 In_2O_3 变为非化学计量比的 $\text{In}_{2-x}^{3+}\text{In}_x^+\text{O}_{3-x}^{2-}$, 形成氧空位, 从而实现材料的半导化. 这种半导化机制可表示为

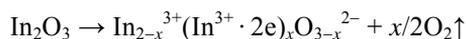


表 1 不同气氛对 ITO 大孔材料导电性的影响^{a)}

气氛	方块电阻/ Ω	厚度/cm	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
N_2	0.13	0.2	2.6×10^{-2}
Ar	0.15	0.2	3.0×10^{-2}
空气	0.46	0.2	9.4×10^{-2}
真空	0.041	0.2	8.2×10^{-3}

a) Sn 掺杂率为 5%(摩尔面分数), 烧结温度: 500°C

从上面的分析可以认为, ITO大孔材料在真空条件下热处理易于形成氧空位, 载流子浓度提高, 提高了其导电性能. 陈猛等人 [20]曾对ITO薄膜的光电子能谱进行了分析, 他们认为ITO材料中O以氧充足(O_I)和氧缺乏(O_{II})两种状态存在. 对于导电氧化物半导体材料来说, 氧缺乏状态意味着氧空位的数目, 而后者直接同载流子浓度有关. 通常认为, 一个氧空位提供 2 个自由电子并在能带结构中引入施主杂质能级. 因此, 氧缺乏状态随着材料表面导体的变化显示了材料表面到体内的导电机制的变化. 试验表明, 表面 O_{II} 所占比例越高, 材料的导电性能越好, 因此ITO薄膜的导电可能并非整个薄膜体的均匀导电模式, 而很可能主要是氧缺乏的表面层导电决定. 那么对于ITO大孔材料, 其厚度较之薄膜要厚的多, 它的表面和内部的差异将更大. 所以其导电机制远非上面利用ITO薄膜导电理论所能解释清楚, 还需进一步做更深入的工作.

真空中高温烧结所得到的ITO大孔材料是一种透明的物质, 但由于厚度的原因, 其可见光透过率仅为 63%(厚度为 0.2 cm), 我们将制备厚度为几个微米甚至纳米级的ITO孔薄膜, 进一步研究ITO大孔材料的光电性能. 还要说明的一点是无论采用哪种退火方式, 所制备的ITO大孔材料比较于同样方法制备的ITO薄膜 [21], 后者的光学和电学性能都要优于前者. 主要原因是ITO大孔材料比ITO薄膜的宏观连续性要差, 此外PMMA微球的分解物在材料内部会有少量残留.

3 结论

利用单分散性 PMMA 微球自组装形成的有序结构为模板, 将其浸渍在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 In-Sn 溶胶中, 自然干燥得到有序的 PMMA/ITO 复合物, 然后运用热处理方法, 去除模板, 得到 ITO 有序大孔材料. 以 SEM, TEM 以及低温 N_2 吸附/脱附等方法对 ITO 大孔材料的形态及其比表面积进行了表征. 结果表明, 烧结温度在 500°C 时, 能够得到较为完善的三维 ITO 大孔材料, 在空间排布高度有序, 其有序结构与模板中 PMMA 微球自组装方式完全相同. 孔径大小均匀($\sim 450 \text{ nm}$), 较之 PMMA 微球有所收缩, BET 比表面积为 $389 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔容为 $0.36 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. 此外, 发现 Sn 掺杂率物质的量比为 5% 时, 在真空中退火, ITO 大孔材料的导电性能最好. 从原理上, 通过控制模板中微球的粒径, 孔尺寸在 $10 \sim 10^3 \text{ nm}$ 范围内是可控的. ITO 大孔材料具有特殊的结构性能, 所以使得 ITO 应用的范围将会扩大, 有望在催化、吸附、分离、光电器件、宽频隐身以及热遮障等领域有着潜在的应用

前景.

参 考 文 献

- 1 Raman N K, Anderson M T, Brinker C J. Template-based approaches to the preparation of amorphous, nanoporous silices. *Chem Mater*, 1998, 8: 1682–1701[DOI]
- 2 Stein A. Sphere templating methods for periodic porous solids. *Macroporous and Mesoporous*, 2001, 44: 227–239[DOI]
- 3 Blaaderen A V. Opals in a new light. *Science*, 1998, 282: 887–888[DOI]
- 4 Xia Y, Gates B, Li Z Y. Self-assembly approaches to three-dimensional photonic crystals. *Adv Mater*, 2001, 13: 409–413[DOI]
- 5 Velev O D, Jede T A, Lobo R F, et al. Porous silica via colloidal crystallization. *Nature*, 1997, 389(6650): 447–448[DOI]
- 6 Jiang P, Hwang K S, Millteman D M, et al. Template-directed preparation of macroporous polymers with oriented and crystalline of voids. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(50): 11630–11637[DOI]
- 7 Park S H, Xia Y. Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores. *Adv Mater*, 1998, 10(13): 1045–1048[DOI]
- 8 Holland B T, Blanford C F, Stein A. Synthesis of macroporous minerals with highly ordered three-dimensional arrays of spheroidal voids. *Science*, 1998, 281: 538–540[DOI]
- 9 Velev O D, Lenhoff A M. Colloidal crystals as templates for porous materials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 5: 56–63[DOI]
- 10 Chopra K L, Major S, Pandya D K. Transparent conductors—a status review. *Thin Solid Films*, 1983, 102: 1–12[DOI]
- 11 Suntola T. Atomic layer epitaxy. *Thin Solid Films*, 1992, 216: 84–89[DOI]
- 12 Shewchun J. The operation of the semiconductor-insulator-semiconductor solar cell: experiment. *J Appl Phys*, 1979, 50: 2832–2834
- 13 龙永福, 许 静, 张学鹭, 等. PMMA 胶体晶体模板法制备有序大孔 SiO₂ 材料. *国防科技大学学报*, 2003, 24(4): 20–23
- 14 容建华, 杨振忠, 齐 凯, 等. 二氧化硅模板技术制备三维有序聚苯乙烯大孔材料. *科学通报*, 2000, 45(15): 1627–1630
- 15 丛海林, 曹维孝. 胶体晶体中的两种排列方式及堆积模式. *高等学校化学学报*, 24(8): 1489–1491
- 16 徐如人, 庞文琴, 于吉红. 分子筛与多大孔材料化学. 北京: 科学出版社, 2004. 145–148
- 17 Fan J C C, Bachner F J, Foley G H. Effect of O₂ pressure during deposition on properties of Rf-sputtered Sn-doped In₂O₃ films. *Appl Phys Lett*, 1977, 31: 773–775
- 18 范志新. ITO 薄膜载流子浓度的理论上限. *现代显示*, 2000, 3: 18–22
- 19 张树高, 黄伯云, 方勋华. ITO 薄膜的半导化机理、用途和制备方法. *材料导报*, 1997, 11(4): 11–14
- 20 陈 猛, 白雪冬, 黄荣芳, 等. In₂O₃ 和 ZnO:Al 透明导电膜的结构及其导电机制. *半导体学报*, 2000, 21(4): 394–399
- 21 Ota R, Seki S, Ogawa M, et al. Fabrication of indium-tin-oxide film by dip coating process using ethanol solution of chlorides and surfactants. *Thin Solid Films*, 2002, 411: 42–45[DOI]