

文章编号: 0253-9721(2012)11-0037-06

热处理温度对玻璃纤维表面氧化锡 薄膜光电性能的影响

肖琪¹, 王瑞^{1,2}, 徐磊¹, 康卫民¹, 吴凡¹, 李明超¹, 殷翔芝²

(1. 天津工业大学 纺织学部, 天津 300387; 2. 双山纺织集团股份有限公司, 江苏 盐城 224300)

摘要 为在玻璃纤维表面制备透明导电薄膜,使其具有导电性的同时保持良好的透光性,采用溶胶-凝胶法制备纳米 SnO₂ 溶胶,利用浸渍提拉法在玻璃纤维表面涂覆纳米 SnO₂ 溶胶,经过热处理后在纤维表面形成纳米 SnO₂ 薄膜。利用 X 射线衍射仪、场发射扫描电镜、原子力显微镜、四探针法和紫外可见分光光度计分别表征纤维表面薄膜的物相结构、表面形貌、纤维电阻率以及薄膜透光率。分析了热处理温度对薄膜结构、玻璃纤维导电性能以及薄膜透光率的影响。结果表明,采用溶胶-凝胶法制备的溶胶稳定性好,最佳热处理温度为 550 ℃,得到的薄膜晶粒平均大小为 17.18 nm,纤维电阻率为 $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$,同时纤维表面薄膜透光率在 88% 左右。

关键词 氧化锡; 溶胶-凝胶法; 热处理; 晶粒; 电阻率; 透光率

中图分类号: TS 102.54 文献标志码: A

Effect of annealing temperature on conductive and optical properties of SnO₂ thin film coated on glass fibers

XIAO Qi¹, WANG Rui^{1,2}, XU Lei¹, KANG Weimin¹, WU Fan¹, LI Mingchao¹, YIN Xiangzhi²

(1. School of Textiles, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China;

2. Double Hill Textile Limited Company, Yancheng, Jiangsu 224300, China)

Abstract For coating SnO₂ thin film on the surface of glass fibers to improve the conductivity of glass fibers with good transmittance, the nano SnO₂ sol was prepared by sol-gel method, and was coated on glass fibers by dipping method. The nano SnO₂ thin film was formed onto the surface of glass fibers. The effects of the annealing temperature on the structure of the thin film and conductive and optical properties of the glass fibers were investigated. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, four-probe method and ultraviolet visible spectrophotometry were utilized to characterize the structure and morphology of the thin film, the resistivity of glass fibers and the transmittance of the thin film, respectively. The results indicated that the sol was very stable, and the optimized annealing temperature was 550 ℃, the mean particle size of the SnO₂ thin film was 17.18 nm, the conductivity of glass fibers was $1 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$, and the transmittance of the thin film was about 88%.

Key words tin oxide; sol-gel; annealing; crystal grain; resistivity; transmittance

SnO₂ 具有高导电率、高透明度、化学性能稳定等独特的优点,是一种极具发展潜力的新型多功能导电材料^[1-4]。越来越多的研究发现其可应用到纤维以及纺织品的改性处理中^[5]。在纤维表面形成

纳米薄膜的方法有很多,其中溶胶-凝胶法^[6]因反应条件温和,工艺可控性好最为常用,而且所制备的纳米粒子分布均匀,纯度高,粒径尺寸小,易于成膜,具有良好的开发应用前景。溶胶-凝胶法的基本原

收稿日期: 2011-10-09 修回日期: 2012-04-12

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(51102178/E020302); 天津工业大学青年教师基金项目(20100058)

作者简介: 肖琪(1988—),女,硕士生。主要研究方向为功能纺织品。王瑞,通信作者,E-mail: wangrui@tjpu.edu.cn。

理是将金属醇盐或无机盐水解形成溶胶,然后将溶胶聚合凝胶化,再经凝胶干燥、烘焙除去有机成分,最后得到纳米无机材料。利用该方法将纳米 ZnO、纳米 TiO₂、SiO₂ 整理到纺织品上,实现一定的功能特性如抗菌^[7]、除臭等,在国内已有报道^[8],但是在纤维表面制备具有晶相结构的导电 SnO₂ 薄膜的研究报道很少。玻璃纤维具有耐高温、抗腐蚀、强度高、吸湿低及变形小等优异特性,经过优化设计,作为基底材料,有望承受导电 SnO₂ 薄膜成型过程中的热处理与化学处理。

本文以 SnCl₄·5H₂O 为原料,无水乙醇为有机溶剂,制备纳米 SnO₂ 溶胶,采用浸渍提拉法涂覆到玻璃纤维表面,并经过热处理得到透明导电的玻璃纤维,探讨了热处理温度对纳米氧化锡薄膜结构、玻璃纤维导电性能、薄膜透光率的影响。

1 实验部分

1.1 实验仪器

KQ-100KDE 型高功率数控超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司),JR-2 型集热式磁力加热搅拌器(天津市欧诺仪器仪表有限公司),ZK-1 S 型电热真空干燥箱(天津市中环实验电炉有限公司),SK-G05123K 型开启式真空/气氛管式炉(天津市中环实验电炉有限公司)。

1.2 实验原料

无碱玻璃纤维,天津市中天俊达玻璃纤维制品有限公司;无水乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂有限公司;结晶四氯化锡,分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂;丙酮,天津市化学试剂五厂。

1.3 测试方法

采用 Rigaku D/max-2500X 型射线粉末衍射仪对玻璃纤维表面薄膜提取物的物相进行表征。采用具有 EDX 的 JEOL JEM-6700F 型扫描电子显微镜和 CSPM5500 型原子力显微镜表征氧化锡薄膜的表面形貌。采用四探针法测试玻璃纤维的电阻率。采用 UV-2401PC 型紫外可见分光光度计测试氧化锡薄膜的透光率。

1.4 试样制备

1.4.1 玻璃纤维的清洁

在玻璃纤维表面镀膜前,需要对玻璃纤维进行清洗,防止玻璃纤维表面杂质成为纤维和薄膜之间的分离剂,降低二者之间的附着力,影响膜层的性

能。纤维清洁遵从如下步骤:先将玻璃纤维放入丙酮中进行超声波处理 3 次,每次 15 min;再放入无水乙醇中超声波处理 3 次,每次处理 10 min;最后放入去离子水中超声波处理 2 次,每次 10 min。将洁净的玻璃纤维放入干燥箱中直至干燥。

1.4.2 溶胶的配制

用量筒量取一定量的乙醇倒入烧杯,用电子天平称取一定量 SnCl₄·5H₂O,放入盛有乙醇的烧杯中配成 0.9 mol/L 的溶液,再将烧杯置于磁力搅拌器上,在 80 °C 下恒温加热搅拌 30 min,得到浅黄色澄清溶胶,在室温下陈化 24 h。

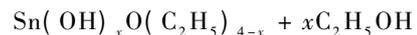
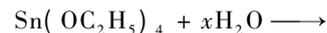
1.4.3 纤维表面薄膜的制备

用浸渍提拉法对玻璃纤维进行镀膜。将干燥的玻璃纤维浸渍在溶胶中,然后从溶胶中提拉出来。待其干燥后,将玻璃纤维放在 130 °C 的真空干燥箱中干燥 30 min,表面形成一层干凝胶。再将其放入真空管式炉中,将热处理温度分别设为 350、450、550、650 °C,热处理时间为 3 h。最后,在玻璃纤维上形成氧化锡薄膜。

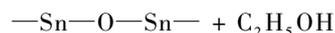
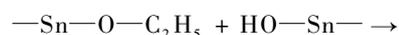
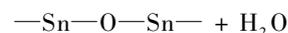
2 结果与讨论

2.1 反应原理

醇解反应为



缩聚反应为



从上述反应原理可以看出,进行溶胶-凝胶反应的杂质很少,因为在反应过程中产生的水、乙醇以及氯化氢会随着温度的升高而不断蒸发^[9]。何则强等^[10]研究发现用水作溶剂时溶液中残留的 Cl⁻ 降低了胶体的稳定性。Cl⁻ 的存在改变了胶体溶液的物理和化学特性以及悬浮液中胶体粒子之间的界面性质,从而导致聚集体的形成。使用乙醇作溶剂在醇解反应时,Sn⁴⁺ 被 -OC₂H₅ 所包围,由于位阻作用,Cl⁻ 无法靠近 Sn⁴⁺,并且反应产生的 H⁺ 吸附在胶体粒子的表面,使得胶体表面呈正电性,有利于阻止胶体粒子的聚集和保持溶胶体系的稳定性。因此,该溶胶凝胶法所制备的溶胶稳定性好。

2.2 薄膜的物相结构和表面形态

图 1 示出 SnO₂ 薄膜的 XRD 图像。实验条件: 溶液浓度为 0.9 mol/L, 热处理温度分别为 350、450、550、650 °C, 热处理时间为 3 h。可以看出, 薄膜在 350 °C 下并没有表现出明显的衍射峰, 说明 SnO₂ 未结晶。当温度在 450 °C 以上时, SnO₂ 开始结晶, (110)、(101)、(200)、(211) 等晶面的衍射峰趋于尖锐, 各晶面衍射峰强度逐渐增强, 且衍射峰半峰宽也相应变窄, 说明随着热处理温度的升高, 薄膜晶粒的结晶性不断增强, 与 JCPDS 标准图谱比较可知, 所获得的纳米薄膜晶体为四方晶系金红石结构。薄膜晶粒大小可以根据 Scherrer^[11] 公式计算得到。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

式中: D 为晶粒粒径, nm; K 为 X 射线衍射仪常数, $K=0.89$; λ 为入射光波长 (0.154 06 nm); β 为衍射峰半峰宽 (弧度制表示); θ 为布拉格衍射角。

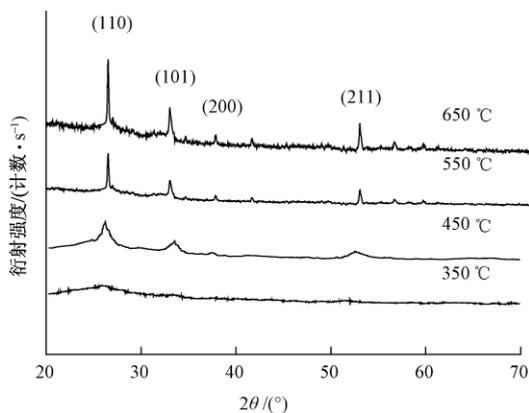
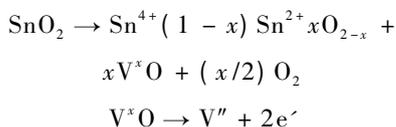


图 1 不同热处理温度下热处理 3 h 得到的薄膜 XRD 图像

Fig. 1 XRD patterns of thin films annealed at different temperatures for 3 h

在氧化锡晶体结构中, 处于晶格位置的原子围绕其平衡位置做持续振动。当进行热处理时, 某些原子的振动幅度便可能增大到足以离开它的平衡位置, 从而产生氧空位, 其化学反应方程式^[12]为



因此, 对纤维表面氧化锡薄膜进行热处理会产生氧空位, 形成不完整的晶体, 这种不完整性就是晶格缺陷, 它可以用晶格畸变率^[13]来表示不完整晶格数目占整体晶格数目的比率。

晶格畸变率^[13]可由式 (2) 计算得到。

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{(\beta^*)^2 \cos^2\theta - \frac{4\lambda^2}{\pi^2 D^2}}{32 \sin^2\theta}} \quad (2)$$

Scherrer 公式的适用前提是晶体中没有晶格缺陷存在, 衍射峰半峰宽的变化只由晶粒尺寸决定^[14], 即晶粒粒径小时, 衍射峰半峰宽比较宽, 当晶粒粒径逐渐增大时, 衍射峰半峰宽逐渐变窄。实际上, 当薄膜结晶度以及晶体内部不是完整的理想晶体时, 也会使得衍射峰半峰宽发生变化, 因此, 衍射峰半峰宽的变化并不仅仅是由晶粒尺寸决定的, 还有可能是因为纳米薄膜晶体中的晶格缺陷导致的。

采用 AFM 测试了热处理 3 h, 不同热处理温度下得到的纤维表面氧化锡薄膜, 如图 2 所示。表 1 示出 (110) 晶面的各个参数与热处理温度之间的关系。可以看出, 按照 XRD 图谱用 Scherrer 公式计算得到的薄膜晶粒大小与 AFM 照片 (如图 2 所示) 直接观察到的结果是有偏差的, 这进一步证明了上述结论, 衍射峰半峰宽不断变窄的现象不仅仅是由于晶粒不断长大引起, 晶格缺陷也起到了一定的作用。随着热处理温度的升高, 薄膜的晶格畸变率逐渐变小, 这是因为薄膜的纳米晶粒表面原子和内部原子排列不同, 内部原子的排列较规则, 而表面原子的排列不规则, 缺陷较多。粒径越小, 表面原子所占比例就越大, 缺陷就会越多, 导致晶格畸变率越大, 因此, 随着热处理温度的升高, 粒径逐渐变大, 晶格畸变率也随之减小, 故晶体结构也越完整。

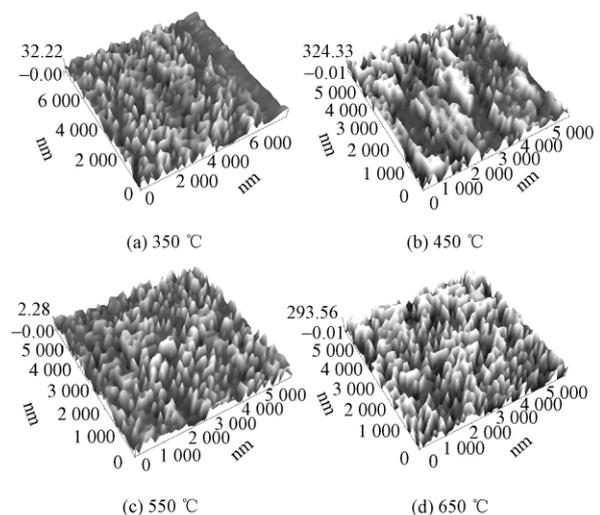


图 2 不同热处理温度下玻璃纤维表面氧化锡薄膜的 AFM 图像 (热处理 3 h)

Fig. 2 AFM images of SnO₂ films coated on glass fibers annealed at different temperatures for 3 h

表 1 (110) 晶面的各参数与热处理温度之间的关系

Tab.1 Relationship between various parameters of (110) plane and annealing temperature

| 热处理温度 / °C | β | β^* | $\theta / (^\circ)$ | D / nm | D^* / nm | $\varepsilon / 10^{-6}$ |
|------------|---------|-----------|---------------------|-----------------|-------------------|-------------------------|
| 350 | 0.035 6 | 0.034 0 | 13.22 | 3.96 | 18.28 | 292.8 |
| 450 | 0.016 1 | 0.014 6 | 13.22 | 8.75 | 21.22 | 46.6 |
| 550 | 0.008 2 | 0.006 7 | 13.22 | 17.18 | 24.18 | 6.2 |
| 650 | 0.006 1 | 0.004 6 | 13.22 | 23.09 | 32.33 | 1.3 |

注: β^* 为修正后的 (110) 晶面衍射峰半峰宽; ε 为 (110) 晶面的晶格畸变率; D 为根据 XRD 图谱用 Scherrer 公式计算得到的数值; D^* 为 AFM 观测值。

2.3 薄膜热处理温度与电阻率的关系

图 3 示出纤维电阻率与热处理温度的关系。可以看出,当热处理温度逐渐升高时,薄膜的电阻率先减小后增大。

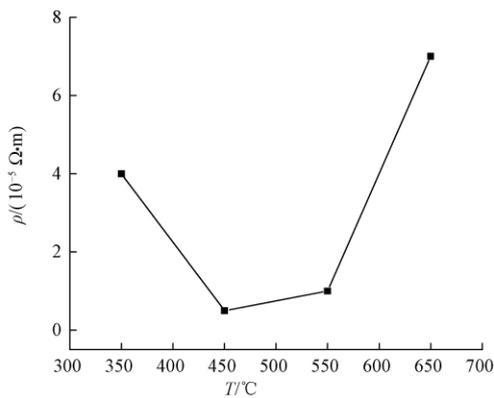


图 3 纤维电阻率与热处理温度的关系

Fig.3 Relationship between resistivity of thin film versus annealing temperature

纳米氧化锡薄膜的导电性主要由载流子浓度和迁移率 2 部分决定。低温处理下的氧化锡薄膜晶粒小,晶体中存在大量的缺陷和晶粒边界,它们阻碍了导电载流子的迁移,所以导致薄膜电阻率比较大。随着热处理温度的升高,晶粒不断长大,且薄膜的晶粒晶格畸变率减小,晶体结构逐渐趋于完整,晶格缺陷对载流子的迁移率影响降低,因而电阻率较小。当温度进一步升高时,电阻率反而增大,吴建青等^[15]认为可能是因为 SnO₂ 薄膜与玻璃纤维在高温下的反应有关,有可能在高温下玻璃纤维中含有的 Al³⁺ 逐步扩散进入了包覆在玻璃纤维表面的氧化锡晶格内。根据半导体物理学^[16]的理论:Al 对 SnO₂ 的掺杂称为受主掺杂,即当 Al 取代了 Sn 的位置时,Al 只有 3 个价电子,Sn 有 4 个价电子,因此 Al 不足以和周围的 O 配位,就会产生 1 个空穴,并且使得 Al 本身可以接受 1 个载流子,这不仅吸收了一部分载流子导致载流子浓度减少,而且增加了晶格缺陷数量,阻碍了载流子的迁移,从而导致电导率变小,

故电阻率增大。因此,电阻率随着热处理温度的升高呈现先减小后增大的趋势。

2.4 薄膜热处理温度与透光率的关系

图 4 示出薄膜的热处理温度与透光率的关系。可以看出,薄膜的透光率随着热处理温度的升高先增大后减小。

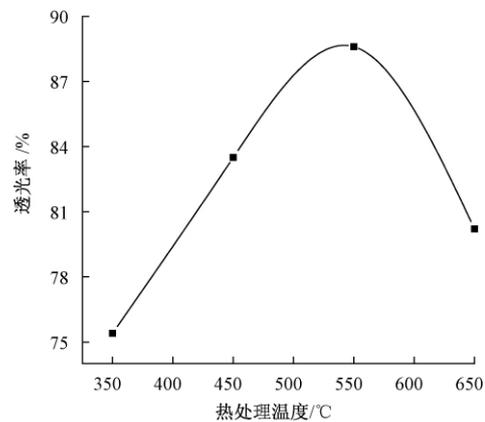


图 4 薄膜的热处理温度与透光率的关系

Fig.4 Transmittance versus annealing temperature of thin film

表 2 显示了薄膜各参数的 AFM(如图 2 所示)测定值与热处理温度之间的关系。可以看出,随着热处理温度的升高,薄膜晶粒粒径逐渐增大,薄膜晶化程度逐渐提高,薄膜厚度以及薄膜表面粗糙度呈现先减小后增大的趋势。

表 2 热处理温度与 AFM 测定的薄膜各参数之间的关系

Tab.2 Relationship between annealing temperature and parameters of SnO₂ thin film measured by AFM

| 热处理温度 / °C | 表面粗糙度 | 薄膜厚度 / nm | 平均粒径 / nm |
|------------|-------|-----------|-----------|
| 350 | 39.60 | 72.10 | 18.28 |
| 450 | 23.40 | 56.30 | 21.22 |
| 550 | 10.69 | 11.71 | 24.18 |
| 650 | 32.39 | 20.48 | 32.33 |

薄膜厚度越厚,薄膜中晶格缺陷也越多,会增加光的散射,导致薄膜透光率下降;薄膜表面粗糙度越

大,也会增加对光的散射,导致薄膜的透光率下降。因此,当薄膜变薄同时表面粗糙度降低时,薄膜透光率就逐渐提高。而当温度过高时,表面粗糙度反而越来越大,使得光的散射加强而导致透光率减小。

3 结 论

1) 用乙醇和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料经过醇解和缩聚反应制备的 SnO_2 溶胶前驱体粒度均匀、稳定性高,能够制备出厚度稳定的 SnO_2 薄膜涂层。

2) 结合物相分析技术,讨论了热处理温度对纤维电阻率、薄膜透光率的影响。结果表明:随着热处理温度的升高,晶粒粒径逐渐变大,晶格畸变率也随之减小,故晶体结构趋于完整。电阻率随着热处理温度的升高呈现先减小后增大的趋势,薄膜透光率先增大后减小。

3) 综合考虑晶体结构、纤维电阻率以及薄膜透光率,玻璃纤维表面氧化锡凝胶的最佳热处理温度选择 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 较合适,此时薄膜的 Scherrer 晶粒粒径大小为 17.18 nm ,晶格畸变率为 6.2×10^{-6} ,玻璃纤维电阻率为 $1 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{m}$,薄膜透光率为 88.6% 。

FZXB

参考文献:

- [1] DE Morais EA, SCALVI LVA, CAVALHEIRO AA, et al. Rare earth centers properties and electron trapping in SnO_2 thin films produced by sol-gel route [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 4840 - 4845.
- [2] GAIDUK PI, KOZJEVKO AN, PROKOPJEV SL, et al. Structural and sensing properties of nanocrystalline SnO_2 films deposited by spray pyrolysis from a SnCl_2 precursor [J]. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2008, 91: 667 - 670.
- [3] LIU Tongjun, JIN Zhengguo, YANG Jingxia, et al. Preparation and process chemistry of SnO_2 films derived from SnC_2O_4 by the aqueous sol-gel method [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91: 1939 - 1944.
- [4] PARAGUAY-Delgado F, MIKI-Yoshida M, ANTUNEZ W, et al. Morphology and microstructure of textured SnO_2 thin films obtained by spray pyrolysis and their effect on electrical and optical properties [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 4293 - 4294.
- [5] 路艳华,王漓江,刘治梅,等. 纳米材料在功能纺织品方面的应用及研究进展 [J]. 辽东学院学报:自然科学版, 2008(2): 61 - 65.
LU Yanhua, WANG Lijiang, LIU Zhimei, et al. Application and research advance of nanometer materials in functional textiles [J]. Journal of Liaodong University: Natural Science Edition, 2008(2): 61 - 65.
- [6] 汪青. 溶胶-凝胶技术在纺织品多功能整理中的应用 [D]. 上海: 东华大学, 2010.
WANG Qing. Sol-gel technology and its application to multifunctional finishing of textiles [D]. Shanghai: Donghua University, 2010.
- [7] 郑皓,徐少俊,杨晓霞,等. 抗菌防霉剂的研究进展及其在纺织品中的应用 [J]. 纺织学报, 2011, 32(11): 153 - 162.
ZHENG Hao, XU Shaojun, YANG Xiaoxia, et al. Progress of research on antimicrobial agents and their application to textiles [J]. Journal of Textile Research, 2011, 32(11): 153 - 162.
- [8] 关芳兰. 纳米氧化锌功能纺织品的制备及其稳定性 [J]. 纺织学报, 2009, 30(1): 64 - 67.
GUAN Fanglan. Preparation of functional textiles with nano ZnO /polysiloxane particles and their stability [J]. Journal of Textile Research, 2009, 30(1): 64 - 67.
- [9] 王娟,李晨,徐博. 溶胶-凝胶法的基本原理、发展及应用现状 [J]. 化学工业与工程, 2009(3): 273 - 277.
WANG Juan, LI Chen, XU Bo. Basic principle, advance and current application situation of sol-gel method [J]. Chemical Industry and Engineering, 2009(3): 273 - 277.
- [10] 何则强,熊利芝,麻明友,等. 纳米 SnO_2 的非水溶剂溶胶-凝胶法制备与表征 [J]. 无机化学学报, 2005(11): 94 - 99.
HE Zeqiang, XIONG Lizhi, MA Mingyou, et al. Synthesis and characterization of nanometer SnO_2 by non-hydrolytic sol-gel approach [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2005(11): 94 - 99.
- [11] PURUSHOTHAMAN KK, DHANASANKAR M, MURALIDHARAN G. Effect of fluorine content on the morphological, structural, optical and electrical properties of nanostructured SnO_2 films [J]. Surface Review and Letters, 2007, 14(6): 1149 - 1156.
- [12] 刘湘军,谭湘倩,浣石. 金属氧化物气敏传感器 [J]. 广州大学学报:自然科学版, 2007(5): 42 - 46.
LIU Xiangjun, TAN Xiangqian, HUAN Shi. Metal-oxide gas sensor [J]. Journal of Guangzhou University: Natural Science Edition, 2007(5): 42 - 46.
- [13] 刘建路,张其春,林金辉. 纳米粒子晶格畸变率的数量级研究 [J]. 材料导报, 2002(6): 71 - 73.
LIU Jianlu, ZHANG Qichun, LIN Jinhui. Simultaneous determination of mean particle size and crystal lattice distortion of nanometer particles [J]. Materials Review, 2002(6): 71 - 73.
- [14] 李国武,廖立兵. X 射线衍射方法与应用 [M]. (下转第 46 页)

