

氧化锑锡纳米材料及其薄膜的制备和光电性能的研究进展

康 浩, 杨明庆, 牛春晖, 刘力双, 王京飞, 吕 勇

(北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 北京 100192)

摘 要: 氧化锑锡因其固有的高可见光透过率、良好的红外屏蔽性能和导电性, 可应用于节能建筑、光电器件以及军事隐身等领域, 得到了广泛的研究。主要概述了氧化锑锡纳米材料及其薄膜制备技术的研究现状, 介绍了沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法/溶剂热法等纳米材料制备技术, 以及喷雾热解法、脉冲激光沉积法、磁控溅射法和涂覆法等薄膜制备技术, 分析了锑掺杂浓度、干燥方式、煅烧温度、氧气流量、薄膜厚度等工艺参数对氧化锑锡纳米材料及其薄膜的结构特征、光电性能的影响。介绍了氧化锑锡薄膜在光电、建筑、军事等领域的应用现状, 总结了各种制备技术的优缺点, 并就该领域存在的问题及未来的研究和应用方向进行了讨论和展望。

关键词: 氧化锑锡; 纳米材料; 薄膜; 透过率; 电阻率

中图分类号: TB383; O484.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)03-0197-09

引用格式: 康浩, 杨明庆, 牛春晖, 等. 氧化锑锡纳米材料及其薄膜的制备和光电性能的研究进展[J]. 中国材料进展, 2022, 41(3): 197-205.

KANG H, YANG M Q, NIU C H, *et al.* Progress in the Preparation and Photoelectrical Properties of Antimony Tin Oxide Nanomaterials and Their Thin Films[J]. Materials China, 2022, 41(3): 197-205.

Progress in the Preparation and Photoelectrical Properties of Antimony Tin Oxide Nanomaterials and Their Thin Films

KANG Hao, YANG Mingqing, NIU Chunhui, LIU Lishuang, WANG Jingfei, LV Yong
(School of Instrumentation Science and Opto-Electronics Engineering, Beijing Information Science and Technology University, Beijing 100192, China)

Abstract: Antimony tin oxide (ATO) has been extensively studied in energy-saving buildings, photoelectric devices and military stealth technology due to its inherent high visible light transmittance, good infrared shielding performance and electrical conductivity. In this review, progresses in synthesis of ATO nanomaterials and their thin films in recent years are presented. The fabrication methods of ATO nanomaterials such as precipitation method, sol-gel method, hydrothermal method or solvent thermal method, as well as their films such as spray pyrolysis method, pulsed laser deposition method, magnetron sputtering method and coating method are reviewed in detail. The factors of antimony doping concentration, drying method, temperature, oxygen flow, thickness of film on the nanostructures and photoelectric properties of ATO and ATO films are discussed. The application of ATO films in the fields of optoelectronics, architecture and military are also introduced. Finally, the advantages and disadvantages of various fabrication methods are summarized, and current challenges faced in practical application and the trend of future development are presented and discussed.

Key words: antimony tin oxide; nanomaterial; film; transmittance; resistivity

收稿日期: 2020-08-12 修回日期: 2020-09-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21607158); “十三五”装备预研共用技术和领域基金项目(41414050205); 国防军工重点计量科研项目(JSJL2019208B001)

第一作者: 康 浩, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 杨明庆, 男, 1982 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: yangmingqing@bistu.edu.cn

吕 勇, 男, 1971 年生, 教授, 硕士生导师,

Email: lvyong@bistu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202008011

1 前 言

透明导电氧化物(transparent conductive oxide, TCO)是一种综合性能优异的功能材料。一般而言, 材料的透明特性和导电性互不兼容, 自然界中透明的物质(玻璃)往往不导电, 导电的物质(金属)往往不透明。实现透明性和导电性共存的主要措施是选择宽禁带半导体或绝缘

体, 以确保可见光区的高透明性, 再通过元素掺杂引入载流子实现导电性。参照该方法可以制得兼具高可见光区透明性和良好导电性的一类非常重要的材料体系, 即 TCO。利用 TCO 材料制备的薄膜具有较高的载流子浓度, 导电性能好, 且该薄膜具有光选择性, 能够反射红外光、吸收紫外光, 同时保持可见光高透过。TCO 亦具有化学稳定性和热稳定性, 且耐腐蚀、硬度高、易加工, 除了应用在节能建筑领域外, 还可广泛应用于液晶显示器、汽车挡风玻璃、太阳能电池、光电器件以及军事航空等诸多领域。目前主要研究的 TCO 材料是掺杂型氧化物, 可分为氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)、氧化锑锡(antimony tin oxide, ATO)、掺硼氧化锌(BZO)、掺镓氧化锌(GZO)、掺铝氧化锌(ZAO)等。在这些 TCO 材料中, 针对 ITO 和 ATO 的研究最多, 其应用也较为广泛。ITO 是节能及电子制造业的重要材料之一, 但是金属铟(In)在地壳中的含量较少, 又很分散, 属于稀散金属, 是稀缺资源, 因此其成本高, 限制了 ITO 的应用和发展^[1, 2]。而 ATO 由于其低成本、高可见光透过性、低电阻率、良好的机械性能以及耐候性^[3], 与 ITO 相比具有更为优异的红外光屏蔽性能, 是目前最有发展前景的节能材料之一。

ATO 是一种高密度的自由电子型材料, 该材料具有较高浓度的自由载流子, 该载流子会被激发产生等离子体振动, 入射光频率和等离子体振动频率的大小决定了光在紫外区、可见光区和近红外区的透过率。通过向二氧化锡(SnO_2)中掺入锑(Sb)元素来改变载流子浓度, 使光谱反射并向高频方向移动, 从而使掺杂后的 SnO_2 对紫外线具有强的吸收性能。ATO 材料固有的光学透明度、近红外吸收性能、导电导热性和表面易吸附氧气等特性, 使其可以应用在诸多领域, 如太阳能电池、屏幕显示器、传感器、过滤器等电子器件以及电致变色材料、抗静电塑料、化纤、高分子膜等^[4]。另外, ATO 具有光谱选择性, 在可见光区高透过, 而在近红外光区具有良好的屏蔽性能, 因此可以被应用到节能建筑以及红外隐身和汽车挡风玻璃等领域^[5]。为了进一步提高 ATO 材料的近红外吸收性能, 在一些研究中, 将其与石墨烯或铈钨青铜结合制备新型隔热材料^[6, 7], 在保持良好可见光透过率的同时, 有效地提高了隔热性能。通常将 ATO 与水性聚氨酯(WPU)、聚氯乙烯等聚合物复合制备薄膜, 提高薄膜中 ATO 的分散性, 同时改善薄膜的耐久耐候性。将 ATO 与聚氨酯复合得到的复合纤维, 具有良好的红外和热辐射屏蔽性能, 可用于制备穿戴式的红外隐身装备^[8]。ATO 材料的制备方法包括沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法/溶剂热法等, 制备的 ATO 材料的性能受制备条件影

响, 如 Sb 的掺杂率、温度及退火处理等。本文概述了 ATO 材料及其薄膜的制备方法、光电性能及其影响因素和机理, 以及 ATO 材料在节能建筑、电子器件和红外隐身等领域的应用, 最后, 就目前 ATO 材料研究存在的问题及未来的研究和应用方向进行了总结和展望。

2 ATO 纳米材料的制备方法及光电性能

2.1 沉淀法

沉淀法是在溶液状态下将盐类化合物混合, 然后在混合溶液中加入沉淀剂, 例如氨水或者氢氧化钠等碱性液体, 在液体中生成沉淀, 得到样品的前驱体。将前驱体经过洗涤、干燥、煅烧后得到最终产品。沉淀法具有制备周期短、成本低、易控制等优点^[9]。Liu 等^[10]以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 为原料, 采用沉淀法制备了不同 Sb 掺杂浓度(摩尔分数, 下同)的 ATO 纳米颗粒, 通过调控 Sb 掺杂浓度研究 ATO 纳米颗粒的结构、形貌及光电性能的变化。结果发现, 随着 Sb 掺杂浓度的增加, ATO 纳米颗粒的尺寸逐渐减小, 而电阻率则是先减小后增大。当 Sb 掺杂浓度从 0 增加到 10% 时, ATO 中的载流子逐渐增加, 使得 ATO 的电阻率降低; 但当掺杂浓度从 10% 增加到 20% 时, 晶界也增加, 使得自由电子更加分散, 载流子迁移率降低, 从而导致 ATO 的电阻率增加。沉淀法制备纳米粒子的过程中易发生粒子团聚现象, Liu 等^[9]对比研究了传统直接干燥和改进后的包装干燥两种干燥方法, 其中传统直接干燥法制备的 ATO 纳米粒子沉淀中的水分子残留较多, 纳米粒子相互接触时, 由于水分子的表面张力较大, 煅烧后容易形成团聚; 改进后的干燥方法则采用滤纸将沉淀物包装后再进行烘干, 从而有效去除水分子, 改进后的包装干燥法比传统直接干燥法制备得到的 ATO 纳米颗粒分散性好, 团聚现象减少, 而且体积密度低、表面积大、电阻率低, 可应用于导电过滤器和导电分散体等领域。ATO 粉体的制备原料大多是 SnCl_2 和 SnCl_3 , 但是原材料具有一定的缺陷, 原料中所含的氯离子具有较强的吸附性和亲核性, 后期实验中需反复多次洗涤, 残留的氯离子会导致粒子间严重的团聚现象, 需要较高的煅烧温度去除, 且氯离子具有一定的腐蚀性, 对实验设备的要求更高。为解决此问题, 可在反应体系中加入柠檬酸^[11], 既可以促进 Sn 的溶解, 还可以起到络合剂的作用。除了避免氯离子掺入或者通过干燥的方式消除粒子团聚外, Shen 等^[12]提出一种新型的制备方法, 即双滴定共沉淀法。实验中结晶和生长发生在乙醇和去离子水的混合溶液中, 而不是在含 Sn^{4+} 和 Sb^{3+} 的溶液中, 这样可以有效抑制颗粒的聚集, 缓解水解反应, 降低颗粒间的碰撞几率。当乙醇浓度为 100% 时, 粒子轻微聚集, 表明高

浓度乙醇有利于制备低聚集的ATO纳米颗粒。将制备的ATO纳米颗粒制备成涂层涂覆到玻璃上,当ATO含量为20%(质量分数)时,可见光平均透过率为80.15%,近红外光平均透过率为23.31%。

对于红外隐身材料,传统的报道中大多利用金属材料具有低红外发射率的特点,如Al粉等,但Al粉的高光泽度严重影响其在可见光区域的隐身性能。ATO由于其在可见光区的高透明度、良好的激光吸收性能及优异的耐候性和稳定性,在隐身材料中备受关注。Qin等^[13]采用沉淀法制备Al/ATO复合材料,研究了在复合材料中Al的含量及Sn和Sb物质的量的比对材料形貌、可见光反射及红外辐射性能的影响。随着Al粉含量的增加,材料表面的颗粒数量逐渐减少,提高Sn和Sb物质的量的比会增强材料在可见光波段的吸收。当Al的含量为20%、Sn和Sb物质的量的比为10:1时,该复合材料具有最佳的红外隐身性能。

2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是利用金属无机化合物作为反应物,在溶液中进行搅拌、溶解和聚合,生成含有金属氧化物或氢氧化物的溶胶液,然后加入水溶性高分子化合物,使其进一步反应形成凝胶,对凝胶进行煅烧等热处理使其变成纳米粉体。该方法成本低,易于操作,且制备的样品应用范围更广。Li等^[14]将 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 溶解在乙醇和氨水的混合溶液中,在前驱反应物中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)形成溶胶,750℃煅烧后生成蓝色的ATO纳米颗粒。当Sb掺杂量为5%~10%时,纳米颗粒具有良好的分散性,粒径为3~11nm(图1a和1b)。当Sb掺杂浓度高于10%时(图1c~1e),颗粒出现分布不均匀、团聚、产生杂质等现象,同时缺陷增加,电子迁移率降低,电阻率也随之上升。随着Sb掺杂浓度的增加,电阻率逐渐下降,最佳的Sb掺杂浓度为10%,此时电阻率最小,为 $1.23 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

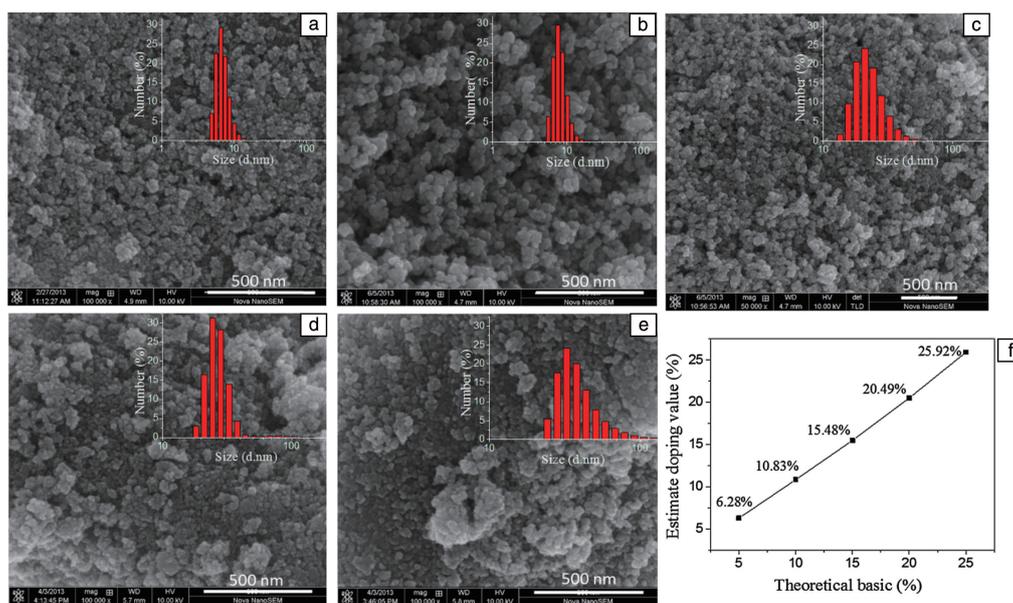


图1 不同Sb掺杂浓度下制备的ATO材料的SEM照片:(a)5%,(b)10%,(c)15%,(d)20%,(e)25%;(f)ATO材料的能谱数据图^[14]

Fig. 1 SEM images of the ATO nanoparticles synthesized at different Sb contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, (d) 20%, (e) 25%; (f) energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) of the ATO nanoparticle^[14]

溶胶-凝胶法中多以乙醇作为反应溶剂,沈淑康等^[15]考虑到成本及环保等因素,以水作为反应溶剂、一水柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)作为胶凝剂,采用水基溶胶-凝胶法制备ATO。得到的ATO粉体的形貌随Sn和Sb物质的量的比的变化而变化,粉体的粒度受溶胶粒度的影响。在最佳的制备工艺条件下,即溶胶浓度为0.1 mol/L、水浴温度为50~60℃、pH值为7、 $n_{\text{sn}}/n_{\text{sb}}=9$ 时,ATO颗粒大小均匀,平均粒径为52 nm,但存在一定的团聚现

象,分析认为产生团聚可能与柠檬酸的含量有关。

2.3 水热法/溶剂热法

水热法/溶剂热法是在密闭的容器中,以水或其他溶剂为介质,对反应物进行加热,利用高温高压的反应条件将反应原料溶解,发生化学反应,将反应得到的产物进行过滤、洗涤、干燥等,最后得到所需的纳米粉体。采用水热法或溶剂热法制备的样品纯度高、粒径小,分散性好,团聚少^[16]。Anh等^[17]在不同Sb掺杂浓度及高温

退火的条件下制备 ATO 纳米颗粒, 其中 Sb 的掺杂浓度分别为 3%、10% 和 15%, 退火温度范围为 500~1000 °C。如图 2a~2c 所示, 当 Sb 的掺杂浓度为 10% 时, 随着温度的升高, ATO 结晶度明显提高, 在 500 °C 下制备得到的 ATO 粒径在 3 nm 以下, 当温度从 800 提高到 1000 °C 时, ATO 粒径从 7 增加到 15 nm。由图 2d 可知, 当 Sb 掺杂浓度增加到 10% 时, 材料在 817 nm 波长处的透过率急剧下降; 当掺杂浓度提高到 15% 时, 材料在远红外波段发生红移。研究表明, 10% 的 Sb 掺杂浓度可优化 ATO 的载流子浓度, 随着载流子浓度的增加, 等离子体波长向更短的波长移动, 红外反射从较短的波长开始, 因此可以有效阻止光在红外波段的透过。

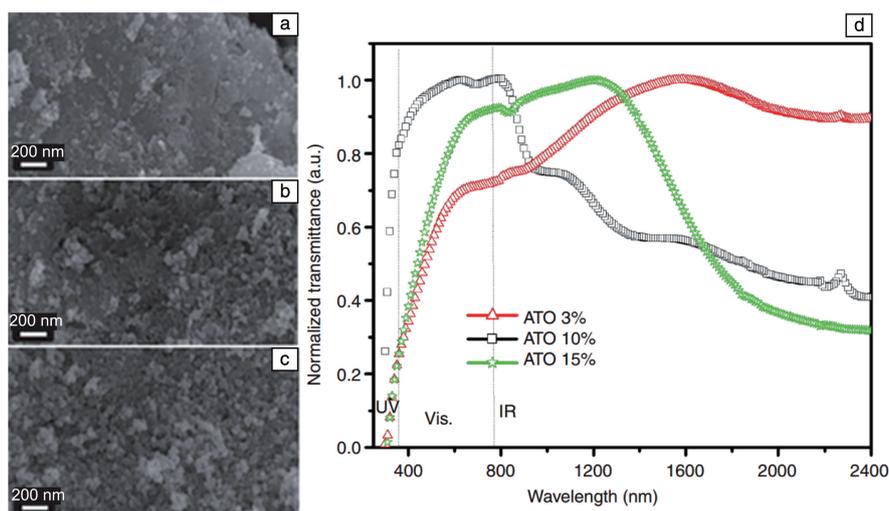


图 2 不同煅烧温度下合成的 ATO 颗粒的 SEM 照片: (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C; (d) 不同 Sb 掺杂浓度下合成的 ATO 的透射光谱^[17]

Fig. 2 SEM images of the ATO nanoparticles synthesized at different calcination temperatures: (a) 500 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C; (d) transmission spectra of ATO at different Sb doping concentration^[17]

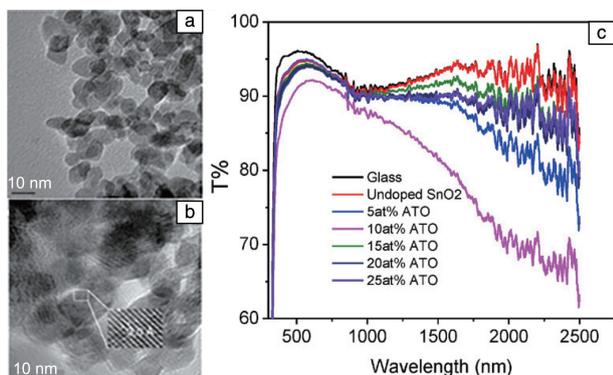


图 3 Sb 掺杂量为 10% 时, ATO 纳米颗粒的 TEM 照片 (a) 和 HR-TEM 照片 (b); ATO 透过率随 Sb 掺杂浓度的变化 (c)^[18]

Fig. 3 TEM (a) and HRTEM (b) images of ATO nanoparticles with 10at% Sb doping; transmittance of ATO varies with doping concentrations (c)^[18]

Huang 等^[18]以 SnCl_4 和 SbCl_3 为原料, 采用溶剂热法制备了 ATO 纳米颗粒, 并通过调控 Sb 的掺杂浓度优化纳米颗粒的形貌及性能。当掺杂量为 10% 时, ATO 纳米颗粒分散良好, 如图 3a 和 3b 所示, 纳米颗粒的平均粒径为 10 nm, 晶体的晶面间距为 3 nm, 比传统球磨法制备的样品粒径更小。ATO 材料的红外屏蔽性能也随 Sb 掺杂浓度的变化而改变, Sb 掺杂浓度增加, 载流子浓度增加, 对近红外光的反射强度也增加, 最佳的 Sb 掺杂浓度为 10% (图 3c)。为避免氯离子去除困难和纳米粉体团聚等问题, 张文豪等^[19]采用醋酸盐沉淀法制备了 ATO 湿凝胶, 并将其作为前驱体后经水热法制备了 ATO 水凝胶。随着水热温度和煅烧温度的提高, 纳米颗粒的尺寸增大,

颗粒结晶更完整, 材料的导电性能也有所提高。经 260 °C 水热反应和 600 °C 煅烧后, 材料的电阻率为 $0.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。经涂覆得到的水凝胶涂层的可见光透过率达 85%, 红外吸光率为 53%, 显示出优异的透明隔热性能。

3 ATO 薄膜的制备方法及其性能

3.1 喷雾热解法

喷雾热解法是利用超声波雾化作用把特定成分和浓度的前驱体溶液雾化为粒径为微米量级的小液滴, 在一定流速的载气输运下, 前驱体气溶胶到达已加热的衬底表面附近, 胶体粒子发生热分解后, 固态生成物沉积到衬底材料表面形成薄膜。喷雾热解法的特点是成本低, 制备的薄膜质量高, 无需真空环境, 制备工艺简单, 易控制^[20]。

Sb 掺杂浓度对 ATO 薄膜的光学性能和电性能影响较

大, 较低的掺杂浓度下, 薄膜的电性能优异, 在 Yusnidar 等的研究^[21]中, Sb 掺杂浓度为 2% (质量分数) 时, 薄膜的电阻率最低为 $6.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 但是牺牲了薄膜的近红外屏蔽性能。与其作为对比, Zhao 等^[22]提高了 Sb 的掺杂浓度, 当掺杂浓度为 11% 时, 薄膜的表面致密均匀, 没有气孔 (图 4a 和 4b)。此时薄膜的电阻率提高, 为 $1.59 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 红外屏蔽性能得到提升 (图 4c)。Ramarajan 等^[23]将制备的 200 mL ATO 前驱液以 46 kg/cm^2 的压力喷洒在 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的玻璃衬底上, 衬底温度保持在 $400 \text{ }^\circ\text{C}$, 每间隔 30 s 喷洒一次, 共喷洒 520 次, 最后在玻璃衬底上沉积成薄膜。对薄膜进行原子力显微镜

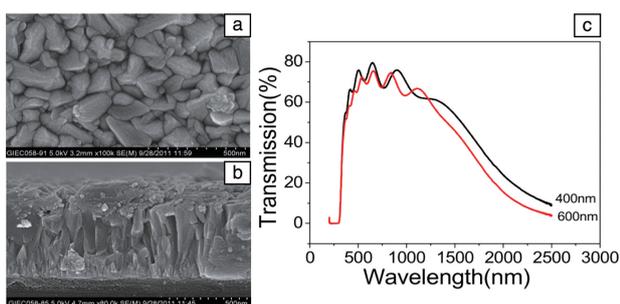


图 4 ATO 薄膜表面 (a) 和横截面 (b) 的 SEM 照片, 不同厚度的 ATO 薄膜的透射光谱 (c)^[22]

Fig. 4 SEM images of the surface (a) and cross-section (b) of ATO films, transmission spectra of ATO films with different thickness (c)^[22]

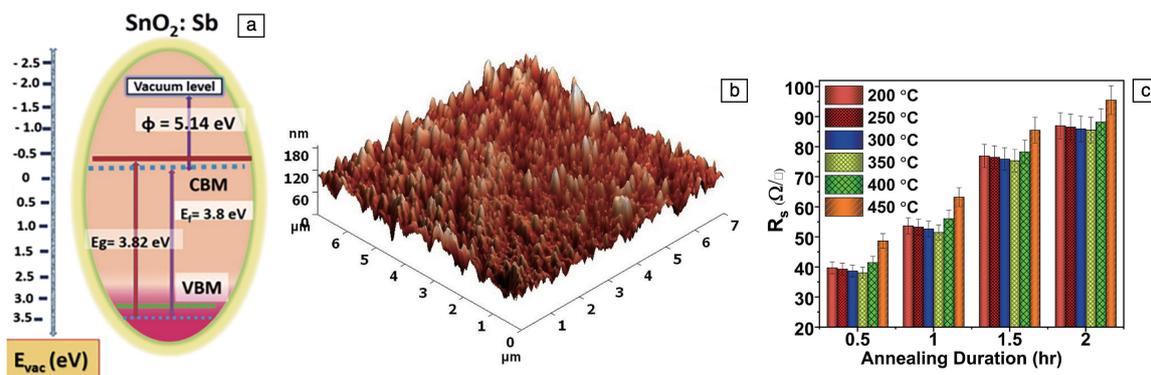


图 5 ATO 薄膜的能级示意图 (a), 原子力显微镜照片 (b) 和 R_s 值随退火温度和时间的变化 (c)^[23]

Fig. 5 Schematic illustration of energy level of ATO film (a), AFM image of ATO film (b), variation of R_s of ATO film with annealing duration and annealing temperature (c)^[23]

3.2 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积法是指在真空条件下, 将高能脉冲激光束经过聚焦, 然后轰击靶材表面, 在靶材表面形成一个高温区, 高温迫使靶材表面的原子和分子逸出, 然后沉积到基底上形成薄膜。为防止高能脉冲激光持续轰击靶材的一个区域, 在轰击过程中, 靶材绕其轴心以一定的速率旋转。脉冲激光沉积法可以精确控制元素配比,

(AFM) 表征分析, 如图 5b 所示, 薄膜表面存在针状颗粒, 厚度为 265 nm, 平均透光率为 77.5%。对薄膜电阻进行热稳定分析 (图 5c), 发现电阻值受退火温度和时间的影响较大, 当退火温度为 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 、时间为 30 min 时, 薄膜的方块电阻最低为 $6.715 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ 。Sb 的掺杂提高了材料的导电性, 如图 5a 所示, ATO 薄膜的表面功函数值为 5.14 eV, 这表明该薄膜可以作为 TCO 电极。研究表明, 大面积喷涂沉积的 ATO 薄膜具有较好的光电性能和热稳定性。

目前, 对 ATO 薄膜在太阳能电池中应用的研究较多, 而将其作为一种电热材料的研究较少。碳纳米管 (CNTs) 具有柔性、质轻、机械强度高、导电导热性好等优异性质, 是理想的电热材料, 将 ATO 和经过修饰的 CNTs 结合制备的复合薄膜具有更高的红外发射率。Wu 等^[24]将 50 mL CNTs/ATO 前驱液加入超声喷雾热镀膜机中, 喷涂到玻璃基底上形成 CNTs/ATO 复合膜 (喷嘴与基材的距离为 5 cm, 玻璃基底的温度保持在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$)。扫描电子显微镜和透射电子显微镜分析表明, CNTs/ATO 复合膜的微观组织均匀, 与基底结合紧密, 直径为 8~10 nm 的 ATO 纳米颗粒均匀包裹在 CNTs 外壁, 薄膜中未发现其他杂质粒子。通过调控 CNTs 的含量, 研究了薄膜的热响应性能, 最高加热温度可达 $362 \text{ }^\circ\text{C}$, 当 CNTs 含量为 0.4% (质量分数) 时, 薄膜的热效率最高, 伏安特性曲线呈欧姆特性。

制备的薄膜纯度高、无杂质^[25]。采用该方法制备的 ATO 薄膜受沉积温度、衬底温度、氧气分压、退火温度等条件的影响。Yu 等^[26]依次分析了氧气分压、衬底温度、薄膜厚度和 Sb 掺杂浓度对 ATO 薄膜的结构和光电性能的影响。研究发现, 薄膜的电阻率随 Sb 掺杂浓度的提高而减小, 但是过量的 Sb 掺杂使自由载流子浓度饱和, 在晶界形成 Sn-Sb 复合物, 反而增加了薄膜电阻率; 薄膜

的厚度对其结构和性能有显著的影响,随着薄膜厚度增加,霍尔迁移率和载流子浓度增加,薄膜电阻随之减小;当薄膜厚度和 Sb 掺杂含量一定时,由于 ATO 薄膜散射损失的减小,除氧气分压为 0.1 Pa 外,薄膜在 400~800 nm 波段的透射率随氧气分压的增大而略有提升;衬底温度的提高会导致 ATO 载流子浓度的增加,从而影响透过率,可见光区域的透过率随衬底温度的增加从 74% 增加到 85%。在最佳制备工艺(氧分压 2.5 Pa、衬底温度 700 °C、薄膜厚度 250 nm、Sb 掺杂浓度 20% (原子数分数))下,薄膜的电阻率最低为 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光平均透过率大于 84%。

Chen 等^[27, 28]利用脉冲激光沉积法制备出表面平滑且均匀的 ATO 薄膜,并着重研究了退火温度对薄膜光学和电性能的影响。提高退火温度可以改善薄膜的结晶度,提高薄膜的光学性能;另外,较高的退火温度可促进 Sb^{3+} 向 Sb^{5+} 转变,提高载流子浓度,降低电阻率。在 400~550 °C,随着退火温度的提高,薄膜的电阻率逐渐下降,最低为 $2.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$,可见光透过率从 85% 提高到 92%。Shen 等^[29]发现,掺 Sb 量对薄膜性能起着重要的

作用,其中有两个关键因素: Sb^{3+} 和 Sb^{5+} 含量比值和 ATO 结晶度。当掺杂浓度过低时,薄膜结晶度较差,掺杂浓度过高又会出现团聚和分布不均匀等现象。当 Sb 掺杂浓度超过 12% (原子数分数)时,会抑制 Sb^{3+} 向 Sb^{5+} 转变,降低载流子浓度,导致电阻率升高。

Li 等^[30]采用脉冲激光沉积法制备了 ATO,将其与还原法制得的石墨烯结合,制备了 ATO/石墨烯多层薄膜。ATO/石墨烯的薄膜电阻从 49.5 降至 40.6 Ω/sq ,降低了 15%,同时对薄膜的透光率不产生影响,平均透过率为 81.9%,具有一定的研究潜力和应用价值。ATO 薄膜结晶度是提高其光电性能的重要条件,而激光能量密度是影响 ATO 薄膜结晶度的重要因素。Chen 等^[31]在 550 °C 高温下制备了 ATO 薄膜,研究了激光能量密度对 ATO 薄膜结构及性能的影响。如图 6a~6c 所示,晶粒尺寸随激光能量密度的增大而减小,平均透过率随能量密度的增大而增大,最高为 82%。当激光能量密度小于 3.6 J/cm^2 时,薄膜的电阻率随能量密度的增大而急剧下降;当超过 3.6 J/cm^2 时,变化缓慢,电阻率最低为 $6.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (图 6d)。

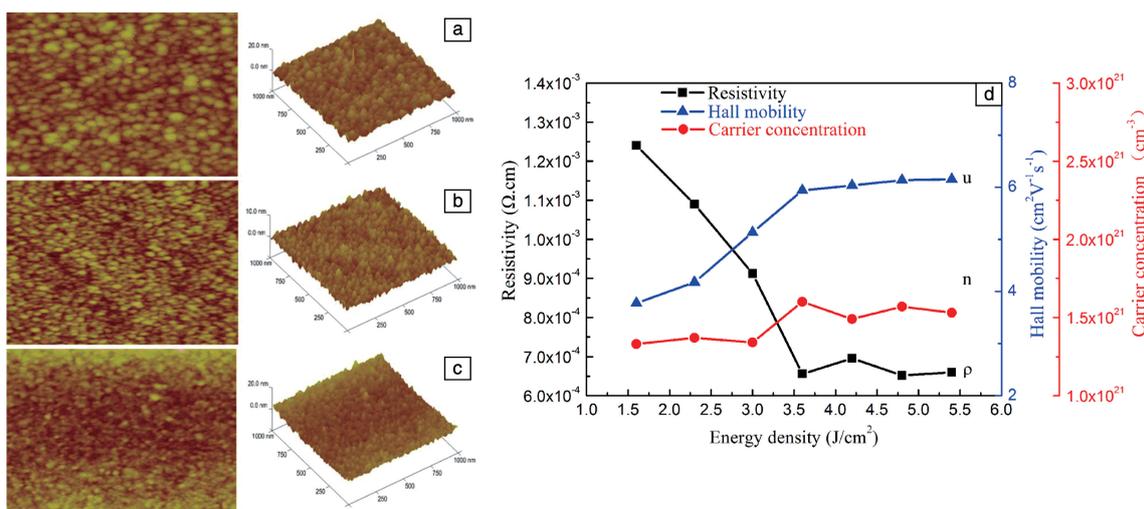


图 6 不同激光能量密度下制备的 ATO 薄膜的 AFM 照片: (a) 1.6 J/cm^2 , (b) 3.0 J/cm^2 , (c) 4.2 J/cm^2 ; (d) 激光能量密度和薄膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子浓度的关系图^[31]

Fig. 6 AFM images of the ATO thin films prepared at different laser energy densities: (a) 1.6 J/cm^2 , (b) 3.0 J/cm^2 , (c) 4.2 J/cm^2 ; (d) relationships between laser energy density and resistivity, Hall mobility and carrier concentration of the ATO thin films^[31]

3.3 磁控溅射法

磁控溅射法是在磁场和电场的的环境下,工作气体被电离后产生的离子在电场作用下加速轰击靶材表面,靶材中的原子和分子逸出靶材表面,最后沉积到基底上形成薄膜。利用磁控溅射法制备的薄膜具有密度高、纯度高、重复性好等特点,是工业领域制备 ATO 薄膜最好的技术之一。制备薄膜的性能主要受溅射功率、热处理温度、氧气流量及衬底温度等条件的影 响^[32], Cevher

等^[33, 34]利用射频磁控溅射技术在锂离子电池阳极上沉积 ATO 薄膜,并对其进行电化学性能研究。经多次循环后,ATO 阳极容量衰减加快。碳纳米管的加入可以减少体积膨胀,提高电极的电导率,研究人员将 ATO 薄膜沉积在多壁碳纳米管(MWCNT)上,表征分析发现 ATO 薄膜具有光滑紧密的表面,ATO 纳米颗粒连续均匀地覆盖在 MWCNT 表面,此时 ATO-MWCNT 纳米复合阳极性能优于 ATO 阳极。

氧气流量对 ATO 薄膜的性能影响显著, Yang 等^[35]在室温下, 以氧气流量为 0~15 sccm 在石英玻璃衬底上沉积 ATO 薄膜, 并在 450 °C 下退火 15 min。分析发现, 随着氧气流量的增加, 氩原子散射几率增加, 沉积率降低, 薄膜厚度减小, 说明充足的氧气有利于薄膜晶格结构的完整性(图 7a~7d)。当氧气流量从 0 增加到 5 sccm 时, 载流子浓度升高, 薄膜的电阻率下降; 当超过 5 sccm 时, 变化趋势相反, 如图 7e 所示, 过多的氧气使 Sb⁵⁺ 和 Sn³⁺ 含量比例降低, 氧空位减少, 导致导电性能减弱。最佳的氧气流量为 5 sccm, 此时制备的 ATO 薄膜性能优异, 电阻率最低为 $8.9 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 平均可见光光学透过率为 94.81%。在磁控溅射制备中, 溅射靶在制备高质量的 ATO 薄膜中起着重要作用, 要求溅射靶密度高和电阻率低。Wu 等^[36]选用密度为 98.1% 的自制靶和 80% 的商业用靶, 研究发现, 在相同的溅射条件下, 用高密度靶制备的 ATO 薄膜结构致密, 颗粒发育良好; 用低密度靶制备的 ATO 薄膜结构疏松, 颗粒细小(图 8a 和 8b)。采用自制靶沉积的薄膜由于其良好的结晶度减少了光的散射, 如图 8c 所示, 在可见光区的透过率(>90%) 远大于商业靶制备的薄膜的透过率。

3.4 涂覆法

涂覆法是在制备粉体的基础上, 将 ATO 粉体加入到分散剂中, 通过喷涂或者旋涂等方式涂覆到基底上制备成薄膜。目前的研究中, 薄膜成分可以是纯 ATO 材料,

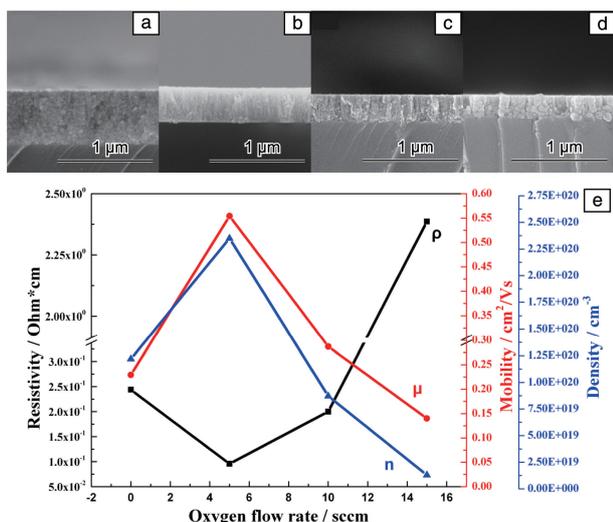


图 7 不同氧气流量下制备的 ATO 薄膜的 SEM 照片: (a) 0 sccm, (b) 5 sccm, (c) 10 sccm, (d) 15 sccm; (e) ATO 薄膜的电阻率、迁移率和载流子浓度随氧气流量的变化^[35]

Fig. 7 FESEM images of ATO films deposited at different oxygen flow rates: (a) 0 sccm, (b) 5 sccm, (c) 10 sccm, (d) 15 sccm; (e) variation of resistivity, mobility and carrier concentration of the ATO films with oxygen flow rate^[35]

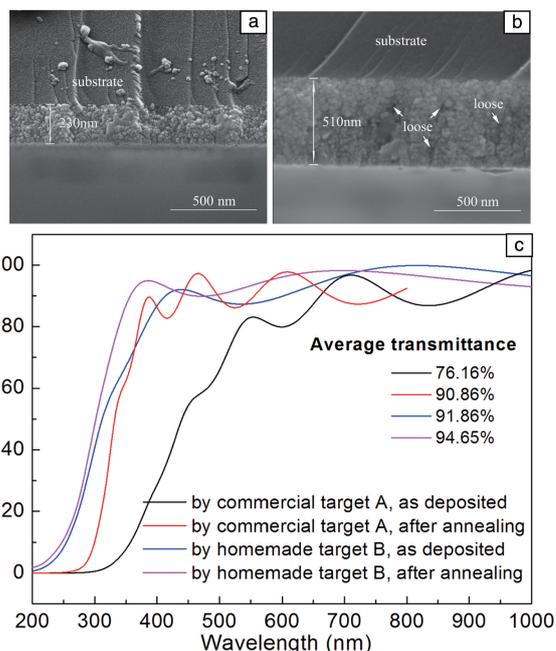


图 8 不同靶材沉积 ATO 薄膜的横截面 SEM 照片: (a) 自制靶材, (b) 商业靶材; (c) 不同靶材沉积的 ATO 薄膜的光学透射光谱^[36]

Fig. 8 Cross-sectional SEM images of ATO films deposited by different targets; (a) homemade target, (b) commercial target; (c) optical transmission spectra of ATO films deposited by different target materials^[36]

也可以将其与其他材料复合, 如水性聚氨酯、二氧化硅等, 以提高薄膜的光电性能及耐久耐候性。Wang 等^[37]将 ATO 纳米粒子与乙醇混合得到稳定的 ATO 分散体, 再与新型硅聚合物混合, 涂覆到聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 表面, 经过干燥和紫外光固化后生成近红外阻隔型有机/无机复合薄膜。经过硬度和磨损测试发现, 该薄膜具有较强的机械硬度, 随着复合薄膜中 ATO 含量的增加, 薄膜的近红外透射率明显降低, 复合薄膜中 ATO 的最佳含量为 7%。该薄膜在环保、光伏电池和太阳能控制涂层等方面具有应用前景。Li 等^[14]利用制备的 ATO 纳米颗粒制备了纯 ATO 薄膜, 该薄膜在可见光区域呈现出较高的透过率, 而在近红外区域透过率急速下降。为探究 ATO 材料的隔热性能, 将 ATO 与水性聚氨酯复合, 将薄膜涂覆在自制的隔热测试盒上进行测试。结果发现, 随着薄膜厚度的增加, 涂层玻璃与未涂层玻璃的内外温差差异越来越明显, 在 3.5 μm 厚度下, 盒内外温差接近 15 °C, 说明该复合薄膜有一定的隔热效果, 而且此厚度的薄膜具有极高的硬度和附着力, 在未来的商业应用中具有一定的潜力。

ATO 材料在农业领域也有诸多的应用。Sim 等^[38, 39]将 ATO 纳米颗粒与聚双酚 A 环氧氯醇 (PBAE) 复合, 涂覆在温室表面。与普通乙烯基薄膜相比, 涂覆有 PBAE/

ATO 薄膜的温室表面没有积雪,可以有效防止冬季雪花的沉积,对室内植物的采光不产生影响。复合薄膜在可见光区的透过率高于 70%,而在近红外区域的透过率随 ATO 含量的增加而降低。当 ATO 的含量为 3% (质量分数) 时,薄膜在可见光和近红外区域均表现出良好的性能,综合性能最佳。但是 PBAE 成本较高,而且不能生物降解,他们^[39]在此基础上,用可降解的聚己二酸-对苯二甲酸丁二酯(PBAT)代替 PBAE,与 ATO 复合制备得到 PBAT/ATO 薄膜,并将其涂覆在温室表面。当 ATO 的含量为 7% (质量分数) 时,普通乙烯基薄膜与 PBAT/ATO 薄膜相比,可见光区透过率相差 6%,近红外区差异高达 12% (图 9c),普通乙烯基薄膜的温室表面温度最高为 12.2 °C, PBAT/ATO 薄膜的温室表面温度高达 19.3 °C,温差为 7.1 °C (图 9a 和 9b)。

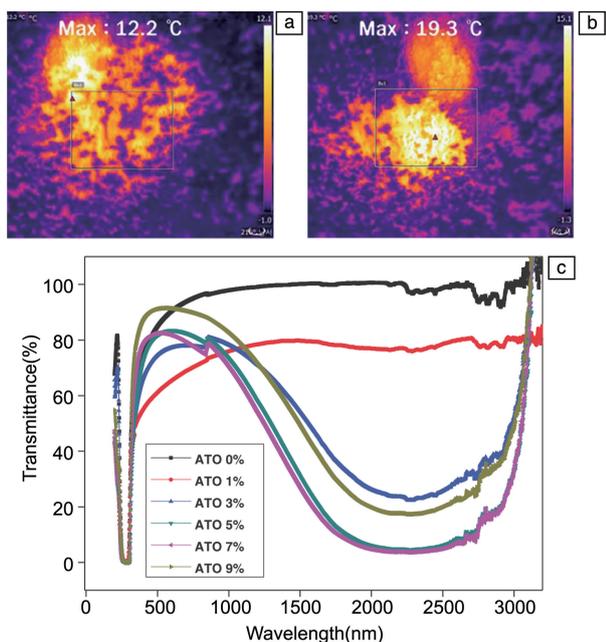


图 9 红外图像对比: (a) 普通乙烯基薄膜, (b) PBAT/ATO 薄膜; (c) 不同 ATO 含量的 PBAT/ATO 薄膜的透射光谱^[39]

Fig. 9 Contrast of infrared images: (a) normal vinyl film, (b) PBAT/ATO film; (c) optical transmission spectra of PBAT/ATO thin films with different ATO concentrations^[39]

4 结 语

尽管目前针对氧化锡(ATO)的研究非常广泛,但是其大规模应用仍然面临一定的挑战。在制备 ATO 纳米颗粒的方法中,沉淀法制备工艺简单,条件可控,制备周期短,成本低,在工业化生产方面有一定的潜力,但是制备过程中易产生沉淀不同步等现象,影响其最终的性能;溶胶-凝胶法主要以金属醇盐为制备原料,有些原料为有毒的有机物,对环境有害;水热法/溶剂热法具有

低温合成、粒度控制和分散性好的优点,但是此方法有时需要用到浓硫酸和双氧水等具有腐蚀性的试剂,具有一定的危险性。无论是哪种方法,制备原料大多含有氯离子,具有较强的亲核性和吸附性,即使经过多次的洗涤也难以完全去除,而且洗涤过程缓慢,导致实验周期较长,在后续的煅烧工序中,由于较高的温度易发生团聚现象,从而影响材料的性能。虽然有研究表明,通过后续多种不同的干燥方式处理,可以在一定程度上消除团聚,但是过程和工艺较为繁杂。

在 ATO 薄膜的制备方法中,喷雾热解法是一种经济有效的薄膜制备方法,对制备气氛等实验条件要求不高,薄膜的成分易控,可以制备大面积、多晶薄膜,技术稳定,不需要后续处理;脉冲激光沉积法可以精确控制 ATO 薄膜的组成和掺杂比,沉积速率高,对靶材的兼容性好,但是与磁控溅射法相似,对靶材的利用率较低,设备成本高;磁控溅射法操作简单,制备得到的薄膜与基底附着力强,薄膜致密,质量较高,耐久耐候性较好,但是溅射效率不高,易造成靶材的浪费,且设备成本较高;相比而言,涂覆法制备方法简单,但是制备得到的薄膜晶粒堆积疏松,膜层多孔的缺陷难以得到改观。针对 ATO 纳米材料制备过程中易团聚的问题,在未来的研究中,一方面要在制备原料中避免氯离子的出现,另一方面如无法避开氯离子,要对后续的洗涤工序做更多研究,在除去氯离子的同时不产生杂质。除此之外,要着重研究煅烧环节温度与团聚之间的联系,尽量减少团聚对 ATO 材料性能的影响。针对薄膜的制备工艺,开发高效低成本的生产工艺是当前的趋势。对于脉冲激光沉积法和磁控溅射法可以用旋转靶代替固定靶,提高靶材的利用率。涂覆法制备简单,可以通过改进喷涂的工艺条件,使其兼具稳定性和耐久耐候性。喷雾热解法相比于其他方法,不仅成本低,而且适合于大面积制备,是一种经济有效的制备技术。针对薄膜的光电性能,可以通过优化沉积、干燥、退火等工艺参数,改善膜层的颗粒均匀性,使其光电性能达到最佳。

对 ATO 在保温隔热材料方面的研究应用较多,通常是将其与其他物质复合成膜,但是这样往往在发挥其优异性能的同时,会对环境造成一定的影响,比如有些物质具有污染性,使用后长时间无法降解。除了传统的建筑隔热外,ATO 薄膜在温室大棚领域的应用意义重大,与传统的薄膜相比,含有 ATO 材料的薄膜,可见光透过率高,可以使植物吸收到更多的太阳光。在光电器件领域,ATO 薄膜的应用可拓展到柔性发光器件、人工智能等领域。在军事隐身方面,可将 ATO 制成纤维衣物应用于单兵的穿着装备。因此,ATO 在未来社会发展的众多领域具有非常重

要的应用价值, 除保持自身优异性能外, 还要符合当前社会的绿色生态发展理念, 并应对此做出更深入的研究。

参考文献 References

- [1] 赵祯, 张健民, 吴姣, 等. 机械工程材料[J], 2013, 37(10): 5-10.
ZHAO Z, ZHANG J M, WU J, *et al.* Mechanical Engineering Materials[J], 2013, 37(10): 5-10.
- [2] 赵倩, 徐雪青, 徐刚, 等. 材料研究与应用[J], 2013, 7(1): 6-10.
ZHAO Q, XU X Q, XU G, *et al.* Materials Research and Application [J], 2013, 7(1): 6-10.
- [3] HADDAD N, AYADI Z B, DJESSAS K. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2018, 29(1): 721-729.
- [4] 付蕾, 彭莹, 张莹莹, 等. 化工新型材料[J], 2015, 43(2): 171-173.
FU L, PENG Y, ZHANG Y T, *et al.* New Chemical Material [J], 2015, 43(2): 171-173.
- [5] 陶静, 倪亚茹, 陆春华, 等. 南京工业大学学报[J], 2016, 38(4): 7-10.
TAO J, NI Y R, LU C H, *et al.* Journal of Nanjing University of Technology[J], 2016, 38(4): 7-10.
- [6] LI H, SONG L, LIU H, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 45(6): 7894-7905.
- [7] 李菁熠, 李小瑞, 朱科, 等. 精细化工[J], 2018, 35(7): 1248-1254.
LI J Y, LI X R, ZHU K, *et al.* Fine Chemical Industry[J], 2018, 35(7): 1248-1254.
- [8] JEONG S M, AHN J, CHOI Y K, *et al.* NPG Asia Materials[J], 2020, 12(1): 1-13.
- [9] LIU S, LIANG D, LIU J, *et al.* Surface Review and Letters [J], 2017, 24(8): 1-7.
- [10] LIU S, LIU J, WEN B, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2016, 27(7): 6932-6938.
- [11] ZHU X B, CHEN J, HUANG Z J. Applied Mechanics and Materials [J], 2014, 599-601: 118-123.
- [12] SHEN B X, WANG Y H, LU L, *et al.* Ceramics International [J], 2020, 46(11): 18518-18525.
- [13] QIN Y, ZHANG M, GUAN Y, *et al.* Ceramics International [J], 2019, 45(11): 14312-14315.
- [14] LI S, ZHU P, ZHAO T, *et al.* Journal of Sol-Gel Science and Technology [J], 2014, 70(3): 366-370.
- [15] 沈淑康, 杨芳儿, 郑晓华. 电子元件与材料[J], 2016, 35(4): 11-14.
SHEN S K, YANG F E, ZHENG X H. Electronic Components and Materials [J], 2016, 35(4): 11-14.
- [16] OLIVEIRA F M B D, VARELA J A, ORLANDI M O. Materials Research [J], 2018, 21(2): 1-7.
- [17] ANH T X, TUNG D T, NHAN D Q, *et al.* Green Processing and Synthesis [J], 2016, 5(6): 1-8.
- [18] HUANG H, NG M, WU Y, *et al.* Materials & Design [J], 2015, 88: 384-389.
- [19] 张文豪, 李彦良, 高彦杰, 等. 化学研究 [J], 2018, 29(1): 22-25.
ZHANG W H, LI Y L, GAO Y J, *et al.* Chemical Research [J], 2018, 29(1): 22-25.
- [20] 邓小红, 李凤, 曾国勋, 等. 半导体材料 [J], 2013, 38(8): 618-622.
DENG X H, LI F, ZENG G X, *et al.* Semiconductor Material [J], 2013(8): 618-622.
- [21] YUSNIDAR M N, FAUZIA V, HANDOKO D, *et al.* The Influence of Sb Doping on the Structural, Optical and Electrical Properties of Tin Oxide Thin Film [C]. Jakarta, INDONESIA: 2nd International Symposium on Frontier of Applied Physics, 2016: 817.
- [22] ZHAO Q, XU X Q, XU G. Advanced Materials Research [J], 2013, 684: 85-89.
- [23] RAMARAJAN R, KOVENDHAN M, THANGARAJU K, *et al.* Applied Surface Science [J], 2019, 487: 1385-1393.
- [24] WU Q, TONG W, CHEN Q, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2019, 789: 282-287.
- [25] LI N, CHEN F, SHEN Q, *et al.* Key Engineering Materials [J], 2012, 508(4): 211-214.
- [26] YU S, DING L, XUE C, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids [J], 2012, 358(23): 3137-3140.
- [27] CHEN F, LI N, SHEN Q, *et al.* Solar Energy Materials and Solar Cells [J], 2012, 105: 153-158.
- [28] CHEN F, LI N, SHEN Q, *et al.* Key Engineering Materials [J], 2012, 519: 236-239.
- [29] QIANG S, PING Y. Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition [J], 2016, 31(1): 21-26.
- [30] LI N, CHEN F, SHEN Q, *et al.* Journal of Physics Conference [J], 2013, 419: 012032.
- [31] CHEN F, WU J Y, SHEN Q, *et al.* Materials Science Forum [J], 2014, 783-786: 1973-1978.
- [32] DONG L, ZHU G S, XU H R, *et al.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics [J], 2019, 30(8): 8047-8054.
- [33] CEVHER O, TOCOGLU U, AKBULUT H. Acta Physica Polonica A [J], 2015, 127(4): 1065-1067.
- [34] CEVHER O, GULER M O, TOCOGLU U, *et al.* Acta Physica Polonica A [J], 2014, 125(2): 296-298.
- [35] YANG P, JIANG L R, WU J Y, *et al.* Key Engineering Materials [J], 2014, 616: 178-182.
- [36] WU J, WANG Z, CHEN F, *et al.* Applied Surface Science [J], 2019, 493: 665-672.
- [37] WANG L, HANG J. Materials Letters [J], 2012, 87: 35-38.
- [38] SIM J Y, KIM J, LEE W G, *et al.* Journal of Coatings Technology and Research [J], 2018, 15(4): 885-889.
- [39] SIM J Y, RAJ C J, YU K H. Bulletin of the Korean Chemical Society [J], 2019, 40(7): 674-679.

(编辑 吴锐)