

# ITO 前驱物氢氧化铟 $\text{In}(\text{OH})_3$ 理论研究<sup>\*</sup>

张维佳 王天民

(北京航空航天大学理学院 北京 10083)

(2003 年 8 月 1 日收到 2003 年 10 月 27 日收到修改稿)

分析了铟锡氧化物 ITO (Indium Tin Oxide) 前驱体氢氧化铟  $\text{In}(\text{OH})_3$  的结构, 理论计算了其马德隆常数和晶格能, 其值分别为 2.9488 和 -5095.21 kJ/mol, 并给出了晶核表面自由能近似公式和晶核生长率的近似表达式, 进而计算了采用化学沉淀法制备  $\text{In}(\text{OH})_3$  纳米粉末时的晶核形成参数,  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶核生长初期的生长率约为 0.012 nm/s.

关键词: 纳米粉末,  $\text{In}(\text{OH})_3$ , 表面自由能, 晶核生长

PACC: 6146, 6160, 6810C, 6150C

## 1. 引言

ITO 膜是一种透明导电膜, 可广泛用各种显示屏等. 现实实验室一般采用化学沉淀法先制备出氢氧化铟  $\text{In}(\text{OH})_3$ , 然后进行加热等处理而制备出 ITO 粉末并压制成 ITO 靶, 再经磁控溅射工艺制备出 ITO 膜<sup>[1]</sup>. 对 ITO 膜人们进行了大量研究, 但对其前驱体氢氧化铟研究甚少. 深入研究  $\text{In}(\text{OH})_3$  对于探讨 ITO 膜光电性能以及对其制备工艺的理论指导是有意义的.

最早制备出氢氧化铟是在 1888 年 Carmelley 和 Walker<sup>[2]</sup>采用硝酸铟加氨水得到了这种凝胶状的白色沉淀物. 真正确定其结构是在 1967 年, Norlund Christensen<sup>[3]</sup>采用 x 射线衍射和中子衍射以及红外吸收谱对  $\text{In}(\text{OH})_3$  结构进行了详细研究, 指出  $\text{In}(\text{OH})_3$  属立方晶体, 空间对称群为  $Im\bar{3} = T_h^5$  (No. 204), 密度值为 4.33 g/cm<sup>3</sup>, 其晶格常数为  $a_0 = 0.7979 \text{ nm}$ , 一个晶胞含有 8 个  $\text{In}(\text{OH})_3$  化学式单位即有 8 个铟原子和 24 个氢氧原子团(羟基). 但人们对  $\text{In}(\text{OH})_3$  成核物理认识注意不够, 本文在这方面进行了较深入探讨.

## 2. $\text{In}(\text{OH})_3$ 晶格能

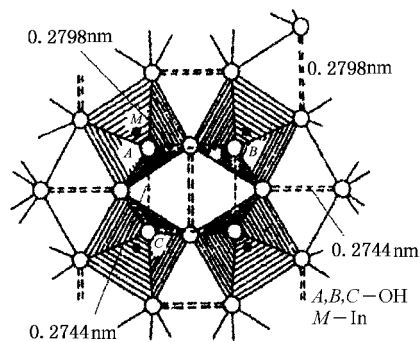


图 1  $\text{In}(\text{OH})_3$  立方晶胞在 001 方向上的投影图<sup>[6, 11]</sup>

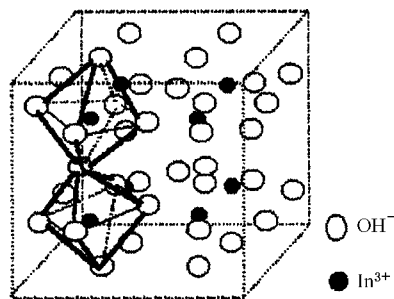


图 2  $\text{In}(\text{OH})_3$  立方晶胞的结构图

### 2.1. $\text{In}(\text{OH})_3$ 结构分析

Norlund Christensen 和 Broch<sup>[3]</sup>由 x 射线衍射和中子衍射数据确定出了  $\text{In}(\text{OH})_3$  立方晶胞内部各离

<sup>\*</sup> 国防预研项目(批准号 413100202)资助的课题.

子间相对位置如图 1 和图 2 所示,可见每个  $\text{In}^{3+}$  离子与六个羟基  $\text{OH}^-$  离子配位构成八面体结构;每个羟基  $\text{OH}^-$  离子除了作为最近相邻八面体共用顶点外还与两个次近邻八面体的  $\text{OH}^-$ - $\text{OH}^-$  间距为 0.2744nm 和 0.2798nm,如图 1 所示.另外,每个羟基  $\text{OH}^-$  离子作为相邻八面体共用顶点而与两个  $\text{In}^{3+}$  离子配位而形成无限长的  $\text{In}^{3+}-\text{OH}^-$ - $\text{In}^{3+}$  链,在这个链条中  $\text{In}^{3+}-\text{OH}^-$ - $\text{In}^{3+}$  角度为  $133.7^\circ$ .由于  $\text{In}(\text{OH})_3$  结构在本质上属  $\text{ReO}_3$  结构,所以  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶胞中部有较大的空间,从而相邻无限长链条间距较宽,这有利于掺杂,  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶体具有质子导电性<sup>[51]</sup>便可说明这一点.我们认为锡  $\text{Sn}$  原子能很好地掺入三氧化二铟  $\text{In}_2\text{O}_3$  中构成 ITO 材料,其原因就在于此.

## 2.2. $\text{In}(\text{OH})_3$ 晶体马德隆常数和晶格能理论计算

$\text{In}(\text{OH})_3$  晶体空间对称群为  $Im\bar{3} = T_h^5$  (No. 204). 每晶胞中 8 个铟  $\text{In}^{3+}$  离子占据 8(c)等效位置 (1/4, 1/4, 1/4) 24 个羟基  $\text{OH}^-$  占据 24(g)等效位置 (0,  $y$ ,  $z$ )<sup>[6,7]</sup>

$$8\text{In 在 } \left(000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right),$$

$$24\text{O 在 } \left(000, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + (0yz)(0\bar{y}z)(0y\bar{z}), (0y\bar{z})(z0y)(z0\bar{y})(\bar{z}0y)(\bar{z}0\bar{y})(yz0)(\bar{y}z0), (yz0)(\bar{y}z0),$$

其结构精细参数 (0,  $y$ ,  $z$ ) = (0, 0.323, 0.176)<sup>[31]</sup>. 因此,若以  $\text{In}(\text{OH})_3$  立方晶胞的中心为原点,并采用先正离子后负离子,先上后下,始於第一或第五象限以逆时针顺序的编号原则确定  $\pm$ , 则一个  $\text{In}(\text{OH})_3$  立方晶胞共涉及 44 个离子的坐标分别如下:

8 个  $\text{In}^{3+}$  离子位置坐标

$$(x_i y_i z_i) = \left(\pm \frac{1}{4}, \pm \frac{1}{4}, \pm \frac{1}{4}\right) a_0, \\ (i = 1, 2, \dots, 8).$$

36 个氢氧原子团( $\text{OH}^-$ )的位置坐标

$$(x_i y_i z_i) = \left(\pm \frac{1}{2} \pm y, \pm \frac{1}{2} \pm z, \pm \frac{1}{2}\right) a_0, \\ (i = 9, \dots, 12, 31, \dots, 44),$$

$$(x_i y_i z_i) = \left(\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \pm y, \pm \frac{1}{2} \pm z\right) a_0, \\ (i = 13, \dots, 16, 37, \dots, 40),$$

$$(x_i y_i z_i) = (\pm z, 0, \pm y) a_0 \quad (i = 17, 18, 35, 36),$$

$$(x_i y_i z_i) = \left(\pm \frac{1}{2} \pm z, \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2} \pm y\right) a_0, \\ (i = 19, \dots, 22, 31, \dots, 34),$$

$$(x_i y_i z_i) = (0, \pm y, \pm z) a_0 \quad (i = 23, 24, 29, 30),$$

$$(x_i y_i z_i) = (\pm y, \pm z, 0) a_0 \quad (i = 25, \dots, 28).$$

(因在一个晶胞内,所以坐标  $(\pm \frac{1}{2}, \pm y)$  中  $\frac{1}{2}$

与  $y$  不能同号  $(\pm \frac{1}{2}, \pm z)$  也如此)

若用马德隆常数  $\alpha$  来表示一摩尔  $\text{In}(\text{OH})_3$  分子的静电相互作用能  $U_c^0$ , 则有

$$U_c^0 = - \frac{N_A Z_+ Z_- e^2 \alpha}{4\pi\epsilon_0 R_0} = \frac{1}{2} N_A u_{\text{Ch}(\text{OH})_3 \text{分子}} \\ = - \frac{1}{2} N_A \frac{1}{8} \frac{Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \\ \times \left( \sum_{1 \leq j \leq 8} p_j \alpha_{\text{In}^{3+}j} + \sum_{9 \leq j \leq 44} q_j \alpha_{(\text{OH}^-)_j} \right), \quad (1)$$

所以  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶体的马德隆常数  $\alpha$  为

$$\alpha_{\text{In}(\text{OH})_3} = \frac{1}{16} \left( \sum_{1 \leq j \leq 8} p_j \alpha_{\text{In}^{3+}j} + \sum_{9 \leq j \leq 44} q_j \alpha_{(\text{OH}^-)_j} \right), \quad (2)$$

式中  $\alpha_{\text{In}^{3+}j}$ ,  $\alpha_{(\text{OH}^-)_j}$  不妨称指定晶胞内第  $j$  个离子马德隆常数,其表达式为

$$\alpha_{\text{In}^{3+}j} = - R_0 \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left( \sum_{1 \leq i \leq 8} \frac{m_i Z_+ / Z_-}{r_{ij}} - \sum_{9 \leq i \leq 44} \frac{l_i}{r_{ij}} \right) \right\}, \\ \alpha_{(\text{OH}^-)_j} = - R_0 \left\{ \sum_{n_1, n_2, n_3} \left( \sum_{1 \leq i \leq 8} \frac{-m_i}{r_{ij}} + \sum_{9 \leq i \leq 44} \frac{l_i Z_- / Z_+}{r_{ij}} \right) \right\}, \quad (3)$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i + n_1 a_0 - x_j)^2 + (y_i + n_2 b_0 - y_j)^2 + (z_i + n_3 c_0 - z_j)^2}, \quad (4)$$

式中  $i$  为计算所及晶胞内第  $i$  个离子,  $i, j = 1, 2, \dots, 44$  对应於一个晶胞内 8 个  $\text{In}^{3+}$  离子的编号, 所以  $m_i, p_j = 1$ , 而  $i, j = 9, 10, \dots, 44$  对应於一个  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶胞所涉及的 36 个  $\text{OH}^-$  离子编号. 其中  $i, j = 9, 10, \dots, 16, 19, \dots, 22, 31, \dots, 34, 37, \dots, 44$  对应位於立方晶胞每个面上的 24 个  $\text{OH}^-$  离子, 且这每个  $\text{OH}^-$  离子仅二分之一属此晶胞, 所以  $l_i, q_j = 1/2$ ; 而  $i, j = 17, 18, 23, \dots, 30, 35, 36$  对应位於立方晶胞体内的 12 个  $\text{OH}^-$ , 所以  $l_i, q_j = 1$ ;  $r_{ij}$  为计算离子与指定离子的间距;  $Z_+, Z_-$  分别为正负离子价电数.  $n_1, n_2, n_3$  分别为晶胞沿  $x, y, z$  方向堆积数;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数;  $R_0$  为正负离子间最短距离. 计算时须排除离子自身相互作用.

为计算方便并具有普适性,不妨将  $\text{In}(\text{OH})_3$  马

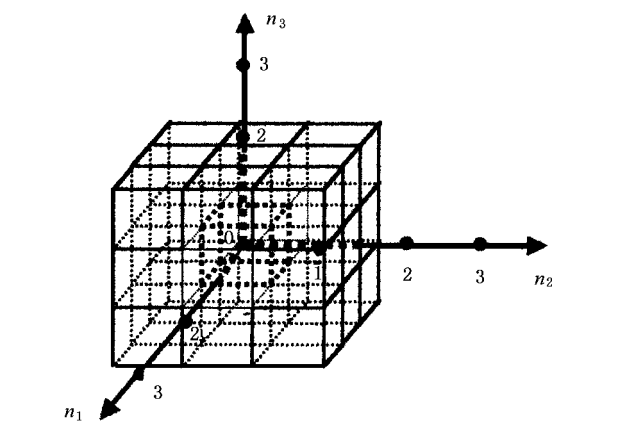


图3  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶胞壳层数示意图

德隆常数等按壳层数来表示. 壳层数是指在一个指定小立方体晶胞周围沿  $x, y, z$  方向堆积一些立方体晶胞数如图 3 所示. 在图 3 中位於中央处小虚线立方体为指定晶胞, 其周围 26 个小立方体晶胞属第一壳层, 再往外周围 98, 218,  $\dots$ ,  $24N^2 + 2$  个小立方体晶胞分属於第 2, 3,  $\dots$ ,  $N$  壳层. 每个小立方体代表一个晶胞. 由此便可按上述壳层数来计算马德隆常数, 再引入玻恩排斥能进而可计算晶格能. 采用同样方法我们计算了 NaCl 等离子晶体的马德隆常数

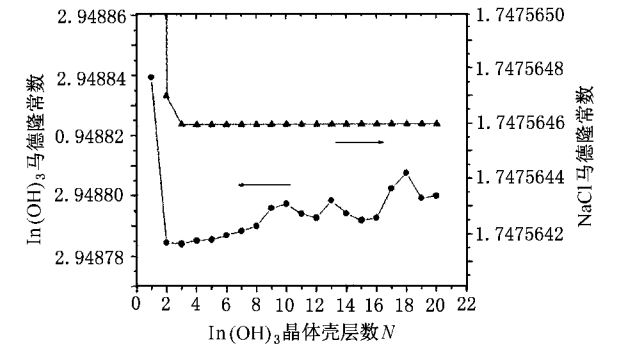


图4  $\text{In}(\text{OH})_3$  马德隆常数收敛曲线图

和晶格能, 其计算结果如表 1 所示. 可见, 其计算的马德隆常数与公认的文献值是一致的, 说明本计算方法即精确又收敛快如图 4 所示, 这是由於采用了以电中性晶胞为计算单元之故. 而马德隆常数计算普遍认为收敛很慢, 需要采用专门的数学方法<sup>[8]</sup>. 我们计算的  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶格能为  $-5095.21 \text{ kJ/mol}$ , 而用 Born-Haber 循环法<sup>[9]</sup>得到的实验  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶格能为  $-5792.33 \text{ kJ/mol}$ , 可见计算值和实验值基本吻合, 说明  $\text{In}(\text{OH})_3$  基本上属离子晶体. 但仍有约  $700 \text{ kJ/mol}$  的差异, 这可能是共价相互作用能等, 有待深入研究.

表 1 马德隆常数和晶格能理论计算值和实验值

晶体	马德隆常数	计算晶格能	实验值	文献值 <sup>[9]</sup>	文献值 <sup>[9]</sup>
	$\alpha$	$U_{\text{C+B}}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$U^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\alpha$	$U_{\text{C+B}}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
NaCl	1.747564599	-756.05	-786 <sup>[8]</sup>	1.74756	-760
CsCl	1.762677457	-617.28	-676 <sup>[8]</sup>	1.76267	-604
ZnS	1.638050821	-3456.78	-3565 <sup>[8]</sup>	1.63806	-3130
$\text{In}(\text{OH})_3$	2.948799741	-5095.21	-5792.33	无	无

3.  $\text{In}(\text{OH})_3$  表面能及其晶核参数

3.1.  $\text{In}(\text{OH})_3$  表面晶胞能

若不考虑表面再构和弛豫等因素并视表面晶胞为电中性, 则  $\text{In}(\text{OH})_3$  表面晶胞结构仍为如图 2 所示结构, 其内各离子编号与体内同, 并仍取壳层数  $N$  为 20. 利用 (3) 式计算  $(n_1, n_2, n_3) = (0, 0, 20)$  处表面晶胞内各离子马德隆常数, 进而可计算出各离子静电能, 见图 5. 可见表面离子能量比体内大, 其最外表面上的 OH 离子编号为 9, 10, 11, 12. 这是显

然的. 因此有必要定义表面晶胞静电能即表面晶胞内各离子与所有离子间库仑相互作用能  $u_{\text{C}}^{\text{S}}$  和相应的马德隆常数  $\alpha_{\text{S}}$ , 而体内晶胞静电能  $u_{\text{C}}^{\text{V}}$  和  $\alpha_{\text{V}}$  也相仿定义. 其计算方法与上述相同, 但在计算指定晶胞内各离子相互作用时须除以 2 以免重复计算. 若仍取壳层  $N$  为 20 并再考虑到工作温度 ( $95^\circ\text{C}$ ) 下水的介电常数, 则對於  $\text{In}(\text{OH})_3$  其计算结果为

$$u_{\text{C}}^{\text{S}} = -0.143455326 \times 10^{-17} \text{ J},$$

$$u_{\text{C}}^{\text{V}} = -0.149307982 \times 10^{-17} \text{ J};$$

$$\alpha_{\text{S}} = 25.653325983,$$

$$\alpha_{\text{V}} = 26.69992412.$$

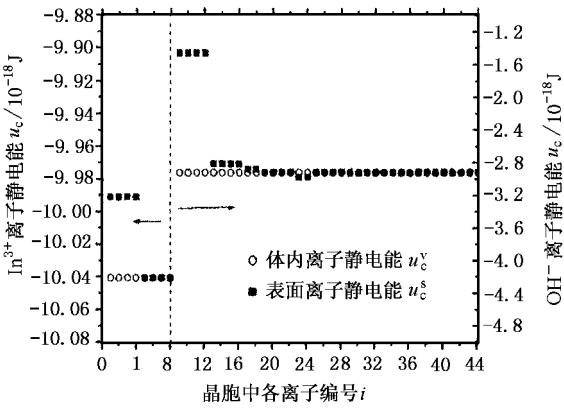


图 5  $\text{In}(\text{OH})_3$  表面和体内晶胞中各离子静电能

3.2.  $\text{In}(\text{OH})_3$  表面能和临界晶核参数

形成晶核所引起体系的吉布斯自由能改变  $\Delta G$  就是这晶核内及表层内所有分子所引起体系吉布斯自由能的改变. 设  $g_s, g_v$  分别为表层和体内的体系从亚稳相(液相)转化成稳定相(固相)的单位体积吉布斯自由能改变量;不妨假定  $g_s/g_v \approx u_c^s/u_c^v = w$ ; 从图 5 可知表层厚度可视为  $a_0/2$ , 设表面自由能为  $\gamma$ , 所以有

$$\begin{aligned} \Delta G(r) &= \frac{4}{3}\pi r^3 g_v + 4\pi r^2 \frac{1}{2} a_0 (g_s - g_v) \\ &\approx \frac{4}{3}\pi r^3 g_v + 4\pi r^2 \frac{1}{2} a_0 (w - 1) g_v \\ &= \frac{4}{3}\pi^3 \gamma g_v + 4\pi r^2 \gamma, \end{aligned} \tag{5}$$

所以

$$\gamma = \frac{1}{2} a_0 (w - 1) g_v. \tag{6}$$

采用化学沉淀法制备  $\text{In}(\text{OH})_3$  时,可根据其化学反应平衡式和化学热力学数据计算出  $g_v = -5.01216622 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$ , 进而计算出界面自由能  $\gamma = 78.385 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ . 而临界晶核半径  $r_c$  和晶核形成能  $\Delta G_c$  分别为<sup>[10,11]</sup>

$$\gamma_c = -\frac{2\gamma\Omega}{\Delta g} = \frac{2\gamma\Omega}{kT \ln(C_1/C_0)}, \tag{7}$$

$$\begin{aligned} \Delta G_c &= \frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3k^2 T^2 [\ln(C_1/C_0)]^3} \\ &= \frac{1}{3} (4\pi\gamma_c^2 \gamma). \end{aligned} \tag{8}$$

成核率  $I$  表达式为<sup>[11]</sup>

$$I = 4\pi r_c^2 a n^2 \nu_0 e^{-\frac{\Delta E_B}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}}, \tag{9}$$

式中  $a \approx a_0/2$  为分子尺寸大小;  $\nu_0 \approx 3 \times 10^{12} / \text{s}$  为原子振动频率<sup>[12]</sup>;  $n \approx 3 \times 10^{20} / \text{cm}^3$  为溶质浓度<sup>[12]</sup>, 而扩散激活能  $\Delta E_B$  为  $4.002 \times 10^{-20} \text{ J/分子}$ <sup>[13]</sup>. 由此可计算出  $r_c$  和  $I$  如图 6 所示. 可见, 当浓度饱和比  $C_1/C_0$  大于 5.5 时成核率突增, 称其为临界浓度饱和比, 对应的临界晶核半径为 1.1 nm, 相当于壳层数为 1 的情况, 其内约有 200 个  $\text{In}(\text{OH})_3$  分子.

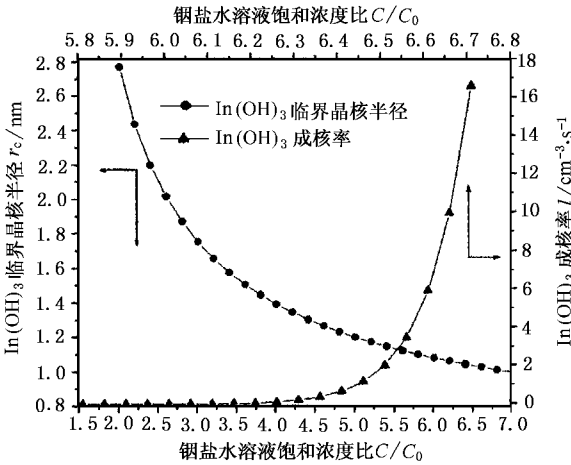


图 6  $\text{In}(\text{OH})_3$  临界晶核半径和成核率

由於均匀成核理论仅适合於晶核较大的情况<sup>[12]</sup>, 所以壳层数  $N$  取 20. 但不妨将上述计算方法推广到晶核较小的情况. 视晶核球为立方体, 但认定壳层数为  $N$  的晶核半径  $r$  为  $(\sqrt{3})Na_0$ . 在这里, 最表面分子静电能取平均值如下:

$$\begin{aligned} &\overline{u_{\text{In}(\text{OH})_3}^s}(r) \\ &= \frac{1}{4L} \sum_{k=1}^L u_{\text{In}(\text{OH})_3}^s \text{晶胞上半部 } k \\ &= \frac{1}{4L} \sum_{k=1}^L \left( \sum_{1 \leq j \leq 4} p_j u_{\text{In}^{3+}}^s + \sum_{9 \leq j \leq 28} q_j u_{\text{OH}^-}^s \right) \end{aligned} \tag{10}$$

式中  $L$  表示第  $N$  壳层(最外壳层)内的表面晶胞总数;  $k$  表示最外壳层的第  $k$  个晶胞;  $j$  表示第  $k$  个表面晶胞上半部内各离子编号; 数 4 表示表面晶胞上半部内有 4 个  $\text{In}(\text{OH})_3$  分子;  $p_j$  和  $q_j$  取值方法与(2)式同, 但  $j = 25, \dots, 28$  时取  $q_j = 1/2$ . 再考虑到水介电常数, 则计算结果如表 2 所示.

3.3. 晶核生长速率

若采用经典粗糙界面生长模型中的威尔逊-弗伦克耳公式<sup>[10,11]</sup>来计算晶核生长速率, 会得出 30 cm/s 的结果, 如此大的生长率显然不符合实际情

况.因此有必要从盐水溶液生长晶核的实际情况来 研究生长率.

表 2  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶核最表面分子静电能和表面能等数据

壳层数	晶核半径	最表面分子静电能	体内晶胞能	表面晶胞能	晶核表面能
$N$	$r/\text{nm}$	$u(r)_{\text{分上}}, 10^{-19}/\text{J}$	$u_{\text{晶}}, 10^{-18}/\text{J}$	$u_{\text{晶}}, 10^{-18}/\text{J}$	$\gamma, 10^{-7}/\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$
1	1.382	-1.62390963	-1.34380376	-1.2212991	182.29
2	2.764	-1.662483	-1.34375958	-1.24918793	140.73
3	4.146	-1.67903278	-1.34375932	-1.26115195	122.93
4	5.528	-1.6882318	-1.34376011	-1.26780168	113.03
5	6.910	-1.69408817	-1.34376041	-1.27203474	106.73
6	8.292	-1.69814314	-1.34376153	-1.27496587	102.37

溶质浓度  $n$  的溶液中一个有效半径  $r$  和平均速率  $u$  的晶核球与其他溶质碰撞频率<sup>[14]</sup>: $f=\sqrt{2}\pi(2r)^2\bar{u}n$ ,设每次碰撞便有一个分子从液相变成固相的概率为  $K$ ,所以在单位时间内进入该晶核的分子数为  $N_l=Kf$ .晶核的表面分子数为  $N_0(r)=4\pi r^2 d/\Omega$ ,其中  $d$  为表面层厚度, $\Omega$  为单个分子的体积,表面分子离开表面而进入溶液需要克服晶核对它的相互作用能  $E(r)$ ,不妨称其为晶核表面势垒.若规定溶液中自由分子的势能为零,则  $E(r)$  就等於最外表面分子静电能  $u(r)_s$  的负值,对於  $\text{In}(\text{OH})_3$  来说, $u(r)_s$  值采用表 2 中最表面分子静电能  $u(r)_{\text{分上}}$  数据,显然  $r$  越小, $E(r)$  越小;表面分子或原子的振动频率为  $\nu$ .所以在单位时间内离开该晶核而进入到溶液中的分子数为: $N_e=N_0(r)\nu\exp(-E(r)/kT)$ .当晶核为临界晶核时即  $r=r_c$ ,则有  $N_l=N_e$ ,所以

$$K=\frac{N_0(r_c)}{f(r_c)}\nu e^{-E(r_c)/kT},$$
$$N_l(r)=N_0(r_c)\nu e^{-E(r_c)/kT}\frac{f(r)}{f(r_c)}. \tag{11}$$

显然,单位时间内该晶核净增加的分子数约为

$$N_{\text{净}}=N_l-N_e$$
$$=N_0(r_c)\nu e^{-E(r_c)/kT}$$
$$\times\left(\frac{f(r)}{f(r_c)}-\frac{N_0(r)}{N_0(r_c)}e^{-(E(r)-E(r_c))/kT}\right)$$
$$=N_0(r_c)\nu e^{-E(r_c)/kT}\frac{r^2}{r_c^2}\left(\frac{n(r)}{n(r_c)}-e^{-(E(r)-E(r_c))/kT}\right). \tag{12}$$

当进入界面的净分子总数  $N_{\text{净}}$  等於球界面坐位总数  $N_0(r)$  时,该晶核半径就生长了一个表层厚度  $d$ ,故该晶核的生长率为

$$\frac{dr}{dt}=\frac{N_{\text{净}}}{N_0(r)}d$$

$$=vde^{-E(r_c)/kT}\left(\frac{n(r)}{n(r_c)}-e^{-(E(r)-E(r_c))/kT}\right), \tag{13}$$

式中  $E(r_c)$  为临界晶核表面分子或原子进入溶液需要克服临界晶核对它的相互作用能,不妨称其为临界晶核表面势垒.成核初期有  $n(r)/n(r_c)\approx 1$ ,可见,当  $r<r_c$  时, $E(r)<E(r_c)$ ,则有  $dr/dt<0$ ,说明晶核不能长大而逐渐消失;当  $r>r_c$  时, $E(r)>E(r_c)$ ,则有  $dr/dt>0$ ,说明晶核能长大.这是显然的,因为当  $r<r_c$  时晶核引起体系的吉布斯自由能增加;当  $r>r_c$  时其吉布斯自由能减少.因  $\text{In}(\text{OH})_3$  临界晶核半径为  $r_c\approx 1.1\text{nm}$ ,所以不妨近似认为  $E(r_c)=-u_s(r_c)\approx 1.6239\times 10^{-19}\text{J}$ .其余数据与前相同. $\text{In}(\text{OH})_3$  晶核生长初期规律如图 7 所示.

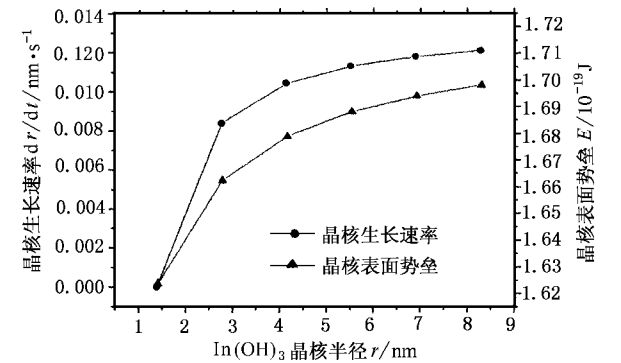


图 7  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶核生长率和表面势垒曲线

从图 7 中  $E(r)$  和  $dr/dt$  曲线可以看出,当  $r$  很大并且溶质浓度不变时表面势垒和生长率趋於恒定,这就是宏观晶体常见的均速生长情况.然而当  $r$  较小时则属非均速生长,但表面势垒  $E(r)$  可近似视为线性变化,为此不妨用最小二乘法将其拟合成线性直线方程  $E(r)=a+br$ ,其中  $a=1.6268\times 10^{-19}\text{J}$ , $b=0.0098\times 10^{-19}\text{J/nm}$ ,其线性相关系数  $\mu=$

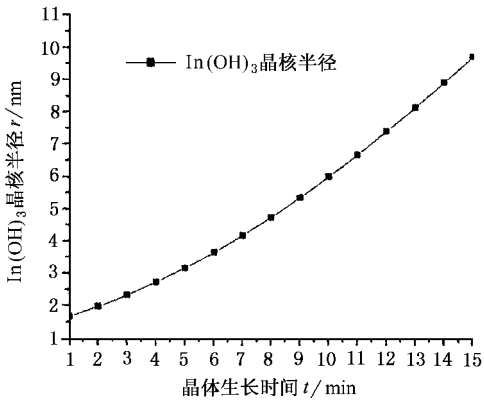


图 8  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶核半径随时间增长曲线

0.9146,说明有一定的线性相关性.由(13)式可得出晶核半径的解析表达式

$$r(t) = \frac{kT}{b} \ln \left\{ 1 + \left( e^{(a+br_0-E(r_c))kT} - 1 \right) e^{\frac{b}{kT}dc - E(r_c)kT} \right\} + \frac{E(r_c) - a}{b}, \tag{14}$$

所以生长初期晶核半径变化规律如图 8 所示.对于生长末期,不妨设  $n(r)/n(r_c) \approx e^{-t/\tau}$ ,  $\tau$  是晶核平均长生时间,并认定  $n(r)/n(r_c) \approx e^{-1}$  生长结束即  $dr/dt = 0$ ,所以有  $E(r) = kT + E(r_c)$ ,再联立拟合方程  $E(r) = a + br$ ,便可求出生长后晶核半径  $r$  约

为 5—10nm 即晶核颗粒大小约为 10—20nm,这与实验观测值<sup>[15,16]</sup>吻合很好.

4. 结 论

本文以电中性晶胞为单元计算了  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶格能和马德隆常数以及表面晶胞能等,其马德隆常数为 2.9488,其晶格能为 -5095.21kJ/mol,并得出  $\text{In}(\text{OH})_3$  晶体基本属离子晶体,但可能有少许共价成分,其计算方法具有收敛快和普适性强.本文引入了一个基本假设即假设表层吉布斯自由能与体内吉布斯自由能之比近似等于表层晶胞静电能与体内晶胞静电能之比,并由此建立了晶核表面能近似表达式,进而计算了临界晶核半径和晶核形成能及成核率等;本文从碰撞统计理论出发提出了晶核生长率公式并计算出在钼盐水溶液中生长  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,其生长速率约为 0.012nm/s,其颗粒大小为 10—20nm.上述理论计算的结果与实验值吻合.总之,本研究方法与其他方法<sup>[16-19]</sup>不同,是从晶体微结构出发研究了采用化学沉淀法制备  $\text{In}(\text{OH})_3$  纳米粉末时的晶核形成参数等并取得了满意的效果.我们认为这条理论路线对材料研究尤其是纳米材料研究是有意义的.

[ 1 ] Zhang W J and Wang T M 2004 *Rare Metal Material and Engineering* **33**( 5 ) in Chinese [ 张维佳、王天民 2004 稀有金属材料与工程 **33**( 5 ) ]

[ 2 ] Carnelley T and Walker J 1888 *J. Chem. Soc.* **53** 88

[ 3 ] Norlund Christensen A and Broch N C 1967 *Acta Chemica Scandinavica* **21** 1046

[ 4 ] Wells A F 1984 *Structural Inorganic Chemistry* 15<sup>th</sup> edition ( Lonon : Clarendon Press Oxford ) p634-635

[ 5 ] Takuma Ishida , Katsumi Kuwabara and Kunihito Koumoto. 1998 *Journal of the Ceramic Society of Japan , Int. Edition* **106** 400

[ 6 ] Von Schubert K and Seitz A 1948 *Zeitschrift für anorganische Chemie.* **256** 226

[ 7 ] Theo Hahn. 2002 *International Tables for Crystallography* , fifth edition( Dordrecht/Boston/London : Kluwer Academic Publishers ) p632-633

[ 8 ] Li S J , Fan Y Z 1990 *Solid Physics*( Beijing : Peking University Press )p49—52 in Chinese [ 吕世骥、范印哲 1990 固体物理教程( 北京 北京大学出版社 )第 49—52 页 ]

[ 9 ] Cao X Z and Xiao L Z , Zheng R L and Wang E P 1997 *Inorganic materials thermodynamics and dynamics , Inorganic Chemistry series thirteenth book*( Beijing :Scisnce Press )p94—95 in Chinese [ 曹锡章和肖良质 ,郑汝骊和王恩波 1997 无机物热力学 ,无机物动力学 ,无机化学丛书第十三卷( 北京 :科学出版社 )P90—97 ]

[ 10 ] Yao L Z 1995 *Crystal Growth*( Hefei : China Science and Technology University Publishing Company )p287 , 403 ( in Chinese [ 姚连增 1995 晶体生长基础( 合肥 :中国科学技术大学出版社 )第 287 403 页 ]

[ 11 ] Min N B 1982 *Physical Base of Crystal Growth*( Shanghai : Shanghai Science and Technology Publishing Company )339—354 ,416—417 ( in Chinese [ 闵乃本 1982 晶体生长的物理基础( 上海 :上海科学技术出版社 )第 339—354 416—417 页 ]

[ 12 ] Zhang K C 1987 *Base of Contemporary Crystal descend volume* ( Beijing : Scisnce press )p84-89 ( in Chinese [ 张克从 1987 近代晶体学基础 下册( 北京 :科学出版社 )第 84—89 页 ]

[ 13 ] Dzimitrowicz D J , Goodenough J B and Wiseman J 1982 *Mat . Res . Bull.* **17** 971

[ 14 ] Zhao C D and Liang C Y 1983 *Guidebook of statistical Thermodynamics* ( Changchun : Jilin People Publishing Company ) p388—402( in Chinese ) 赵成大、梁春余 1983 统计热力学导论 ( 长春 : 吉林人民出版社 )第 388—402 页 ]

[ 15 ] Yanagisawa K , Udawatte C P and Nasu S 2000 *Journal of Materials Research* **15** 1404

[ 16 ] Yu Chen and Ring T A 1998 *Journal of Dispersion Science and Technology* **19** 229

[ 17 ] Xing Y J , Yu D P , Xi Z H and Xing Z Q 2002 *Chin . Phys .* **11** 1047

[ 18 ] Hu L H ,Dai S Y and Wang K J 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 2135( in Chinese ) 胡林华、戴松元、王孔嘉 2003 物理学报 **52** 2135 ]

[ 19 ] Zhang J M , Xu K W and Zhang M R 2003 *Acta Phys . Sin .* **52** 1207 ( in Chinese ) 张建民、徐可为、张美荣 2003 物理学报 **52** 1207 ]

Study of indium trihydroxide  $\text{In}(\text{OH})_3$  for ITO <sup>\*</sup>

Zhang Wei-Jia    Wang Tian-Min  
( Beijing University of Aeronautics and Astronautics , School of Science . Beijing    100083 ,China )  
( Received 1 August 2003 ; revised manuscript received 27 October 2003 )

Abstract

The structure of indium trihydroxide  $\text{In}(\text{OH})_3$  for ITO( Indium Tin Oxide ) has been analysed , the Madelung constant and lattice energy of  $\text{In}(\text{OH})_3$  have been calculated , they are 2.9488 and  $-5095.21\text{kJ/mol}$  respectively , and a surface energy approximative expression is given , and then ulteriorly  $\text{In}(\text{OH})_3$  crystal granule parameters are calculated in preparing nanosized  $\text{In}(\text{OH})_3$  powder using the method of chemical precipitation ,the growth rate  $0.012\text{nm/s}$  about is given in this paper .

**Keywords :** nanosized powder ,  $\text{In}(\text{OH})_3$  , surface energy , crystal granule growth

**PACC :** 6146 , 6160 , 6810C , 6150C

<sup>\*</sup> Project supported by the Advanced Research for National Defence of China( Grant No.413100202 )