

共沉淀法制备六方相 ITO 纳米粉体及其光电性能

张怡青 刘家祥*

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,
材料电化学过程与技术北京市重点实验室,北京 100029)

摘要:以金属 In、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料、尿素为沉淀剂,采用共沉淀法加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 制备出六方相 ITO 纳米粉体。通过 XRD、TEM、四探针电阻仪、荧光光谱仪以及 XPS, 研究了 ITO 粉体的晶型、颗粒形貌、电性能以及光性能。结果表明:加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后, ITO 粉体形貌由类菱形面体和类球形混合体转变为类球形;不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时晶型为立方相结构,当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与铟的物质的量之比为 1:3.45 和 1:1.73 时粉体晶型转变为六方相结构,继续添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 晶型又转变为立方相结构。立方相 ITO 粉体的电阻率较低为 $0.64 \Omega \cdot \text{cm}$,六方相 ITO 粉体在相同激发波长下,发射光强度相对较高。

关键词: 六方氧化铟锡; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 共沉淀法; 纳米粉体; 光电性能

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)02-0249-06

DOI:10.11862/CJIC.2017.041

Hexagonal-Type ITO Nanopowders: Coprecipitation Synthesis and Photoelectric Property

ZHANG Yi-Qing LIU Jia-Xiang*

(Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology for Materials, State Key Laboratory of
Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Hexagonal-type ITO powders were prepared by coprecipitation method, In and $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, urea as precipitant and added $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ for dispersing. The powders' crystal shape, particle morphology, electronic and optical properties were characterized by XRD, TEM, four point probe resistance meter, optical spectral luminous apparatus and XPS. The experimental results show that with the increase amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, powders' morphology and phase structure are changed, the morphology changes from octahedral with spherical ball to spherical ball; Without adding $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ITO crystal type is cubic phase. When the molar ratios of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to In are 1:3.45 and 1:1.73, the ITO crystal type turns into hexagonal phase. Continue to add $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, the crystal type transforms into cubic phase structure. Cubic phase ITO shows a better electrical performance with low resistivity of $0.64 \Omega \cdot \text{cm}$. Under the same excitation wavelength, hexagonal phase ITO emission light intensity is higher.

Keywords: h-ITO; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; coprecipitation method; nanopowders; photoelectric property

透明导电氧化铟锡(ITO)薄膜由于具有良好的导电性、透光性和高的红外反射性,广泛应用于各类光电器件^[1-2]。ITO 具有立方铁锰矿结构(c-ITO)和六方刚玉结构(h-ITO)。立方相 ITO 是常温常压下的

稳定相与铁锰矿结构相同,而六方相 ITO 是高温(>800 °C)、高压($10^3 \sim 10^7$ kPa)相与刚玉结构相同^[3]。由于在 h-ITO 中有更好的阴离子层填充结构^[3],因此 h-ITO 相对于 c-ITO 表现出一些优势,h-ITO 具有更

收稿日期:2016-07-11。收修改稿日期:2016-11-26。

北京市自然科学基金(No.2142025)资助项目。

*通信联系人。E-mail:ljxpost@263.net, Tel:010-64446432

高的密度,较高的生坯密度以及更稳定的电导率^[3]。此外,h-ITO 表现出许多优异性质如高乙醇敏感性和高催化活性^[4,5]。

一般情况下,立方铁锰矿相容易在常压下获得,而六方刚玉相需要高温高压条件下制备^[6]。目前仅有少量常压下制备 h-ITO 的报道。Feng 等^[7]采用共沉淀法,在钢锡氢氧化物中加入一定比例的无机盐 ZnCl_2 ,500 °C 煅烧得到纯相的 $\text{h-In}_2\text{O}_3$;Gao 等^[8]采用溶剂热法,在 $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ /乙二醇/乙醇/ NaOH 体系中得到 InOOH ,经 500 °C 煅烧 2 h 得到 $\text{h-In}_2\text{O}_3$;Tao 等^[9]采用溶剂热法,在 $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /乙二醇/水/脲体系中得到 InOOH ,经过 400 °C 煅烧 2 h 得到 $\text{h-In}_2\text{O}_3$;Liu 等^[10]采用水热法,在乙酰丙酮铜/甲醇/水/乙醇体系中,200 °C 反应 48 h 得到 $\text{h-In}_2\text{O}_3$;Kim 等^[11]通过共沉淀法获得的是 h-ITO 和 c-ITO 的混合物。上述文献中除 Feng 外都采用溶剂热法制备纯相 $\text{h-In}_2\text{O}_3$,反应需要高温高压装置、成本高,且添加有机溶剂对环境有一定的危害。刘郎明等^[12]采用均相共沉淀法,选尿素为沉淀剂, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为分散剂制备了 In_2O_3 粉体,研究了 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量对粉体形貌和分散性的影响,但没有研究 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量对粉体晶型的影响。

本文提供了一种方便、易操作、成本低、无毒的方法来制备结晶性良好的六方相 ITO 粉体。采用共沉淀法,选择金属 In 、 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,尿素为沉淀剂,通过加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 得到 h-ITO 粉体,研究了不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量对 ITO 粉体晶型、形貌的影响,同时对比了两种不同晶型的光电性能。本文可为制备不同晶型的纳米 ITO 粉体提供参考。

1 实验部分

采用金属 In 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为钢锡的来源,选择尿素为沉淀剂。取 1.5 g 金属钢溶于一定量浓 HNO_3 中,60 °C 搅拌加热,直至钢完全溶解,得到无色透明的钢盐溶液。称取 0.469 g 的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入钢盐溶液中,持续搅拌至完全溶解,得到钢锡盐溶液。称取 25 g 尿素,配成尿素溶液。将尿素溶液加入到盛有钢锡盐溶液的烧杯中,置于磁力搅拌器上 95 °C 搅拌加热,30 min 后加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,0.5,1,1.5,2 g)直到产生白色沉淀后持续搅拌加热 30 min,然后陈化 60 min。将反应得到的白色沉淀过滤,用去离子水洗涤至无杂质离子后再用无水乙醇洗涤 5 次,在室温下干燥 12 h,将干燥后的氢氧化

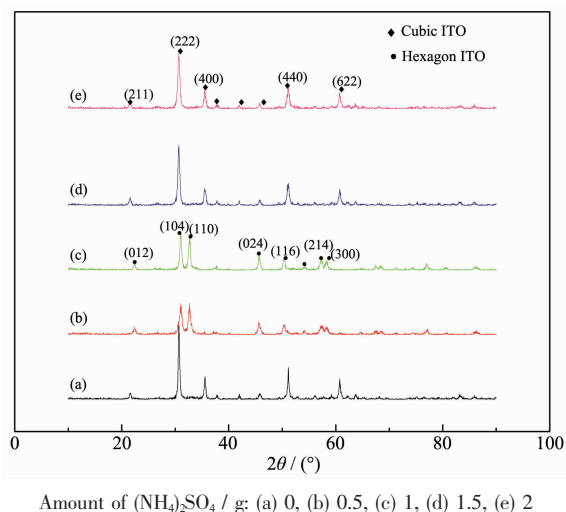
物 750 °C 煅烧 3 h,得到黄绿色的 ITO 纳米粉体。

采用 Rigaku D/Max-2400 型 X 射线衍射仪对 ITO 纳米粉体进行物相分析 ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$,管电压 40 kV,管电流 100 mA),Tecnai G220 型透射电镜对粉体分散性及形貌进行表征(200 kV),日立公司 F-7000 荧光光谱仪进行荧光测试,百神科技有限公司 SX1934(SZ-82)型数字式四探针电阻仪对粉体电阻进行测试,用 ThermoFisher Scientific ESCALAB 250 型 XPS 对 ITO 纳米粉体进行表征。

2 结果与讨论

2.1 ITO 粉体 XRD 分析

图 1 为不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量制得的 ITO 粉体的 XRD 图。



Amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / g: (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 1.5, (e) 2

图 1 不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量制得的 ITO 粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ITO powders prepared by different amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

由图 1 可知,随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 量的增加,ITO 粉体的晶型由立方相转变为六方相又转变为立方相。当不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、加 1.5 和 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,在 2θ 为 21.601° , 30.681° , 35.590° , 51.156° , 60.755° 处出现衍射峰。当加 0.5 和 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,在 2θ 为 22.395° , 31.039° , 32.603° , 45.602° , 50.359° 处出现衍射峰。用 Jade 6 软件进行分析可知,(a)、(d)、(e)各衍射峰均与编号为 71-2195 的标准卡片上立方结构 In_2O_3 的数据基本一致,未发现 SnO_2 的衍射峰及其他衍射峰,证明 Sn^{4+} 能够很好的掺入到 In_2O_3 的晶格中,得到的是 c-ITO;(b)、(c)各衍射峰均与 73-1809 的标准卡片上的六方结构 In_2O_3 的数据基本一致,证明得到的是 h-ITO。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量适当能够作为诱导

表 1 不同硫酸铵加入量的 ITO 粉体的平均晶粒尺寸

Table 1 Average grain size of ITO powders prepared by different amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Addition of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / g	0	0.5	1	1.5	2
Grain size / nm	21.3	16.1	21.8	19.0	14.0

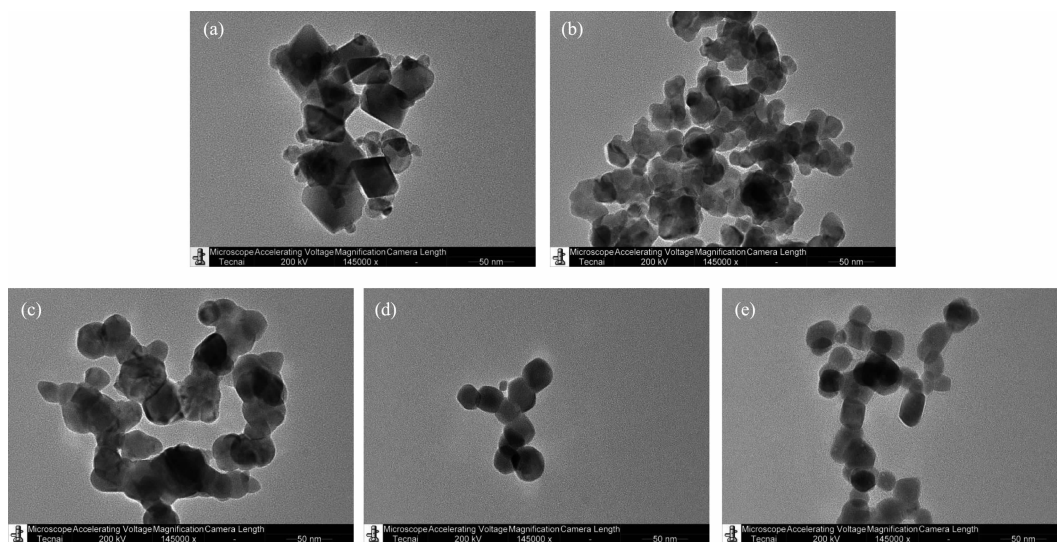
相转变的诱导剂,原因可能是由于在前驱体的制备过程加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,当添加量适当时会影响 In^{3+} 配位层向 $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 结构转变。文献^[13]报道制备 In_2O_3 过程中溶液中存在的阳离子半径小于 In^{3+} 半径,存在的阴离子半径大于 O^{2-} 半径时有利于得到 $\text{h-In}_2\text{O}_3$ 。在本实验中 SO_4^{2-} 半径大于 O^{2-} 半径,容易导致相变。通过 Scherer 公式计算的平均晶粒尺寸列于表 1 中。

由表 1 可知 h-ITO 随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量的增加,ITO 粉体平均晶粒尺寸有所增加,c-ITO 随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量的增加,粉体平均晶粒尺寸呈减小趋势。

2.2 ITO 粉体 TEM 分析

图 2 为不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量制得的 ITO 粉体 TEM 照片。

由图 2 可见,当不添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,粉体形貌为类菱面体和类球形混合颗粒,类菱面体颗粒尺寸约为 25 nm,类球形颗粒尺寸约为 15 nm,颗粒大小分布不均匀。添加 0.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,粉体形貌类似球形,颗粒尺寸约 18 nm。添加 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,为球形颗粒,颗粒尺寸约为 23 nm。添加 1.5 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,粉体形貌类球形,颗粒尺寸约 19 nm。添加 2 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时,粉体颗粒类似球形,颗粒尺寸约为 15 nm,与谢乐公式计算所得粒径大致相符。由图 2 可知 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的加入能够促进粉体形成类球形颗粒,这与已有报道相符^[12],造成这一现象的原因是由于 SO_4^{2-} 在溶液中,使得晶体各簇晶面上的叠加速度和趋向不同^[14],为了保证体系总的自由能降低而形成类球形。

Amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / g: (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 1.5, (e) 2图 2 不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量制备的 ITO 粉体 TEM 照片Fig.2 TEM of ITO powders prepared by different amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

2.3 ITO 粉体的电性能

ITO 是 n 型半导体其电阻率可表示为(1)式^[15]。

$$\rho = 1/(ne\mu) \quad (1)$$

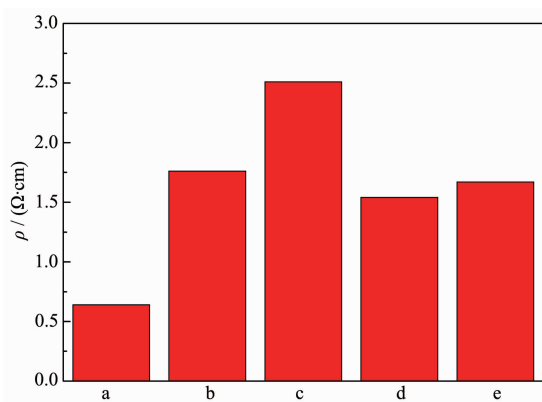
式中 n 为载流子浓度, e 为电子电荷量的绝对值, μ 为电子迁移率。由马西森定律^[16]可知, ITO 材料的迁移率 μ_i 表示为(2)式。

$$1/\mu_i = 1/\mu_g + 1/\mu_i \quad (2)$$

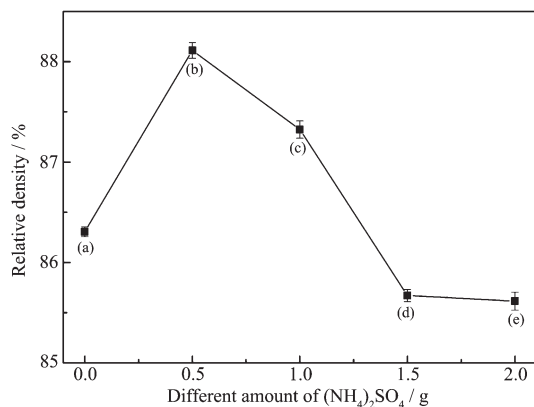
式中 μ_g 取决于晶界散射的迁移率, μ_i 取决于杂质离

子散射的迁移率。本实验中锡掺杂量一定即 n 和 μ_i 不变, 因此 ITO 粉体电性能取决于晶界散射的迁移率 μ_g 。晶界散射主要由 ITO 材料晶粒尺寸及结构致密化程度决定, 当晶粒尺寸增加及结构致密时晶界散射减弱, μ_g 增加, 电性能增加。图 3 为不同 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量的 ITO 粉体的电阻率柱状图。

由图 3 可知 h-ITO 的电阻率均大于 c-ITO, 在 h-ITO 中电阻率表现为 $c > b$, 在 c-ITO 中电阻率表现

Amount of (NH₄)₂SO₄ / g: (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 1.5, (e) 2图 3 不同(NH₄)₂SO₄加入量的ITO 粉体的电阻率柱状图Fig.3 Resistivity of ITO powders prepared by different amount of (NH₄)₂SO₄

为 $e>d>a$ 。在不加(NH₄)₂SO₄ 时由 XRD 图可知此时粉体的衍射峰最强,结晶性最好,晶粒尺寸较大,晶界散射弱,载流子的迁移率大,因此不添加(NH₄)₂SO₄ 情况下电阻率最小。图 4 为不同(NH₄)₂SO₄ 加入量得到的 ITO 素坯的相对密度。

Amount of (NH₄)₂SO₄ / g: (a) 0, (b) 0.5, (c) 1, (d) 1.5, (e) 2图 4 不同(NH₄)₂SO₄加入量得到的 ITO 素坯的相对密度Fig.4 Relative density of ITO green body prepared by different amount of (NH₄)₂SO₄

由图 4 得 h-ITO 素坯相对密度均大于 c-ITO, 这与已有报道的 h-ITO 有较高的素坯密度相符合^[3], 在 h-ITO 中素坯相对密度 $c<b$, 在 c-ITO 中素坯相对密度 $e<d<a$, 素坯密度对应粉体压片的致密化程度,直接影响粉体的电性能,因此在 h-ITO 中电阻率表现为 $c>b$,在 c-ITO 中电阻率表现为 $e>d>a$ 。

2.4 ITO 粉体的光性能

光致发光是研究半导体发光的重要组成部分,已有研究表明块体 In₂O₃ 材料在室温下是不发光

的^[17],纳米结构 ITO 由于制备过程中产生氧缺陷和量子限域效应的影响会出现发光现象。图 5 为 h-ITO 和 c-ITO 在室温下相同激发波长下 (260 nm) 的光致发光谱图。

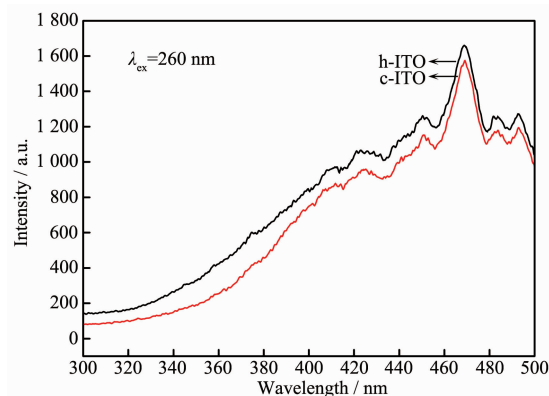
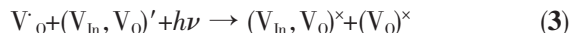


图 5 h-ITO 和 c-ITO 在室温下相同激发波长下 (260 nm) 的光致发光谱图

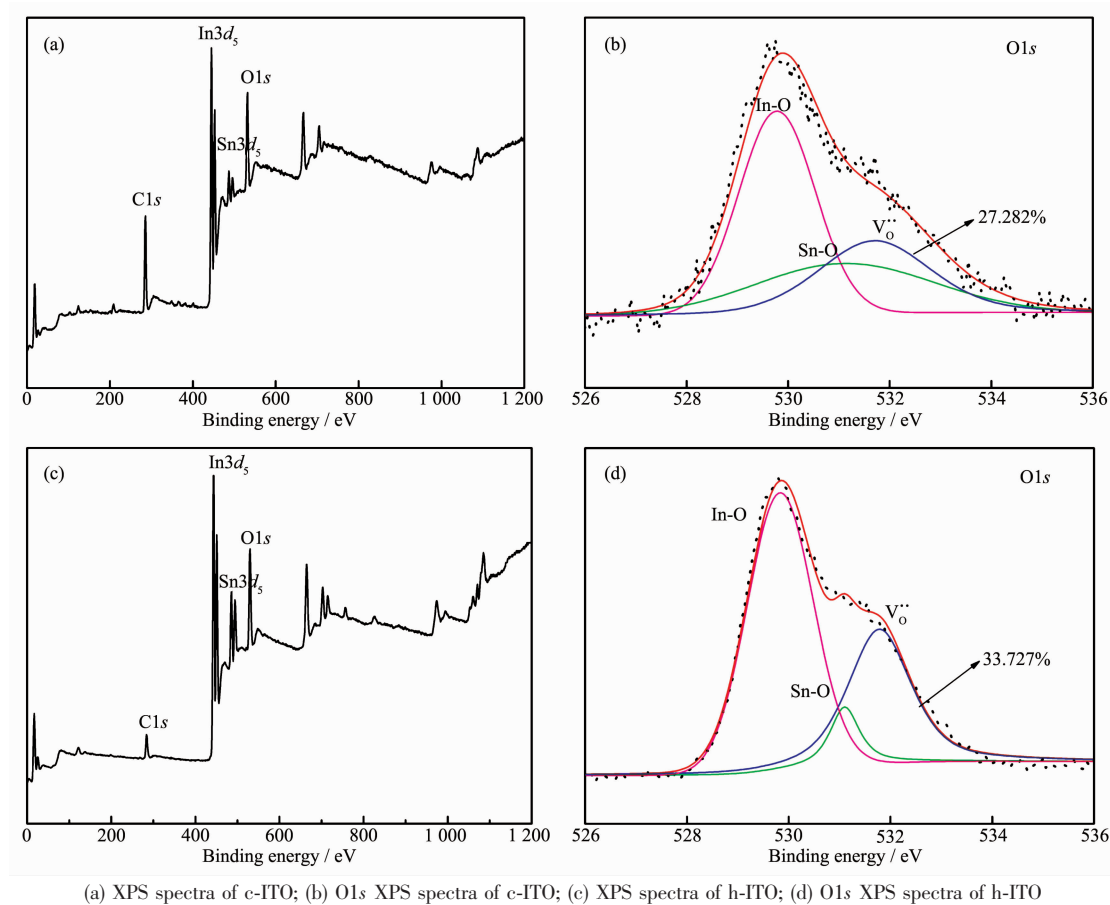
Fig.5 Photoluminescence spectra of ITO nanopowders

由图 5 可知,产物在相同激发波长下 (260 nm) 发光谱带基本相同,在蓝光区出现 6 个发射峰分别是:411、424、450、470、483 和 492 nm, h-ITO 的发光强度比 c-ITO 高。对于 In₂O₃ 纳米材料的蓝光发射与制备过程中形成的氧空位和锡空位有关。而 ITO 的蓝光发射机理与 In₂O₃ 类似,其发光机制除氧空位外,与锡的掺杂浓度有关,实验中锡的掺杂量一定,因此当氧空位浓度增加时,由式(3)^[18]可知受主空位捕获电子形成激子的概率增加进而使激子发生辐射复合的概率增大,最终导致产物发射的光子数目增多表现为发光强度增强。



h-ITO 的蓝光发射强度高于 c-ITO,可能是由于 h-ITO 氧空位较多造成的。图 6 为 2 种晶型 ITO 粉体的 XPS 谱图,以及相应晶型中 O1s 的 XPS 谱图。

由图 6 中的(a)和(c)XPS 全谱显示 ITO 粉体有 In、O、Sn 3 种元素组成,并没有其他的杂质,这与 XRD 结果相一致。图 6 中(c)和(d) 2 种晶型中 O1s 的 XPS 谱图,氧元素有 3 个结合能峰位分别是:529.9、531.1 和 531.7 eV 对应 In-O 键中的氧、Sn-O 键中的氧以及存在缺陷时 In-O 键中的氧^[19],其中 O1s 谱中氧空位在 c-ITO 中的含量为 27.282%,在 h-ITO 中为 33.727%,h-ITO 与 c-ITO 相比含有更多的氧空位,由图 5 知 h-ITO 的蓝光发射强度高于 c-ITO,因此证明 h-ITO 的蓝光发射强度高于 c-ITO,是由于 h-ITO 氧空位较多造成的。



(a) XPS spectra of c-ITO; (b) O1s XPS spectra of c-ITO; (c) XPS spectra of h-ITO; (d) O1s XPS spectra of h-ITO

图6 ITO 粉体的 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectra of the prepared ITO nanpowders

3 结 论

(1) 采用共沉淀法,当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与铟的物质的量之比为1:3.45和1:1.73时制备出结晶性良好的纯六方相ITO纳米粉体;在不添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 以及 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与铟的物质的量之比为1:1.15和1:0.86时得到的是c-ITO。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的添加量,对晶型转变起重要作用。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量增加时,ITO纳米粉体的形貌也发生了转变。当加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后粉体形貌由类似菱面体和类球形的混合体转变为类球形。h-ITO随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量的增加,粉体颗粒平均晶粒尺寸由18 nm变为23 nm,有所增加,c-ITO随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量的增加,粉体平均晶粒尺寸由19 nm变为16 nm,呈减小趋势。

(3) c-ITO粉体的电阻率低于h-ITO,当不添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时得到的粉体电性能最好。在h-ITO粉体中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与铟的物质的量之比为1:3.45时,得到的粉体电性能较好。h-ITO与c-ITO相比结构中含

有更多的氧空位,h-ITO的光致发光强度高于c-ITO。

(4) 本文可为制备不同晶型(性能)的纳米ITO粉体提供参考。

参考文献:

- [1] Ayeshamariam A, Kashif M, Bououdina M, et al. *Ceram. Int.*, **2014**,**40**(1):1321-1328
- [2] Ahn M H, Cho E S, Kwon S J. *Vacuum*, **2014**,**101**:221-227
- [3] Solieman A, Zayed M K, Alamri S N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**,**134**(1):127-132
- [4] Song P, Han D, Zhang H H, et al. *Sens. Actuators B*, **2014**, **196**:434-439
- [5] Chen L Y, Wang Z X, Zhang Z D. *New J. Chem.*, **2009**,**33** (5):1109-1115
- [6] Solieman A, Zayed M K, Alamri S N, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2012**,**134**(1):127-132
- [7] Feng X, Yang W W, Tang Q L, et al. *Powder Technol.*, **2012**,

- 221**:164-167
- [8] Gao L P, Ren F M, Cheng Z X, et al. *CrystEngComm*, **2015**, **17**:3268-3276
- [9] Tao B L, Zhang Y, Han D Z, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**:5455-5461
- [10] Liu G D, Chen D R, Jiao X L. *CrystEngComm*, **2009**, **11**: 1828-1830
- [11] Kim B C, Kim S M, Lee J H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2002**, **85**(8):2083-2088
- [12] LIU Lang-Ming(刘朗明), GONG Mingming(龚鸣明), WEI Wen-Wu(魏文武). *Nonferrous Metallurgy*(有色冶炼), **1999**, **28**(6):32-36
- [13] Gurlo A, Barsan N, Weimar U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126** (13):4078-4079
- [14] ZHONG Wei-Zhuo(仲维卓), WANG Bu-Guo(王布国), SHI Er-Wei(施尔畏), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **1997**, **12**(1):11-16
- [15] Guptake R K, Ghosh K, Patel R, et al. *J. Cryst. Growth*, **2008**, **310**(19):4336-4339
- [16] Zhang D H, Ma H L. *Appl Phys. A*, **1996**, **62**(5):487-492
- [17] Yang H X, Liu L, Liang H. *CrystEngComm*, **2011**, **13**:5011-5016
- [18] Wu X C, Hong J M, Han Z J, et al. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **373**(1/2):28-32
- [19] Chang H C, Seung Y H, Yu W S, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**, **3**:854-860