

# 氧浓度对磁控溅射 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜光学性能的影响\*

孙彩芹, 杨晓红, 闫勇彦, 张召涛

(重庆师范大学 物理与信息技术学院, 重庆 400047)

**摘要** 在不同氧浓度下,采用直流反应磁控溅射技术在玻璃基片上制备了Ti掺杂的WO<sub>3</sub>薄膜并在450℃退火。用X射线衍射(XRD)、分光光度计、台阶仪等对薄膜的结构和光学性质进行表征,分析了不同氧浓度对气敏薄膜的透射率、微结构及光学带隙的影响。结果表明,氧浓度增大,沉积速率越慢,膜厚度减小,薄膜的平均晶粒尺寸增大,晶面间距增大,透射率曲线随着氧浓度的增加逐渐向短波方向移动,表明薄膜的光学带隙宽度随氧浓度的增大而变大。

**关键词** 直流磁控溅射;氧浓度;Ti/WO<sub>3</sub>薄膜;微结构;透射率

中图分类号: TP212.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-6693(2009)01-0085-04

纳米WO<sub>3</sub>是一种典型的变色材料,具有很高的变色效率,可制备各种变色装置和灵巧调光器,实现对外部光源的智能控制<sup>[1-3]</sup>;同时作为过渡金属化合物的WO<sub>3</sub>也具有半导体特性,是一种优良的气敏材料<sup>[4-5]</sup>。WO<sub>3</sub>薄膜通过掺杂不同的金属元素后会明显地改善其某些特性,如提高薄膜的变色效果及增强其对气体的灵敏度和选择性等。

WO<sub>3</sub>薄膜掺杂一般都是向WO<sub>3</sub>中掺入贵金属离子或者是以WO<sub>3</sub>薄膜作衬底来溅射稀有金属。适度的掺杂为反应提供了更多的电子(或空穴),提高了电导率,改善其电学、光学性质。在以往的研究中,掺Ti的WO<sub>3</sub>薄膜能降低膜缺陷,延长膜的寿命等,比纯的WO<sub>3</sub>膜有更优越的光、电变色性能<sup>[6-9]</sup>。以往的研究大都采用溶胶-凝胶法<sup>[10-11]</sup>来制备薄膜,制备方法不同对薄膜的性质有很大影响。

本文用直流反应磁控溅射法制备了掺Ti的WO<sub>3</sub>薄膜,研究了制备时氧浓度对它的结构和光学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

用直流反应磁控溅射技术制备了不同氧浓度的Ti掺杂的WO<sub>3</sub>薄膜,所用靶材是掺Ti为3wt%的合金靶,直径为60mm,溅射气氛为O<sub>2</sub>与Ar的混合气

体,其O<sub>2</sub>比例分别占30%、45%、60%、75%和90%;系统的本底真空度为7×10<sup>-4</sup>Pa,溅射的工作压强为1.4Pa;电压为480V。溅射过程中保持混合气体总流量为40sccm,工作电压不变,时间为90min。衬底采用25mm×25mm的玻璃。

### 1.2 样品测试

采用HITACHI(日立)公司的U-4100双光束紫外/可见/近红外分光光度计,对不同氧浓度的Ti/WO<sub>3</sub>膜从波长为240~2500nm的垂直入射光测量了透射率。U-4100分光光度计噪声(500nm处)<0.000175,稳定性<0.0004A/h,波长精度<0.1nm,光度计精度<0.00075Abs。

采用岛津XRD-600X射线衍射仪表征晶相,衍射角2θ变化范围为5~60°,步长为0.05°,通过型号为Ambios XP-1台阶仪对薄膜的厚度进行测量,台阶仪的台阶高度重复率为1nm,竖直分辨率/量程为0.15nm/10um,1.5nm/100um,6.2nm/400um。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧浓度对Ti/WO<sub>3</sub>薄膜沉积速率的影响

沉积速率是描述薄膜沉积快慢的工艺参量,主要是为了在制备时有效地控制膜厚,通常用薄膜的平均厚度除以沉积时间来计算。影响薄膜沉积速率的因素很多,主要有射频功率、氧浓度、溅射气压、衬

\* 收稿日期 2008-03-07 修回日期 2008-06-13

资助项目 重庆市教委科学技术项目( No. KJ070804 )

作者简介 孙彩芹,女,硕士研究生,研究方向为功能薄膜,通讯作者 杨晓红, E-mail: y6928@cqu.edu.cn.

底温度<sup>[12]</sup>等。在这里主要分析氧浓度对 Ti/WO<sub>3</sub> 膜沉积速率的影响。

图1是 Ti/WO<sub>3</sub> 膜沉积速率与氧浓度的关系曲线。可以看出随着氧浓度的增加沉积速率减小,在氧浓度小于60%前沉积速率急剧下降;大于60%后速率下降减缓。这是由于在溅射气压一定的条件下,氧含量的增加使得 Ar 气的相对含量减少,能够电离的氩离子数目减少,溅射产额降低,从而沉积速率下降;另外,当氧含量很小时,靶表面形成的氧化物被迅速地溅射出去,使靶处于金属模式,当氧流量增加时,绝缘的氧化物 WO<sub>3</sub> 逐渐覆盖靶的表面,这时靶面由金属模式转变为反应模式。金属模式下靶表面有较高的溅射量,而在反应模式下靶面高度氧化,靶面的辉光处于橘红色,处于所谓的靶“中毒”状态,此时溅射量降低,沉积速率随之下降,因此在氧浓度大于60%时沉积速率下降迅速<sup>[13]</sup>。

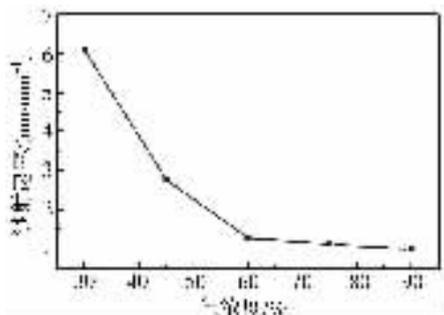


图1 氧浓度与沉积速率的关系

## 2.2 氧浓度对薄膜微结构的影响

X 射线衍射测试结果表明退火前 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜为非晶态,退火后出现晶态结构,图2是不同氧浓度(30%、45%和75%)在450℃条件下退火1h的X射线衍射谱。从图中可以看出,退火后 Ti/WO<sub>3</sub> 膜的衍射峰很明显,衍射数据与 WO<sub>3</sub> 的 JCPDS(No.33~1387)标准数据一致,主要为六方晶相结构;样品的衍射峰尖锐,表明结晶较佳。图中的衍射角 2θ 为 13.82°、22.98°、27.95°、36.55°,衍射峰分别与六方(WO<sub>3</sub>)晶系的(100)、(001)、(200)和(201)晶面对应。从XRD图谱上几乎看不出 TiO<sub>2</sub> 的谱线,这是由于制备样品所用合金靶中 Ti 的含量仅为3%,且膜的厚度只有五六百 nm, TiO<sub>2</sub> 可能尚未形成单独的物相,因而在 XRD 衍射峰中观察不到 TiO<sub>2</sub> 物相的存在<sup>[14]</sup>。随着氧浓度的增加,WO<sub>3</sub> 有向 001 晶面择优取向的趋势。文献<sup>[15]</sup>表明低的沉积速率下吸附原子的迁移率更高,促进了择优取向的形成,而高的沉积速率下,高能量的中性原子对膜层生长界面

的轰击效应更明显,吸附原子的迁移率变小,使薄膜的择优取向变得更加随机,这与图1的沉积速率曲线一致。

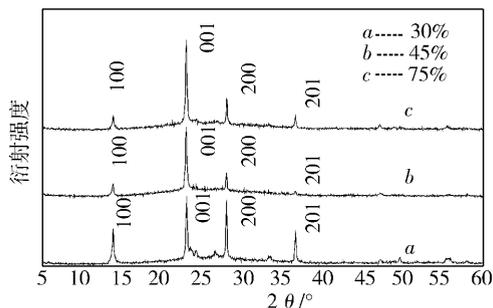


图2 不同氧浓度的 Ti/WO<sub>3</sub>XRD 图谱

由 XRD 测试的结果,对 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜进行了计算分析,利用谢勒公式(Scherrer's formula),晶粒直径为

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

其中  $k$  取 0.89,  $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$ ,  $\beta$  为峰的半高宽,  $\theta$  为衍射角。通过衍射峰半高宽,利用(1)式计算出了不同氧浓度 Ti/WO<sub>3</sub> 膜的晶粒度。有布拉格方程

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2)$$

由(2)式计算出晶面间距。相关计算结果列入表1,可以看出随着氧含量的增加,WO<sub>3</sub>(001)衍射峰峰位逐渐向低角度方向变化,且半高全峰(FWHM)逐渐减小,衍射峰相对强度增大,这表明薄膜的质量和取向性增强。同时随氧含量的增加,晶面间距由30%时的3.8664 nm增加到75%时的3.8727 nm,这是由于气体中氧浓度的增大,薄膜中的氧空位被填充,导致了薄膜的晶面间距增大<sup>[16]</sup>;而晶粒粒径则有68.57 nm增加到78.52 nm。

表1 不同 Ti/WO<sub>3</sub> 的微结构参数

样品	氧浓度	膜厚/nm	半高宽/°	峰位/°	粒度/nm	晶面间距/nm
1	30%	750	0.246 1	22.983 4	68.57	3.866 4
2	45%	450	0.235 4	22.977 6	69.50	3.869 1
3	75%	350	0.212 4	22.945 9	78.52	3.872 7

## 2.3 氧浓度对透光率及光学带隙的影响

图3是退火后的 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜的透射光谱,由于对紫外光有强吸收,使透射率在短波长处迅速下降,低于320 nm 接近于0,波长大于350 nm 后,透射率较高,并且膜的颜色是淡蓝色透明的;380~780 nm 之间透射率在70%~85%。可见 WO<sub>3</sub> 薄膜在可见光区有很高的透射率,氧浓度对透光率的影

响不是很大,但是不同氧浓度的样品的波峰波谷不尽相同。这是由于薄膜的厚度不同导致对同一波长的吸收不同,而且随氧浓度增加截止波长向短波方向移动,这说明氧浓度的变化影响了薄膜的光学带隙。

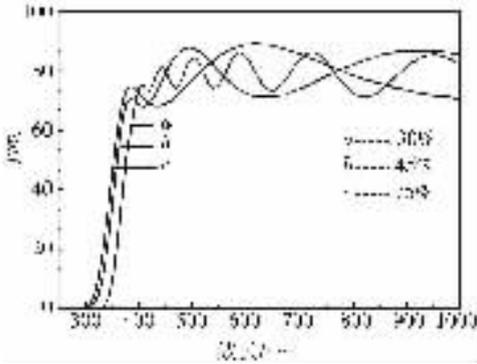


图 3 不同氧浓度的 WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 薄膜透射率图

透射率  $T$  与吸收系数  $\alpha$  存在着如下关系

$$T = A \exp(-\alpha d)$$

式中  $T$  是透射率,  $A$  是常数, 在吸收限附近接近于 1,  $d$  是薄膜的厚度。薄膜的吸收光子能量  $h\nu$  使电子在价带与导带间发生间接跃迁时, 吸收系数  $\alpha$  与禁带能  $E_g$  的关系可表示为

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = C(h\nu - E_g)$$

式中  $h\nu$  是光子能量,  $C$  是常数。

根据  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  与  $h\nu$  的依赖关系, 可以直接分析得到样品的光学带隙  $E_g$ 。图 4 为不同氧浓度的 WO<sub>3</sub>/Ti 薄膜样品的光学带隙  $E_g$  (即  $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$  的光子能量)。可以看出, 随氧浓度的增大, 薄膜的带隙变大, 这是由于氧浓度增大时, 薄膜中氧空位的数量减少, 因此载流子的浓度降低, 导致带隙变宽<sup>[17-18]</sup>。从图 5 看出相同条件下 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜比纯 WO<sub>3</sub> 薄膜的吸收边要向短波方向移动, 说明 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜带隙大约为  $3.0^{[3]}$ , 这与 Ti 掺入有关。

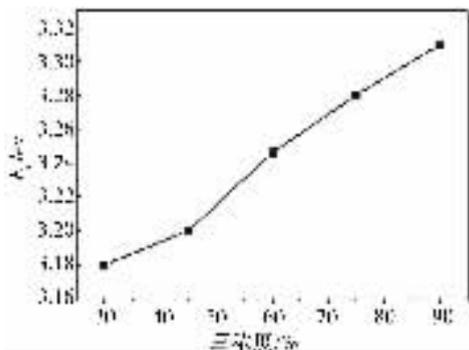


图 4 不同氧浓度的 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜的光学带隙

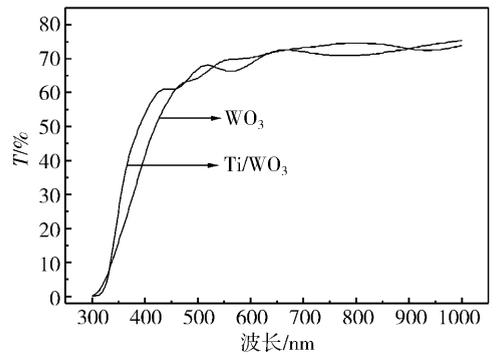


图 5 相同条件的 WO<sub>3</sub> 与 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜透射率图

### 3 结论

用直流反应溅射技术在玻璃基底上制备了氧浓度不同的 Ti/WO<sub>3</sub> 薄膜, 分析了氧浓度对薄膜的透光率、微结构及光学带隙的影响。

1) 分析了制备时氧浓度分别为 30%、45%、和 75% 的 Ti 掺杂的 WO<sub>3</sub> 薄膜的微结构。其 Ti/WO<sub>3</sub> 膜的晶体退火后结构主要为六方晶相, 随氧浓度的增大薄膜的平均晶粒尺寸增大, 晶面间距增大。

2) 描述了氧浓度对薄膜制备过程中的沉积速率的影响情况, 说明了在其它条件不变的情况下, 氧浓度越大沉积速率越慢的原因。

3) 对透射率的随氧浓度得变化情况进行了分析, 透射率曲线随着氧浓度的增加逐渐向短波方向移动, 表明薄膜的光学带隙宽度随氧浓度的增大而变大。

### 参考文献:

- [ 1 ] Waldner G , Bruger A , Gaikwad N S , et al. WO<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical purification of water[ J ]. Chemosphere , 2006 , 10 :1016-1022.
- [ 2 ] Rougier A , Blyr A. Electrochromic properties of vanadium tungsten oxide thinfilms grown by pulsed laser deposition [ J ]. Electrochimica Acta , 2001 , 46 :1945-1950.
- [ 3 ] Mohamed S H , Anders A. Structural , optical , and electrical properties of WO<sub>3</sub>(N<sub>y</sub>) films deposited by reactive dual magnetron sputtering[ J ]. Surface & Coatings Technology 2006 , 201 :2977-2983.
- [ 4 ] Granqvist C G. Electrochromic tungsten oxide films : Review of progress 1993-1998 Solar Energy [ J ]. Materials & Solar Cells , 2000 , 60 :201-262.
- [ 5 ] Krasove O , Orel B , Georg A , et al. The gasochromic properties of sol-gel WO<sub>3</sub> films with sputtered Pt catalyst[ J ]. Solar Energy , 2000 , 68 :541-551.
- [ 6 ] Yebka B , Pecquenard B , Julien C , et al. Electroanalytical

- Li<sup>+</sup> insertion in WO<sub>3-x</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxides [ J ]. Solid State Ionics , 1997 , 104 :169-175.
- [ 7 ] Satoshi H , Hideki M. Lifetime of amorphous WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films [ J ]. Thin Films J Electrochem Soc , 1991 , 138 ( 8 ) 2403-2408.
- [ 8 ] Krasovec U , Topic M ,Georg A , et al. Preparation and Characterisation of nano-structured WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> layers for photoelectrochromic devices[ J ]. Journal of Sol-Gel Science and Technology , 2005 , 36 :45-52.
- [ 9 ] 李不鱼 ,张莉 ,过家好 ,等. 染料敏化 TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> 薄膜电池的光电变色[ J ]. 化学物理学报 , 2005( 2 ) 247-251.
- [ 10 ] 杨秀培. 纳米氧化锌的制备及其研究进展[ J ]. 西华师范大学学报( 自然科学版 ) 2003 24( 3 ) 347-348.
- [ 11 ] Ozkan E , Tepehan F Z. Optical and structural characteristics of sol-gel-deposited tungsten oxide and vanadium-doped tungsten oxide films[ J ]. Solar Energy Materials & Solar Cells , 2001 , 68 :265-277.
- [ 12 ] 郑慧雯 ,章娴君 ,王显祥. CVD 法制备 SiO<sub>2</sub> 薄膜工艺条件的研究[ J ]. 西南师范大学学报( 自然科学版 ) , 2004 29( 2 ) 253-254.
- [ 13 ] 王贺权 ,沈辉 ,巴德纯 ,等. 氧流量对直流反应磁控溅射制备 TiO<sub>2</sub> 薄膜的光学性质的影响[ J ]. 中山大学学报( 自然科学版 ) 2005 44 36-39.
- [ 14 ] 潘晓民 ,谢有畅. X 射线定量法测单层分散阈值 [ J ]. 大学化学 2001 16( 3 ) 36-39.
- [ 15 ] Ward L P , Datta P K. Crystallographic structure of magnetron sputtered Nb coatings using reflection high energy electron diffraction studies[ J ]. Thin Solid Films , 1996 , 272 :52-59.
- [ 16 ] 郑丁葳 ,倪晟 ,赵强 ,等. 不同氧分压下直流反应溅射 ZnO 薄膜的结构和光学特性[ J ]. 光学学报 , 2007 , 72 ( 4 ) 739-743.
- [ 17 ] 秦国平 ,孔春阳 ,阮海波 ,等. 退火对 N-In 共掺杂 p 型 ZnO 薄膜结构和光电性质的影响[ J ]. 重庆师范大学学报( 自然科学版 ) 2008 25( 1 ) 65-66.
- [ 18 ] 陈甲林 ,赵青南 ,张君. 射频磁控溅射法制备 SnO<sub>2</sub> :Sb 透明导电薄膜的光电性能研究[ J ]. 液晶与显示 2005 , 20( 25 ) :406-410.

## Influence of O<sub>2</sub> Concentration on Structure and Optical Properties of WO<sub>3</sub>/Ti Thin Films Prepared by DC Sputtering

SUN Cai-qin , YANG Xiao-hong , YAN Yong-yan , ZHANG Zhao-tao

( College of Physics and Information Technical , Chongqing Normal University , Chongqing 400047 , China )

**Abstract :** The WO<sub>3</sub>:Ti thin films are prepared on glass substrates at different O<sub>2</sub> concentration by DC-reactive magnetron sputtering technology and then annealed at 450 °C. The films are characterized with X-ray diffraction ( XRD ) , ultraviolet visible transmittance spectroscopy ( UV-Vis ) and step devices. Optical properties , structural properties of Ti/WO<sub>3</sub> thin films are also studied. It is presented that the crystallite phase and the mean grain size vary considerably with the various annealing temperature. Finally , the Ti/WO<sub>3</sub> thin films with hexagonal structure are obtained. The result also shows that the O<sub>2</sub> concentration significantly affects the microstructures and transmittance of the films. With the increasing of O<sub>2</sub> concentration , the deposited velocity slows , the thickness of Ti/WO<sub>3</sub> thin films increasing , the mean size of particles increases and the interplaner spacing increases gradually. In addition , the transmittance curves move towards the shortwave , which indicates the optical band gap of Ti/WO<sub>3</sub> increasing with the increasing of O<sub>2</sub> concentration.

**Key words :** DC-reactive magnetron sputtering ; oxygen concentration ; Ti/WO<sub>3</sub> thin films ; microstructure ; transmittance

( 责任编辑 欧红叶 )