

# 三氧化钨薄膜的光学特性和结构研究\*

许静<sup>1</sup>, 唐一科<sup>2</sup>, 徐艳<sup>2</sup>, 范瑛<sup>3</sup>

(1 重庆科技学院化学与生物工程学院, 重庆 400050; 2 重庆大学机械工程学院, 重庆 400044;

3 中国工程物理研究院结构力学研究所, 绵阳 621000)

**摘要** 用溶胶-凝胶法和直流反应磁控溅射法制备了表面均匀致密的三氧化钨薄膜,并用双光束紫外可见分光光度计和X衍射分别对薄膜的透光性、结构形态进行了测定;描述了退火温度对薄膜透光性和结构形态的影响,结果表明在高温(> 300℃)退火处理后薄膜的透光率下降,且退火温度越高透光率越低;在350℃以下退火处理后得到薄膜样品为非晶态,在350~400℃范围内退火处理,样品由非晶态向晶态转变。

**关键词** 溶胶-凝胶法 直流磁控溅射法 透光性 结构形态

## Optical and Structural Properties of Tungsten Oxide Films

XU Jing<sup>1</sup>, TANG Yike<sup>2</sup>, XU Yan<sup>2</sup>, FAN Ying<sup>3</sup>

(1 College of Chemistry and Bioengineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 400050;

2 College of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044; 3 Southwest Institute of Structural Mechanics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000)

**Abstract** Tungsten oxide films are prepared with sol gel and DC reactive magnetron sputtering methods. The light transmittance of the samples is investigated by double beam UV-VIS spectrophotometer. Amorphous state or crystalline state of tungsten oxide films annealed at different temperature is analyzed by XRD. Results show that light transmittance decreases with annealing temperature increasing when annealing temperature is above 300℃, and amorphous state changes to crystalline state at annealing range from 350℃ to 400℃.

**Key words** sol gel, DC reactive magnetron sputtering, light transmittance, structure

## 0 前言

三氧化钨薄膜是一种非常重要的功能材料,可以用作电致变色材料、光致变色材料、气致变色材料、热致变色材料等。三氧化钨薄膜的制备方法有:蒸发法、溅射法、溶胶-凝胶法、阳极氧化法、喷雾热解、原子层外延生长法、电沉积、脉冲准分子激光沉积法等<sup>[1-6]</sup>,本文采用溶胶-凝胶法和直流反应磁控溅射法制备三氧化钨薄膜材料。磁控溅射法具有化学成分易控制、薄膜附着力好、沉积速度快、工作气压较低等优点;溶胶-凝胶法则具有工艺简单、成本较低、低温合成、高度化学均匀性、材料形状多样性等优点。溶胶-凝胶法又可分为钨酸盐酸化法、钨粉过氧化聚钨酸法、钨酸盐的离子交换法、钨的醇盐水解法、氯化钨的醇化法等,本文采用的是工艺简单、无需保护气、低温合成的钨粉过氧化聚钨酸法。

## 1 实验方法

### 1.1 薄膜的制备

#### (1) 溶胶-凝胶法制备三氧化钨薄膜

将一定量的钨粉(98%)和双氧水(30%)混合反应,剧烈沸腾反应停止后,过滤,得到略带淡黄色的透明溶液,用铂丝除去未反应的双氧水。然后加入无水乙醇在80℃下蒸发约30min得到橙色透明溶胶,保存在干燥洁净的磨口瓶。本文采用旋转涂膜法成膜,在150℃下退火30min后得到无色透明的非晶态三氧化钨薄膜。如果要得到晶态三氧化钨薄膜,则需要更高

温度下进行热处理。

#### (2) 直流反应磁控溅射法

钨靶由纯度为99.9%的钨粉压制而成,衬底为透明平面玻璃(25mm×25mm),工作气体是氩气(>99.99%),活性气体是氧气(>99.99%),氧气和氩气的气压比为75%。工作压强是1.5Pa,溅射电流为0.12A,溅射电压为520V,靶距为7cm,溅射时间为45min。

### 1.2 样品的表征

两种方法制备的样品都用双光束紫外可见分光光度计、X衍射仪表征其透光性和结构形态,并对不同制备条件下得到的样品透光性和结构形态进行比较。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 WO<sub>3</sub> 薄膜的透光性

用WGZ-8双光束紫外可见分光光度计进行薄膜的透光性分析,入射光波长范围为200~800nm,透光率为0%~150%。图1中A为溶胶-凝胶法制备的样品退火前的透射光谱。该法样品的最大透光率和相应波长分别为:85.3%,556nm,波峰和波谷在350~600nm波长范围内,波峰波谷处的透光率差值为4.4%,在小于300nm的波长范围内透光率几乎全部为零。图1中B为用反应磁控溅射法样品的透射光谱,该样品的最大透光率和相应波长范围分别为:90.1%,572~582nm,波峰波谷在350~650nm波长内,波峰波谷处透光率差值约为21.2%。比较图1中A、B两条谱线可以看出两种方法制备的样品的透光

\* 国家自然科学基金委员会;中国工程物理研究院NSAF联合基金(10376045)

许静,女,1978年生,硕士,从事薄膜材料性能研究 Tel:023-60891674 E-mail:xujingxujin@126.com

率差异不大,磁控溅射法样品透射光谱的波峰波谷更明显,即磁控溅射法样品对于不同波长光的吸收差异大于溶胶-凝胶法样品。

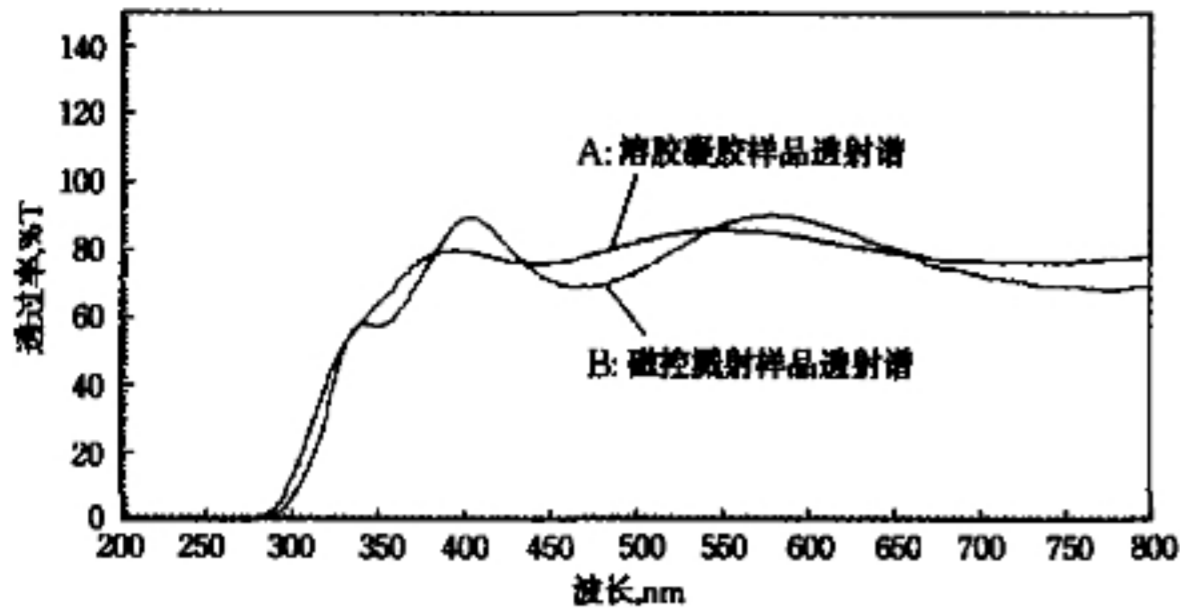


图1 溶胶-凝胶法和磁控溅射法样品退火前透射谱比较  
Fig. 1 Comparison of transmission spectra of samples by sol gel and magnetron sputtering before annealing

对于溶胶-凝胶法样品,退火温度越高,薄膜的透光率越低。图2为溶胶-凝胶法样品在不同温度下退火前后的透射谱的比较。在300℃下退火30min后,如图2(a)所示,样品透光率平均下降10%,波峰波谷的波长位置有向紫外波段移动的现象,但是不明显;如图2(b)所示,380℃退火后样品的透光率降低了20%~25%,且在偏红外部分的透光率下降特别明显,波峰数没有变化,波峰波谷处透光率差值变得更小;如图2(c)所示,400℃退火后薄膜透光率下降25%~30%,且在偏红外部分的透光率下降特别明显。对于磁控溅射法样品,当退火温度越高,薄膜透光率也越低,但当温度超过450℃以后,薄膜透光率的下降趋势减弱。

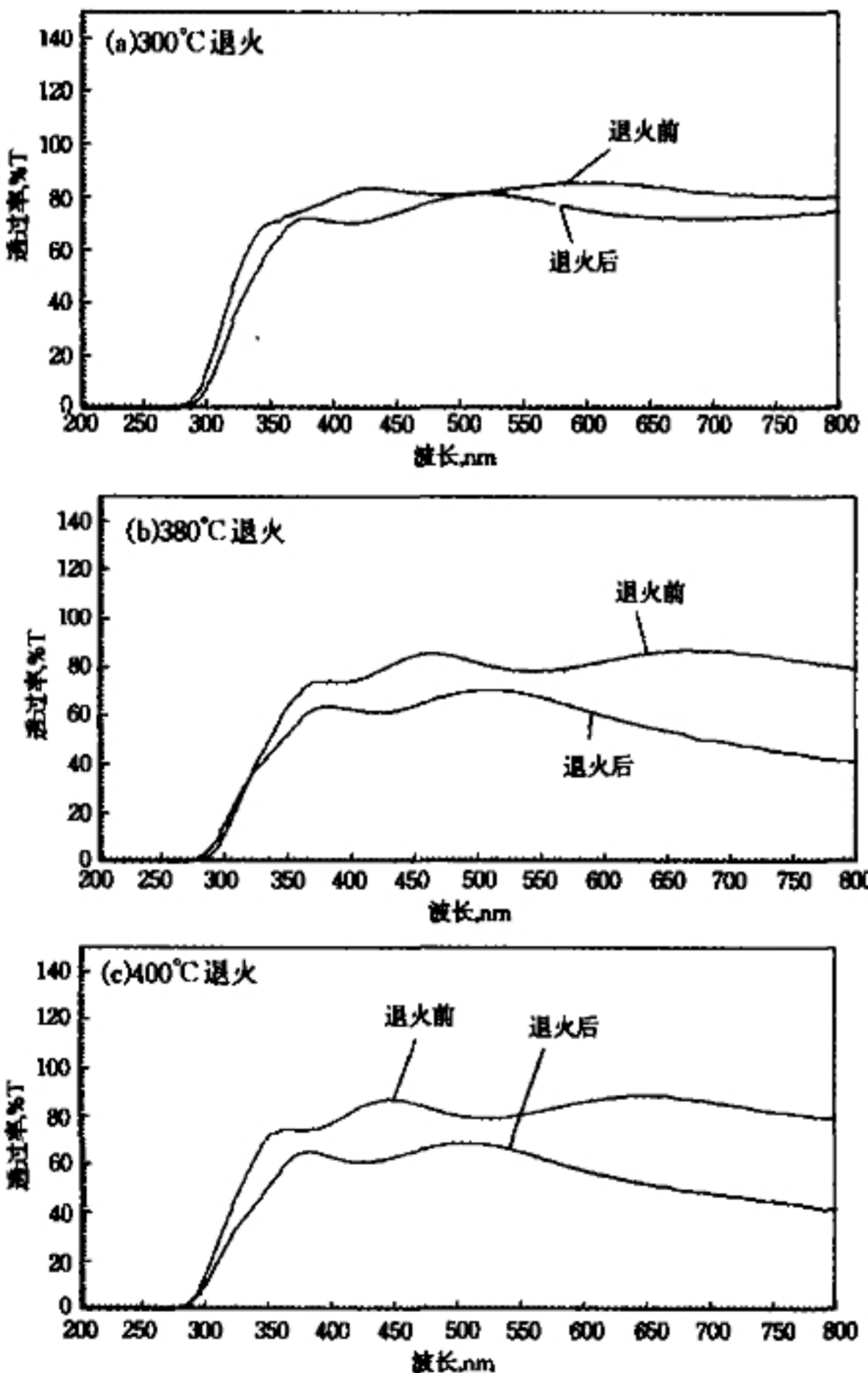


图2 溶胶-凝胶法样品在各种温度的透射谱比较  
Fig. 2 Comparison of transmission spectra of samples by sol gel after annealing at different temperature

图3为磁控溅射法样品在450℃和500℃退火前后的透射谱比较。如图3(a)所示,当退火温度在450℃时,薄膜的透光率平均下降约8%~10%,峰形和峰位几乎没有变化;如图3(b)所示,当退火温度在500℃时,薄膜的透光率平均下降约8%,峰位和峰形没有多大变化。

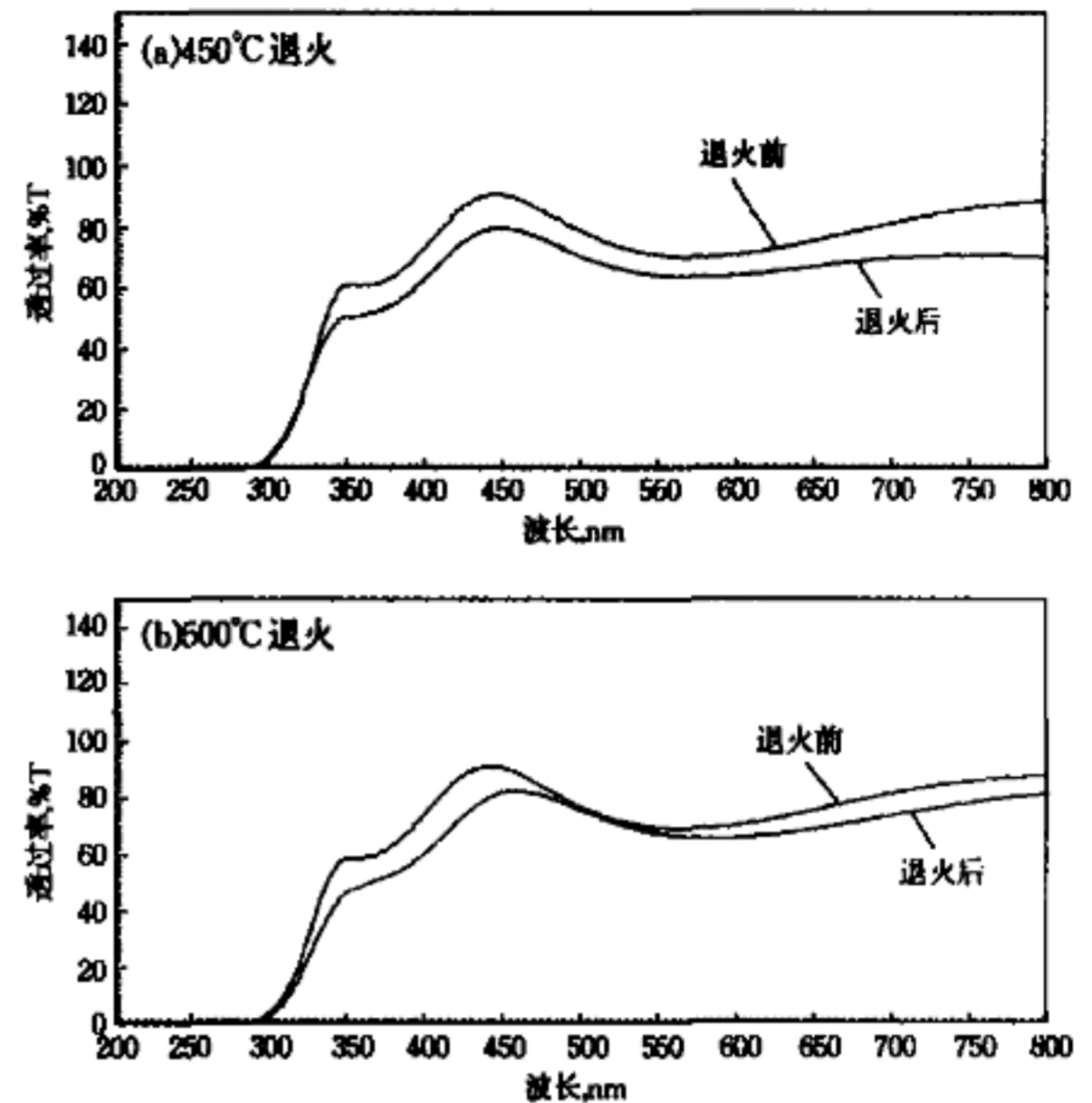


图3 磁控溅射法样品在不同温度退火前后的透射谱比较  
Fig. 3 Comparison of transmission spectra of samples by magnetron sputtering after annealing at different temperature

## 2.2 结构分析

本文采用岛津 XRD-600 衍射仪进行样品结构形态分析。不同温度下退火处理得到的三氧化钨薄膜样品的形态不同,它们的 X 衍射图如4所示。图4中 B、C、D、E、F、G 分别表示在300℃、360℃、380℃、400℃、450℃、500℃下退火处理样品的 X 衍射测试结果,这是用 Origin 绘图软件绘制而成的。溶胶-凝胶法样品在300℃下退火30min后得到的 X 衍射图中没有晶体衍射峰,说明薄膜仍为非晶态;溶胶-凝胶法样品在360℃退火处理30min后得到 X 衍射图,在  $2\theta$  为  $24^\circ$  附近有一个强度较弱的晶体衍射峰,说明样品中有少量三氧化钨晶体形成,大部分仍为非晶态。

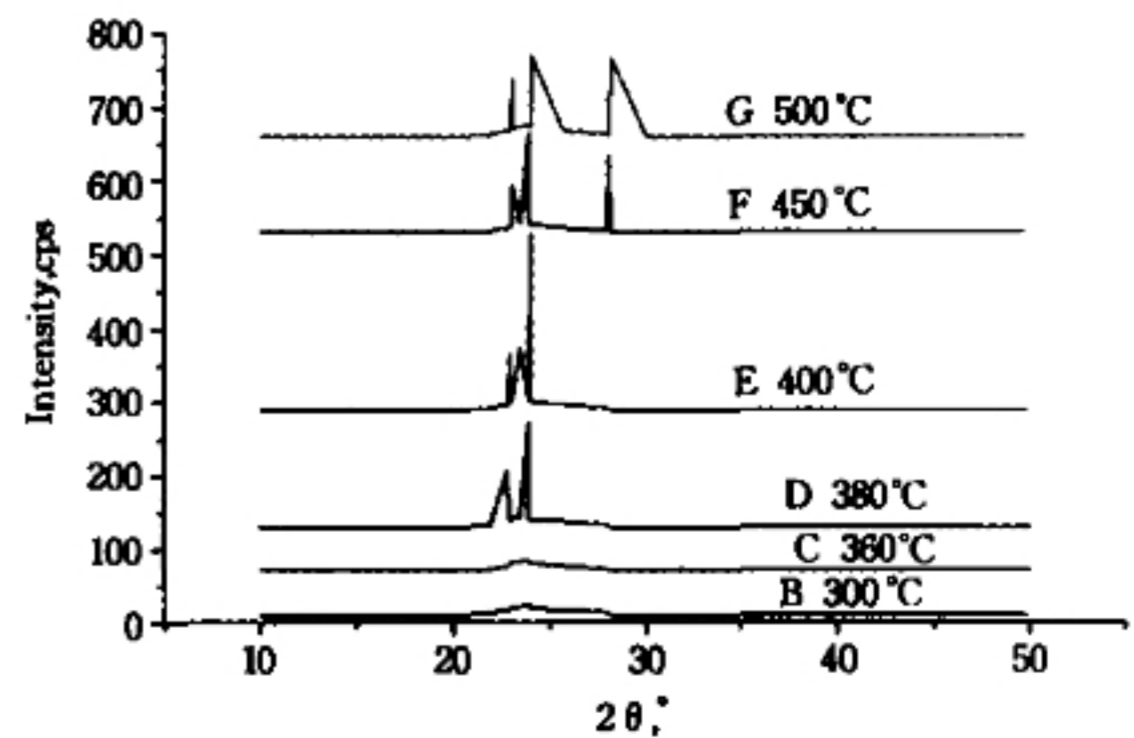


图4 WO<sub>3</sub> 薄膜在不同温度下退火处理后的 X 衍射图  
Fig. 4 XRD of WO<sub>3</sub> films by two methods after annealing at different temperature

溶胶-凝胶法样品在380℃下退火处理后得到的 X 衍射图,在  $2\theta$  处为  $23.960^\circ$  处有较强的晶体衍射峰,在  $22.90^\circ$  和  $25.640^\circ$  两处有强度相对较弱的晶体衍射峰;溶胶-凝胶法样品

在 400℃ 下退火处理后得到的 X 衍射图, 在  $2\theta$  为 24.0447° 处有强度很高的晶体衍射峰, 另外在 23.5600° 和 22.9850° 两处也有强度相对较弱的晶体衍射峰, 说明在 380℃、400℃ 下退火处理后三氧化钨薄膜样品的结构形态主要为晶态。

F 为直流反应磁控溅射法样品在 450℃ 下退火处理 30min 后得到的 XRD 图, 同样在  $2\theta$  处为 23.9600° 处有强度很高的晶体衍射峰, 在 23.1000° 和 23.5650° 两处也有强度相对较弱的晶体衍射峰, 另外在  $2\theta$  为 28.1400° 处多了一个强度相对较大的晶体衍射峰。同时该法样品在 500℃ 下退火处理后得到的衍射峰与 450℃ 的样品衍射峰很相似, 也是在 28.1446° 处多了一个较强的晶体衍射峰, 经分析判断应该是衬底在高温处理后产生的衍射峰, 而不是薄膜样品产生的衍射峰<sup>[7,8]</sup>。将 500℃ 和 400℃ 下退火处理得到的样品的 XRD 图相比较, 除了衬底产生的衍射峰, 其他衍射峰的位置和强度都很相似, 说明在 350~400℃ 温度范围内退火处理, 三氧化钨薄膜样品逐渐完成非晶态到晶态的转变。

### 3 结论

本文采用溶胶-凝胶法和磁控溅射法得到表面均匀致密的三氧化钨薄膜。表征结果表明: 两种方法制备的三氧化钨薄膜在退火前透光率相似, 在 300℃ 以上退火处理后薄膜样品的透光率下降, 且退火温度越高, 透光率越低; 在 350℃ 以下退火处理得到的三氧化钨薄膜样品为非晶态, 350~400℃ 范围内退火时, 薄膜样品逐渐完成非晶态到晶态的转变, 在 400℃ 以上退火

处理后, 衬底也产生了晶体衍射峰。样品的结构形态和光学性质对其气敏性能有很大的影响, 例如非晶态结构样品相对疏松多孔, 利于吸附气体, 对氢气的灵敏度可能高于晶态结构的样品, 所以该研究结果对我们下一步研究氢敏性能有一定的指导作用。

### 参考文献

- Baker A P, Hodgson S N B, Edirisinghe M J. Production of tungsten oxide coating, via sol gel processing of tungsten anion solutions[J]. Surf Coat Techn, 2002, 153: 184
- Tanner R E, Szekeres A, Goqova D, et al. Study of the surface roughness of CVD tungsten oxide thin films[J]. Appl Surf Sci, 2003, 218: 162
- Hiroharu Kawasaki, Tsuyoshi Ueda, Yoshiaki Suada, et al. Properties of metal doped tungsten oxide thin films for NO<sub>x</sub> gas sensors grown by PLD method combined with sputtering process[J]. Sensors and Actuators, 2004, B 100: 266
- Esra Ozkan, Lee Se Hee, Liu Ping, et al. Electrochromic and optical properties of mesoporous tungsten oxide films [J]. Solid State Ionics, 2002, 148: 139
- Li Y, Atashbar M Z, Ghantasala M K, et al. WO<sub>3</sub> thin films prepared by the sol gel process for ozone sensing[J]. Optoelectronic and Microelectronic Materials Devices, 1998. Proceeding, 1998. 306
- 曹全喜, 周晓华, 孙志, 等. Mn 在 SrTiO<sub>3</sub> 功能陶瓷中的作用. 压电与声光, 1998, 20(1): 59
- 仇萍荪, 田虎永, 罗维根, 等. 钇掺杂对 BST 薄膜材料性能的影响. 功能材料, 2001, 10(增刊): 1425
- K young Tae Kim, Chang Il Kim. Structure and dielectric properties of Bi doped Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> thin films fabricated by sol gel method. Microelectronic Eng, 2003, 66: 835
- Krupanidhi S B, Peng J C. Studies on structural and electrical properties of barium strontium titanate thin films developed by metallo organic decomposition. Thin Solid Films, 1997, 305: 144
- 刘茜. (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> 材料的制备与性能研究: [硕士学位论文]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2003
- Saha S, Krupanidhi B. Transient analysis in Al doped barium strontium titanate thin films grown by pulsed laser deposition. Appl Phys, 2001, 90(3): 1250
- Liang Ruihong, Dong Xianlin, Chen Ying, et al. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doping on the tunable and dielectric properties of BST/MgO composite for microwave tunable application. Mater Chem Phys, 2006, 95: 222
- Wang Ruey Ven, Paul C McIntyre, John D, et al. Effect of Y doping and composition dependent elastic strain on the electrical properties of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films deposited at 520℃. Appl Phys Lett, 2005, 87: 192906
- Liu Shaobo, Liu Meidong, Jiang henglin, et al. Mater Sci Eng, 2003, B99: 511
- Yang Xiaojing, Yao Xi, Zhang Liangying. The dielectrical properties of (B, Si) doped (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> thin films fabricated by sol gel technique. Ceram Int, 2004, 30: 1763
- Lorenz M, Hochmuth H, Schallner M, et al. Dielectric properties of Fe doped Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films on polycrystalline substrates at temperatures between - 35℃ and + 85℃. Solid State Electronics, 2003, 47: 2199
- Radhapiyari Laishram, Thakur O P, Prakash Chandra. Structural and dielectric properties of the system Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0.01</sub>Ti<sub>0.99</sub>O<sub>3</sub>. Mater Lett, 2003, 57: 1824
- Chong K B, Kong L B, Chen Linfeng, et al. Improvement of dielectric loss tangent of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable microwave devices. J Appl Phys, 2004, 95: 1416
- Liang Xiaofeng, Wu Wenbiao, Meng Zhongyan. Dielectric and tunable characteristics of barium strontium titanate modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition. Mater Sci Eng, 2003, B99: 366
- Wang S Y, Cheng B L, Wang Can, et al. Influence of Ce doping on leakage current in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> films. J Phys D: Appl Phys, 2005, 38: 2253
- Sang Sub Kim, Chanro Park. Leakage current behaviors of acceptor and donor doped Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. Appl Phys Lett, 1999, 75: 2554
- Cole M W, Joshi P C, Ervin M H. La doped Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films for tunable device applications. J Appl Phys, 2001, 89: 6336
- Saha S, Krupanidhi S Bi. Large reduction of leakage current by graded layer La doping in Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films. Appl Phys Lett, 2001, 79: 111
- 杨春霞, 周洪庆, 刘敏, 等. 稀土掺杂的 BSTO/MgO 铁电移相材料. 电子元件与材料, 2004, 23(9): 6

(上接第 335 页)