Co 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其红外反射性能研究

石永亮[1]，陈存广[2]，郭志猛[2]

（1.河北工业职业技术学院 材料工程系，石家庄 050091；
2.北京科技大学 新材料技术研究院，北京 100083）

摘 要：目的 提高真空保温管道中红外反射层的红外反射性能。**方法** 以四水合醋酸钴和二水合乙酸锌为金属离子源，利用溶胶-凝胶法制备了不同 Co 掺杂量的 ZnO 溶胶（$Zn_{1-x}Co_xO$，x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10）。进一步采用提拉法在镜面 316L 不锈钢表面制备薄膜，经 450 ℃退火处理 3 h 后得到所需样品。利用热重-差示扫描量热法（TG-DSC）表征 $Zn_{1-x}Co_xO$ 凝胶在热处理时发生的干燥、晶化过程。利用 X 射线衍射仪（XRD）分析表征不同 Co 掺杂量的薄膜中的物相组成。利用场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）观察薄膜表面的微观形貌。利用能谱仪分析（EDS）热处理后薄膜表面的元素分布情况。利用 UV-Vis-NIR 分光光度计测试涂层的红外反射性能。**结果** 所得的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 溶胶在基体表面铺展良好，经热处理后晶粒分布均匀，表面致密无明显缺陷；涂敷 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜后，样品红外反射性能得到明显改善，由纯基体的 0.6355 提升至最佳值 0.8131（其中，x=0.06）。同时，XRD 结果表明掺杂并未导致样品物相的改变，薄膜材料仍然保持稳定的六角纤锌矿结构，但随着 Co 掺杂量的提高，样品在（101）晶面发生择优取向。经 28 d 400 ℃有氧热处理后，试样仍能保持 0.8018 的较高反射率。**结论** 通过在红外反射层表面涂敷 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜，不但可有效提高其红外反射率，还可对内部金属基体起到良好的保护作用，从而提高热力管道的隔热性能和使用寿命。

关键词：sol-gel；红外反射率；Co 掺杂；ZnO 薄膜

中图分类号：TG174 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2020)11-0184-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.020

Preparation and Infrared Reflection Properties of Co^{2+} Doped ZnO Thin Films

SHI Yong-liang[1], *CHEN Cun-guang*[2], *GUO Zhi-meng*[2]

(1.Department of Materials Engineering, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China;
2.Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the infrared reflectance of the infrared reflective layer in the vacuum insulation pipeline. ZnO sol doped with different amounts of Co ($Zn_{1-x}Co_xO$, x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10) were prepared by sol-gel

收稿日期：2019-10-22；**修订日期：**2020-01-06

Received：2019-10-22；**Revised：**2020-01-06

基金项目：河北工业职业技术学院预研项目（yzk2020004）

Fund：Hebei College of Industry and Technology Pre-research Project (yzk2020004)

作者简介：石永亮（1984—），男，博士，副教授，主要研究方向：金属基复合材料、表面工程。

Biography：SHI Yong-liang (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal matrix composites, surface engineering.

通讯作者：陈存广（1984—），男，博士，副教授，主要研究方向：金属基复合材料、表面工程、粉末冶金。邮箱：cgchen@ustb.edu.cn

Corresponding author：CHEN Cun-guang (1984—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: metal matrix composites, surface engineering, powder metallurgy. E-mail: cgchen@ustb.edu.cn

引文格式：石永亮，陈存广，郭志猛. Co 掺杂 ZnO 薄膜的制备及其红外反射性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 184-190.

SHI Yong-liang, CHEN Cun-guang, GUO Zhi-meng. Preparation and infrared reflection properties of Co^{2+} doped ZnO thin films[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 184-190.

method with cobalt acetate tetrahydrate and zinc acetate dihydrate as metal ion sources. Furthermore, the thin film was prepared on the surface of mirror 316L stainless steel by dipping-coating method, and the final sample was obtained after annealing at 450 ℃ for 3 hours. Thermogravimetric-differential scanning calorimetric (TG-DSC) analysis was used to characterize the drying and crystallization process of $Zn_{1-x}Co_xO$ gel during heating treatment. X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the phase composition of films with different Co doping amounts. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) was used to observe the microscopic morphology of the film surface. Energy dispersive spectrometer (EDS) was used to analyze the element distribution of the film surface after thermal treatment. UV-Vis-NIR spectrophotometer was used to analyze the infrared reflection performance of the films. The obtained $Zn_{1-x}Co_x$ sol spread well on the substrate surface, and the crystalline grains were uniformly distributed to form the dense surface after thermal treatment. With the $Zn_{1-x}Co_xO$ film, the infrared reflectance of the sample was significantly improved from 0.6355 to the optimum value of 0.8131 (where x=0.06). At the same time, the XRD results showed that the doped sample still maintained a stable hexagonal wurtzite structure. However, with the increase of Co doped amount, the (101) crystal plane showed a preferential orientation. In addition, after aerobic heat treatment at 400 ℃ for 28 days, the sample still maintained a high reflectance of 0.8018. With $Zn_{1-x}Co_xO$ film, the infrared reflectance of the reflective layer can be effectively improved, and the internal metallic matrix can also be well protected, thereby the heat insulation performance and service life of the vacuum insulation pipeline are expected to be improved.

KEY WORDS: sol-gel method; infrared reflectivity; Co^{2+}doped; ZnO films

高温热力管道作为工业系统的重要组成部分，因其保温效果好、服役寿命长、安全环保等优势，被广泛应用于高温热力系统，尤其在输送高温液体、气体、料浆等热媒过程中发挥着极其重要的作用。而随着能源短缺与环境污染问题的日益凸显，工业生产对热力管道的综合性能也提出了更高的要求。如图 1 所示，真空热力管道设有真空层结构，可有效减少因隔热介质引起的热传导和热对流引起的热量损失[1]。但由于热辐射传热过程无需借助介质，因此其热量损耗多由内外管道之间的热辐射传热引起。因此，若在真空层和钢外护管之间增加一层红外反射涂层作为热辐射屏蔽层（图 1 红色部分），则有望实现进一步降低热量损耗的目的[2-4]，且不会引起热力管道单位质量和制造成本的显著增加。目前工业生产中常用的红外反射层为金属钛层、金属银层、金属锆层、金属钼层等金属材料，存在成本高昂、施工困难、易与钢护套形成电化学腐蚀等诸多问题。

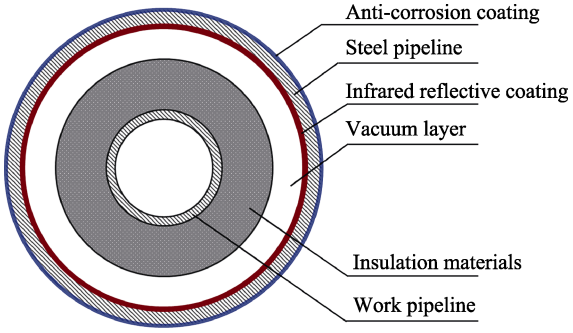


图 1　真空热力管道结构示意图
Fig.1 Diagram of vacuum heat pipe structure

透明导电氧化物（Transparent conducting oxides，TCO）因其良好的光学和电学性能，而被广泛应用于太阳能电池中的窗口层材料、液晶显示器（LCD）、发光二极管（LED）及光电传感器等[5-6]领域。与此同时，该类材料在红外波段的高反射特性，也使其有望用作真空热力管道中的红外反射涂层，以实现节能降耗的目标[7]。目前，使用最广泛的 TCO 材料有氧化铟锡（ITO）、氟掺杂二氧化锡（FTO）和氧化锌（ZnO），然而 ITO 和 FTO 材料存在成本昂贵、原料有毒[8-9]等问题，这使得成本低廉、无毒无害且性能优异的 ZnO 及其掺杂化合物备受关注，有望在不久的将来取代 ITO 及 FTO 材料。相关研究表明[10-11]，ZnO 薄膜的红外反射率与其自由载流子浓度密切相关，即薄膜导电率越高，则其红外反射率也越高。纯 ZnO 材料因其本身具有间隙缺陷（Zn_i 和 O_i）、反位缺陷（Zn_O 和 Zn_O）、空位缺陷（V_{Zn} 和 V_O）等多种施主点缺陷[12-14]，使其具有 n 型半导体电特性，但其电阻率仍然较大，自由载流子数量较为有限。过渡金属元素掺杂作为提高 ZnO 薄膜电导率的最有效方法之一，可显著提升自由载流子的浓度[15]，使其电导率提高 1~2 个数量级。其中，Fe[16-17]、V[18]、Ni[19]、Cu[20]、Mn[17]和 Co[21-22]等元素已成功用作 ZnO 薄膜的掺杂改性，但目前关注掺杂对提升 ZnO 薄膜红外反射特性的研究仍较为鲜见。尤其是VIII B 族过渡元素 Co 的掺杂，因该元素的离子半径（0.065 nm）略小于 Zn^{2+}（0.074 nm），更有望取代 Zn^{2+}或进入晶格间隙，增加自由载流子浓度，从而较好地提升薄膜的导电率，以实现高红外反射特性。

本文基于 ZnO 薄膜较良好的红外反射性能，采用 Sol-Gel 法制备了 Co 掺杂 ZnO($Zn_{1-x}Co_xO$)薄膜，就不同 Co 掺杂量对薄膜物相结构、微观形貌、光学性能的影响进行了系统研究，并对其长期服役性能进行了模拟评估，以初步评价该薄膜在真空热力管道系

统中的耐久性能和保温性能。

1　实验

1.1　涂层制备

根据不同掺杂比例（$Zn_{1-x}Co_xO$，x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1），将一定量的四水合醋酸钴（$C_4H_6O_4Co{\cdot}4H_2O$，A. R.）和 0.1 mol 二水合乙酸锌（$C_4H_6O_4Zn{\cdot}2H_2O$，A. R.）分散于 200 mL 乙醇（C_2H_5OH，A. R.）中，然后加入 30 mL 三乙醇胺（$(HOCH_2CH_2)_3N$，G. R.）作为稳定剂，采用氨水（$NH_3{\cdot}H_2O$，质量分数 25%）调节 pH 至 5.5~6.5。将所得混合液置于 70 ℃下高速搅拌 3~5 h 后，继续室温陈化 3 d，以得到稳定的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 前驱体溶胶。采用孔径为 0.2 μm 的滤纸过滤上述溶胶，以除去少许沉淀及絮凝物，得到澄清透明的溶胶，备用。

采用镜面抛光的 316L 不锈钢（直径 40 mm）作为基片，将基片依次置于乙醇、丙酮中超声清洗 15 min，以去除表面有机物质；后在 5%（质量分数）草酸水溶液中活化 30 min 去除表面微量氧化物，以提高薄膜结合强度；最后用去离子水清洗 3 次，放入 60 ℃的高温干燥箱中充分干燥后备用。

利用提拉机将所得基片以 30 mm/min 的速度缓缓浸入溶胶，静置 1 min 后以相同速度提出，迅速转移至 150 ℃真空干燥箱中干燥 10 min。将以上操作重复 3 次，以获得适当厚度的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 前驱体薄膜。所得样品经充分干燥后置于 450 ℃真空管式炉中退火 3 h，以得到 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜。

1.2　涂层结构及性能测试

利用德国 Netzsch 公司生产的 STA449F3 型 TG-DSC 同步热分析仪，对大气气氛下的干凝胶进行热重-差热分析（TG-DSC），参数为室温~450 ℃，升温速率为 5 ℃/min。采用荷兰 PANalytical 公司生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪（XRD），对高温热处理后的 Co/ZnO 薄膜进行物相分析（CuKα，40 kV，40 mA）。采用日本电子株式会社生产的配有 EDS 分析仪的 JSM-7500F 型场发射扫描电子显微镜（FE-SEM），对涂层表面形貌和元素分布状况进行分析。采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的装配有积分球的 Nexus 型傅里叶变换红外光谱仪，测量薄膜在 4~6 μm 波段（对应热力管道的工作温度 250~400 ℃）的红外反射光谱。

2　结果与讨论

2.1　$Zn_{1-x}Co_xO$ 溶胶 TG-DSC 分析

图 2 为经减压干燥得到的 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 干凝胶在大气气氛中的 TG-DSC 曲线。凝胶受热过程根据失重情况可分为四个阶段：第一阶段对应第一个吸热峰（Peak 1），位于 96.9 ℃附近，主要由吸附在凝胶表面的物理吸附水及残留乙醇的挥发导致，查阅相关文献可知，此时的产物仍然为未定型的干凝胶[23]；第二阶段对应第二个吸热峰（Peak 2），位于 158.5 ℃附近，对应凝胶晶粒间片层结构水的脱除；第三阶段在 160~250 ℃区间内，包含第三个吸热峰（Peak 3），该阶段伴随有强烈的失重和吸热行为，对应金属有机前驱体的分解过程；第四阶段在 250~450 ℃区间内，包含两个吸热峰（Peak 4、Peak 5）及两个放热峰（Peak 6、Peak7），对应 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的结晶过程。Peak7 之后，样品的质量基本不发生变化，也未发现明显的吸放热情况，说明薄膜已经基本结晶，这与相关文献报道的最佳合成温度一致[24]。因此，可将热处理温度设定为 450 ℃，为保证结晶度，将热处理时间设定为 2 h。

2.2　薄膜物相结构分析

图 3a 为不同 Co 掺杂量的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜与 ZnO 标准卡片（PDF#36-1451）的 XRD 对照图谱。通过对比掺杂前后的 XRD 图谱可知，Co 的添加并未引

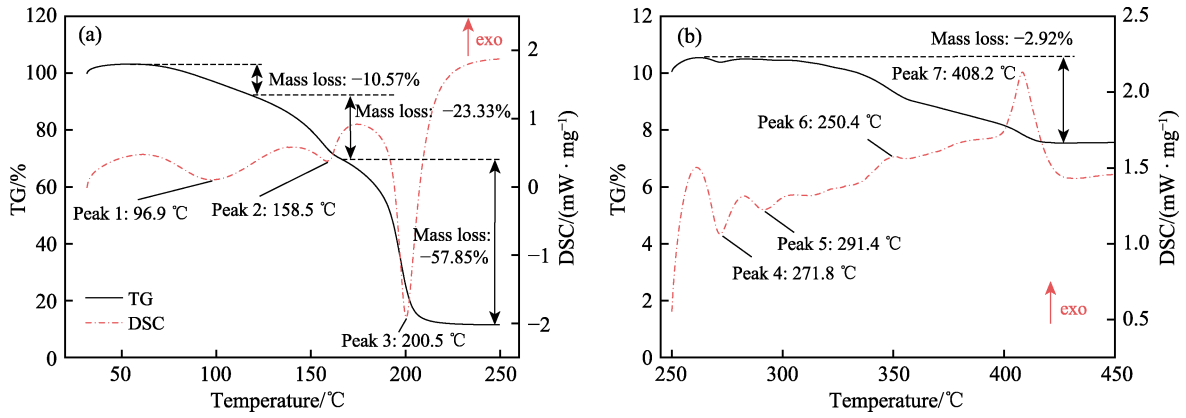
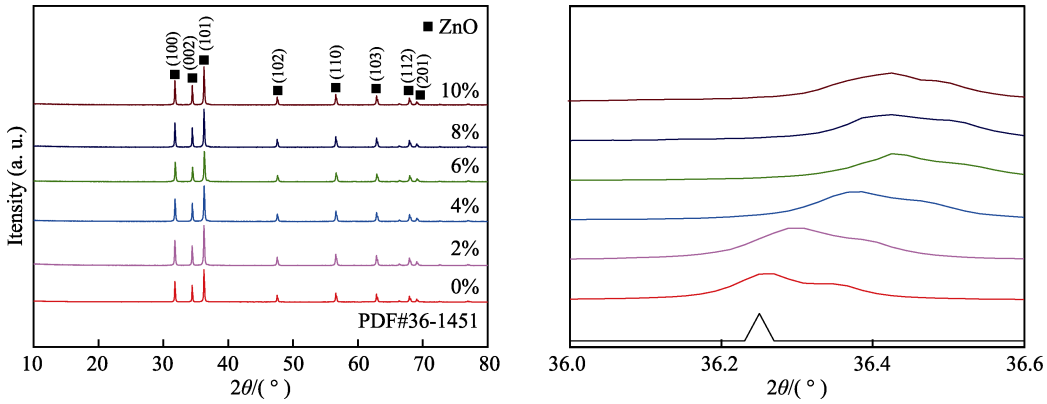


图 2　大气气氛中 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 干凝胶 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of the $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ xerogels in air

入新的物相结构，也未造成 ZnO 物相结构的明显变化，Co 掺杂前后的 ZnO 薄膜的物相结构与六角纤锌矿结构的 ZnO 标准卡片基本一致，且衍射峰未发生明显宽化现象，说明 Co 主要存在于晶胞内部而非晶格间隙，也未对晶胞造成过大的压应力而造成 ZnO 结晶质量下降。利用 Scherrer 公式计算主要衍射峰对应的晶粒尺寸，并求其平均值，结果如表 1 所示。由表 1 可得，Co 掺杂量未对 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的晶粒尺寸产生明显影响，各样品的晶粒尺寸保持在 35~50 nm 范围内。



a XRD图谱　　b (101) 衍射峰的放大图谱

图 3　不同 Co 掺杂量的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜 XRD 图谱及（101）衍射峰的放大图谱

Fig.3 XRD patterns of $Zn_{1-x}Co_xO$ films doped by different amounts of Co (Fig.2a) and magnified picture of (101) diffraction peaks (Fig.2b)

表 1　不同 Co 掺杂量的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的平均晶粒尺寸

Tab.1 Average grain size of $Zn_{1-x}Co_xO$ films doped by different amounts of Co

x	0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.1
Grain size/nm	43.5±6.6	41.8±4.7	40.2±4.6	42.1±5.1	44.3±5.3	44.7±7.9

图 3b 为 ZnO 的最强衍射峰（对应（101）晶面）的放大图谱，对比可知，Co 掺杂导致（101）晶面发生了择优取向。当 Co 掺杂量从 0%逐渐上升到 6%时，ZnO 的（101）衍射峰从低角度（36.25°）逐渐向高角度（36.43°）偏移；但随着 Co 掺杂量进一步提高至 8%，衍射峰不再继续发生偏移。这一现象主要是由于具有较小半径的 Co^{2+}（0.065 nm）进入到 ZnO 的晶格之中，占据了 Zn^{2+}（0.074 nm）在晶胞中的位置，引起了 ZnO 晶格常数的改变，增加了晶格不对称性，导致（101）晶面择优取向的发生。而随着 Co 添加量的提高，掺杂过程逐渐达到上限，富余的少量 Co 不再进入 ZnO 晶格，而是存在于 ZnO 晶格间隙中[25]或以微量的第二相（如非晶态氧化物、钴簇等）形式[26]存在。

2.3　薄膜微观结构分析

图 4 为不同 Co 掺杂量的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的表面微观形貌图。从图 4 中可看出，薄膜表面主要由粒径为 30~50 nm 的晶粒构成，晶粒分布均匀、表面结构致密。对比掺杂前后薄膜的微观形貌，可发现掺杂 Co 前，薄膜晶粒呈纳米晶状，晶粒之间有明显的空隙；掺杂 Co 后，薄膜晶粒尺寸未发现明显变化，其尺寸大小与 XRD 计算结果基本保持一致，但薄膜致密度出现明显上升，晶粒间的间隙消失。相关研究[27-28]表明，致密、平整的薄膜表面结构有利于降低红外发射率以提高反射率，同时还可提升涂层在服役过程中对基体的保护作用。随着 Co 掺杂量的逐渐提高，薄膜致密度呈现上升的趋势；当掺杂量提高至 8%后，薄膜的成膜性下降，表面出现少量孔洞和团聚物质；当掺杂量上升至 10%时，薄膜表面出现较多的团聚物质，可能是因过量掺杂而析出的 ZnO 或 Co 簇所致。

2.4　红外反射性能

图 5 为不同 Co 掺杂量的 $Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜的红外反射光谱，其中 4.2~4.4 μm 区间内的吸收峰主要由光谱测量时大气气氛中的 CO_2 吸收造成，对应于 CO_2 在 2349 cm^{-1} 处的不对称伸缩振动[29]。通过对比曲线可知，在光滑不锈钢表面涂敷 ZnO 反射层后，样品的红外反射率由纯不锈钢的 0.6355 提升至 0.7688；进一步掺杂 Co 元素后，试样红外反射率得到进一步提升，其中 6%Co 添加量的 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 薄膜对样品红外反射性能的提高最为明显，反射率达 0.8131；继续提高掺杂比例至 10%，反射率出现轻微下降，至 0.7978。掺杂过程中反射率变化的主要原因是：Co^{2+} 的适度掺杂（小于 6%）可引起薄膜内部载流子浓度的急剧增加，提高了其与光子发生弹性碰撞的几率，从而有效提高样品的红外反射率；然而，Co^{2+}的过度掺杂（大于 6%）会降低晶体的结晶质量并引起杂质

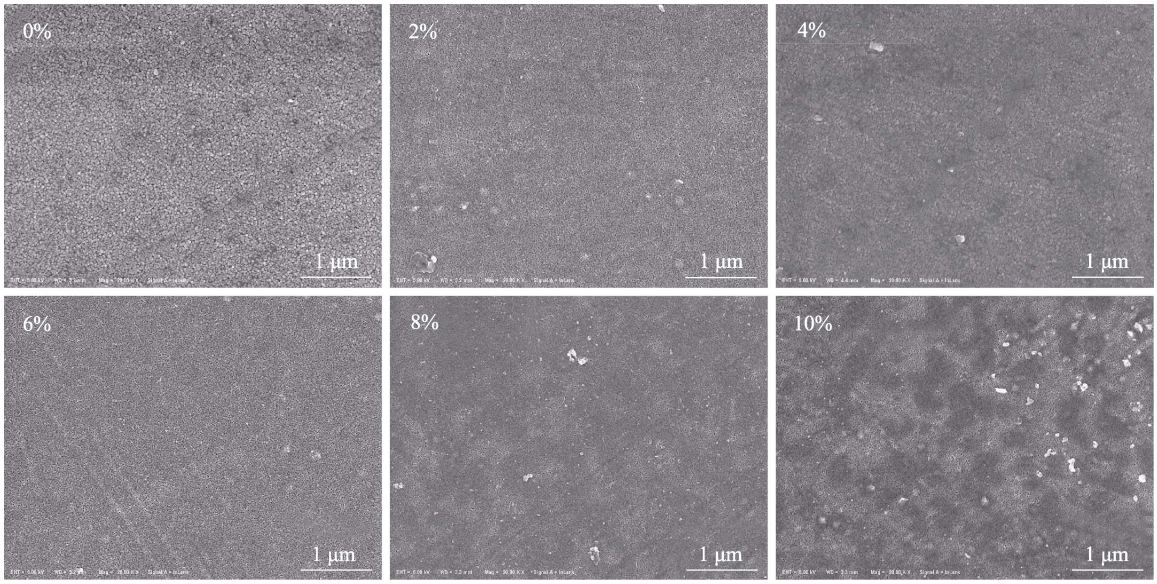


图 4　不同 Co 掺杂量的 Co/ZnO 薄膜表面形貌

Fig.4 SEM surface images Co/ZnO films with different Co doping amounts

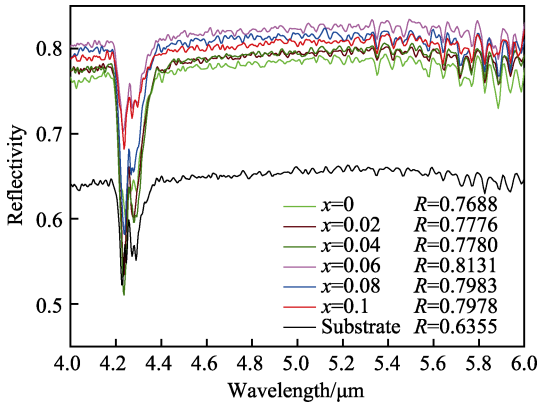


图 5　$Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜对样品红外反射性能的影响

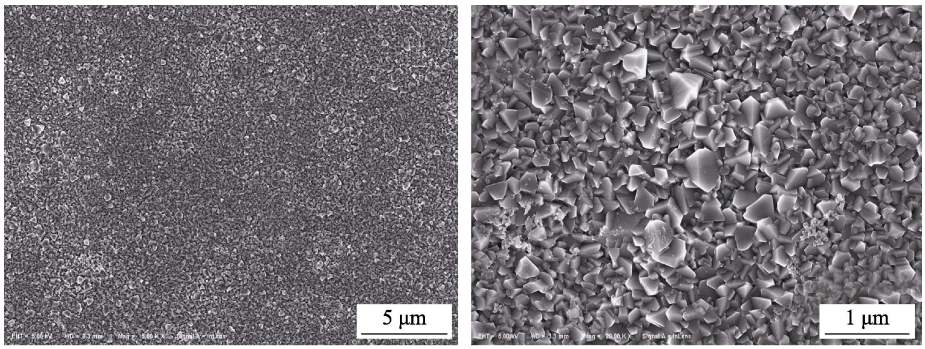
Fig.5 Influence of $Zn_{1-x}Co_xO$ films on the infrared reflectance of samples

堆积，增加了光子在晶界和缺陷处的吸收，从而导致薄膜的反射率降低[30]。

2.5　长期服役性能

为评估样品在长期服役过程中的性能表现，选取 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 薄膜和未涂敷不锈钢基体作为研究对象，对其进行了为期 28 d 的 400 ℃热处理。考虑到热力管道真空层的真空度较低，无法完全避免氧气对红外反射层的热腐蚀，故本实验选取大气气氛作为热处理气氛，以加速模拟长期服役过程中红外反射层的性能变化。图 6 为热处理后 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 薄膜的表面微观形貌。从图 6a 中可看出，经长期热处理后，薄膜结构致密，与基体附着良好，未发现明显空隙及裂纹；从图 6b 中可看出，服役过程中晶粒发生吞并和生长行为，晶粒尺寸发生了较大程度的增加，且尺寸均匀性明显下降。

对热处理后的薄膜表面进行元素分布分析，结果如表 2 所示。结合薄膜原始成分可知，长时间热处理并未造成薄膜元素组成的明显波动，其组分与设计组分基本一致，表明薄膜在高温有氧环境中具有较好的热稳定性。与此同时，元素分析结果未发现有 Fe 元素存在，证明薄膜可在不锈钢基体表面充分铺展，且在模拟服役过程中未出现裂纹和孔隙，表明其对不锈钢基体具有良好的保护作用，有利于延长热力管道的



a 低倍　　b 高倍

图 6　28 d 400 ℃热处理后 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 薄膜的表面微观形貌

Fig.6 Surface morphology of $Zn_{0.94}Co0_{.06}O$ film after heat treatment at 400 ℃ for 28 days: (a) low magnification (b) high magnification

表 2　热处理后 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 薄膜表面的元素分布

Tab.2 Elemental distribution of $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ film after heat treatment

Element	Wt.%	At.%
Zn	74.55	45.48
O	20.53	51.19
Co	4.92	3.33

使用寿命。

图 7 为经 28 d 400 ℃热处理后，有无 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 反射层的样品红外反射性能对比。从图 7 中可以看出，涂敷 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 反射层的样品仍能够保持 0.8018 的高反射率，相较初始值仅有 1.13%的衰减；而镜面不锈钢基体的反射率则从初始的 0.6355 进一步衰退至 0.5675，且在较短波段下降明显。造成以上差别的原因主要是：$Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 反射层具有致密、稳定的结构，热处理过程中未发生物相转变，薄膜的光学特性未发生根本性变化；但由于晶粒生长、尺寸均一度下降、缺陷增多等问题，造成试样在经过热处理后，红外反射率出现了轻微的下降。对于不锈钢试样，由于外层无保护膜，在大气环境中长期热处理后，发生了氧化并生成 Fe_3O_4、Cr_2O_3 等金属氧化物，这类氧化物多为典型的高红外辐射材料，在红外波段具有较好的吸收和辐射能力，导致样品的红外反射性能进一步下降，同时热氧腐蚀也将会对管道耐久性造成重大隐患。

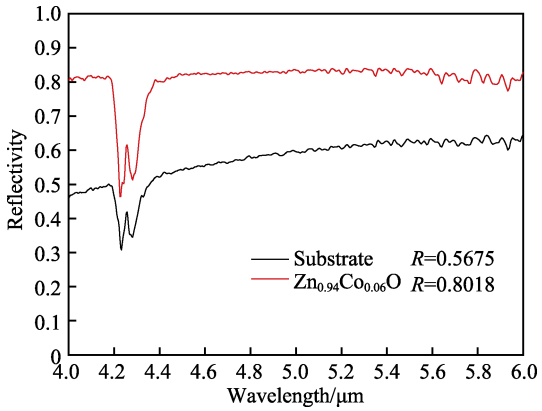


图 7　涂敷 $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ 反射层前后的光学服役性能对比

Fig.7 Comparison of optical service performance with and without $Zn_{0.94}Co_{0.06}O$ reflective layer

3　结论

1）当 Co 掺杂量不大于 10%时，$Zn_{1-x}Co_xO$ 始终保持稳定的六角纤锌矿结构，薄膜表面结构致密，晶粒尺寸分布均匀，有利于红外反射率的提高。

2）当 Co 掺杂量为 6%时，$Zn_{1-x}Co_xO$ 薄膜因载流子浓度的提高，显示出最佳红外反射性能，红外反射率为 0.8131；经 28 d 400 ℃有氧热处理后，仍能保持 0.8018 的较高反射率，显示出较好的长期服役性能。

3）结合 $Zn_{1-x}Co_xO$ 优良的红外反射性能和 sol-gel 法较好的工艺性能，为 $Zn_{1-x}Co_xO$ 红外反射薄膜的研究与应用提供了一定的指导意义。

参考文献：

[1] DYE S, KOPELOVE A, MILLS G L. Integrated and load responsive multilayer insulation, advances in cryogenic engineering[J]. Transactions of the cryogenics engineering conference, 2010, 55: 946-953.

[2] SHUKLA N, FALLAHI A, KOSNY J. Aerogel thermal insulation technology review and cost study for building enclosure applications[J]. Ashraetransactions, 2014, 120: 294-307.

[3] MAHFOUD M, EMADI D. Application of heat pipe technology in thermal analysis of metals[J]. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2005, 81(1): 161-167.

[4] MIAO D, JIANG S, SHANG S, et al. Effect of heat treatment on infrared reflection property of Al-doped ZnO films[J]. Solar energy materials and solar cells, 2014, 127: 163-168.

[5] 刘宏燕, 颜悦, 望咏林, 等. 透明导电氧化物薄膜材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2015, 35(4): 63-82.
LIU Hong-yan, YAN Yue, WANG Yong-lin, et al. Recent progress in study of transparent conducting oxide films[J]. Journal of aeronautical materials, 2015, 35(4): 63-82.

[6] 冯娴娴, 赵小如, 刘凯, 等. 新型透明导电氧化物薄膜 Nb-TiO_2 的研究进展[J]. 材料工程, 2009(9): 84-88.
FENG Xian-xian, ZHAO Xiao-ru, LIU Kai, et al. Development of novel transparent conducting oxide Nb-doped TiO_2 films[J]. Journal of materials engineering, 2009(9): 84-88.

[7] 王敏, 蒙继龙. 透明导电氧化物薄膜的研究进展[J]. 表面技术, 2003, 32(1): 5-7.
WANG Min, MENG Ji-long. Development of transparent conductive oxide films[J]. Surface technology, 2003, 32 (1): 5-7.

[8] TANAKA A, HIRATA M, KIYOHARA Y, et al. Review of pulmonary toxicity of indium compounds to animals and humans[J]. Thin solid films, 2010, 518(11): 2934-2936.

[9] KIM S S, CHOI S Y, PARK C G, et al. Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts[J]. Thin solid films, 1999, 347(1-2): 155-160.

[10] NATSUME Y, SAKATA H. Electrical and optical properties of zinc oxide films post-annealed in H_2 after fabrication by sol-gel process[J]. Materials chemistry and

physics, 2003, 78(1): 170-176.

[11] ZNAIDI L. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review [J]. Materials science and engineering: B (advanced functional solid-state materials), 2010, 174(1-3): 18-30.

[12] MAKINO T, SEGAWA Y, KAWASAKI M, et al. Band gap engineering based on $Mg_xZn_{1-x}O$ and $Cd_yZn_{1-y}O$ ternary alloy films[J]. Applied physics letters, 2001, 78(9): 1237-1239.

[13] LEE E C, KIM Y S, JIN Y G, et al. Compensation mechanism for N acceptors in ZnO[J]. Physical review B, 2001, 64(8): 1103.

[14] PARK C H Y, ZHANG S B, WEI S H. Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective[J]. Physical review B, 2002, 66(7).

[15] LIN C W, KE D J, CHAO Y C, et al. Atomic layer deposition of epitaxial ZnO on GaN and YSZ[J]. Journal of crystal growth, 2007, 298: 472-476.

[16] HUSSAIN S, KHAN Y, KHRANOVSKYY V, et al. Effect of oxygen content on the structural and optical properties of ZnO films grown by atmospheric pressure MOCVD[J]. Progress in natural science: Materials international, 2013, 23(1): 44-50.

[17] KHRANOVSKYY V, MINIKAYEV R, TRUSHKIN S, et al. Improvement of ZnO thin film properties by application of ZnO buffer layers[J]. Journal of crystal growth, 2007, 308(1): 93-98.

[18] IZYUMSKAYA N, AVRUTIN V, SCHOCH W, et al. Molecular beam epitaxy of high-quality ZnO using hydrogen peroxide as an oxidant[J]. Journal of crystal growth, 2004, 269(2-4): 356-361.

[19] ÖZTAS M, BEDIR M, KAYALI R, et al. Influence of the annealing conditions on the properties of InP thin films[J]. Materials science and engineering B (solid-state materials foradvanced technology), 2006, 131(1-3): 94-99.

[20] HE R, HOCKING R K, TSUZUKI T. Local structure and photocatalytic property of sol-gel synthesized ZnO doped with transition metal oxides[J]. Journal of materials science, 2012, 47(7): 3150-3158.

[21] WEI G, LI Z. ZnO thin films produced by magnetron sputtering[J]. Ceramics international, 2004, 30(7): 1155-1159.

[22] HIRSCH F R J, NARURKAR F V, CARRUTHERS F J. Management of injected hyaluronic acid induced Tyndall effects[J]. Lasers in surgery and medicine, 2006, 38(3): 202-204.

[23] 毛家玮, 丁思宇, 李永甲, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3/TiO_2 复合粉末的 sol-gel 法制备[J]. 中国表面工程, 2018(3): 143-151.
MAO Jia-wei, DING Si-yu, LI Yong-jia, et al. Preparation of plasma sprayed Al_2O_3/TiO_2 composite powder by sol-gel method[J]. China surface engineering, 2018(3): 143-151.

[24] ISMAIL A M, MENAZEA A A, KABARY H A, et al. The influence of calcination temperature on structural and antimicrobial characteristics of zinc oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method[J]. Journal of molecular structure, 2019, 1196: 332-337.

[25] 杨幼平, 张平民, 刘人生, 等. 前驱体对四氧化三钴形貌的影响与表征[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(2): 442-449.
YANG You-ping, ZHANG Ping-min, LIU Ren-sheng, et al. Influence of precursor on morphology of Co_3O_4 and characterization[J]. The chinese journal of nonferrous metals, 2011, 21(2): 442-449.

[26] LEE H J, JEONG S Y, CHO C R, et al. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO[J]. Applied physics letters, 2002, 81(21): 4020-4022.

[27] 王雅君, 徐国跃, 陈慧敏, 等. 固化温度对有机硅基低发射率涂层耐腐蚀性能的影响[J]. 材料研究学报, 2010, 24(6): 603-609.
WANG Ya-jun, XU Guo-yue, CHEN Hui-min, et al. Influence of curing temperature on anti-corrosion properties of silicone based composite coatings with low infrared emissivity[J]. Chinese journal of materials research, 2010, 24(6): 603-609.

[28] MAO J, DING S, LI Y, et al. Preparation and investigation of $MoSi_2$/SiC coating with high infrared emissivity at high temperature[J]. Surface and coatings technology, 2019, 358: 873-878.

[29] 张学清, 项金钟, 胡永茂, 等. 纳米 Al_2O_3 的制备及红外吸收研究[J]. 中国陶瓷, 2004, 40(1): 24-27.
ZHANG Xue-qing, XIANG Jin-zhong, HU Yong-mao, et al. Study on preparation and ir absorbency of nanoscale Al_2O_3[J]. China ceramics, 2004, 40(1): 24-27.

[30] 苏达根, 罗为, 钟明峰. 溶胶-凝胶法制备掺铝氧化锌薄膜及其近红外反射性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(3): 71-74.
SU Da-gen, LUO Wei, ZHONG Ming-feng. Preparation of Al-doped zinc oxide (ZAO) thin film by sol-gel process and its near-infrared reflective properties[J]. Electroplating and finishing, 2011, 30(3): 71-74.