

文章编号: 1000-324X(2002)01-0139-06

WO₃/Si 纳米晶薄膜的脉冲准分子激光沉积及结构分析

方国家^{1,2}, 刘祖黎¹, 姚凯伦^{1,3}

(1. 华中科技大学激光技术国家重点实验室和物理系, 武汉 430074; 2. 襄樊学院物理系, 襄樊 441053; 3. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015)

摘 要: 采用脉冲准分子激光大面积扫描沉积技术, 在 Si (111) 单晶衬底上沉积了 WO₃ 薄膜. 采用 X 射线衍射 (XRD)、喇曼光谱 (RS)、付里叶红外光谱 (FT-IR) 及透射电镜扫描附件 (STEM) 对不同条件下沉积的样品进行了结构分析. 结果表明, 氧分压和沉积温度是决定薄膜结构和成份的主要参数. 在沉积温度 300°C 以上及 20Pa 氧压下得到了三斜相纳米晶 WO₃ 薄膜.

关 键 词: 三氧化钨薄膜; 纳米晶; 脉冲准分子激光沉积 (PLD); 结构分析; Si(111) 衬底
中图分类号: O 484 **文献标识码:** A

1 引言

WO₃ 薄膜在光学电致变色灵巧窗、信息显示器、低压压敏器、气敏传感器、航天器的抗反射涂层及红外发射调节等领域^[1~8] 有着广阔的应用前景.

在制作某些光学器件 (如多层薄膜电致变色器件) 时, 一方面要求 WO₃ 薄膜中的晶粒尽可能小, 以保证有较快的响应恢复速度, 因而沉积温度应尽可能的低; 另一方面为了保证薄膜与衬底附着良好, 使器件具有长期的稳定性, 需要有足够高的沉积温度. 因此需要找到一个最佳的工艺条件, 使薄膜在足够高温度的热处理而不使其晶粒长得过大. WO₃ 薄膜是迄今为止所发现的性能最优越的电致变色材料, 具有较高的致色效率, 较好的稳定性和成本较低等特点. 文献 [1,2,8] 介绍了沉积在透明导电衬底上的 WO₃ 薄膜的结构与性能, 对沉积在 Si 衬底上可用于航天器窗口器件的抗反射或红外发射调节薄层的 WO₃ 薄膜的研究报道很少^[6,7].

本实验采用 XeCl 准分子激光器 ($\lambda=308\text{nm}$) 在 Si 衬底上沉积了 WO₃ 薄膜. 用 XRD, STEM, FT-IR, Raman 光谱 (RS) 等分析手段研究了不同温度沉积薄膜的结构特性.

2 WO₃ 薄膜的激光沉积

2.1 靶材的制备

采用分析纯 WO₃ 粉末 (粒径约为 1 μm), 经研磨造粒压片, 放入马福炉中, 在大气环境下梯度升温至 800°C 下热处理 4h, 升温速率为 100°C/h, 形成 WO₃ 块体.

收稿日期: 2000-12-28, 收到修改稿日期: 2001-04-03

基金项目: 国家自然科学基金 (19775016); 湖北省自然科学基金 (99J049)

作者简介: 方国家 (1964-), 男, 博士, 副教授.

2.2 薄膜的制备

实验装置见文献 [9] 中的图 1. XeCl 准分子激光器 (Lamda Physik LPX 120icc) 输出激光波长为 308nm, 最高重复频率为 80Hz, 脉冲宽度为 36ns, 脉冲能量 0~400mJ 可调. 通过一焦距为 50cm 的石英透镜 (以 6r/min 的转速旋转) 将入射激光聚焦, 并以 45° 角入射到 WO_3 靶上, 聚焦后的光斑面积约为 1mm^2 . 靶直径约为 3cm, 聚焦后的激光以 6r/min 的速度, 2cm 的直径在靶表面扫描, 以实现大面积扫描淀积. 衬底为 Si(111) 单晶硅, 衬底 (基片) 与靶之间的间距可调. 采用碘钨灯加热基片, 用 EU-2 型可控硅温控器使其保持在所需的恒温度. 以 NiCr-NiSi 热电偶作测温传感器. 沉积时真空室采用机械泵加扩散泵抽真空, 本底真空度可达 10^{-3}Pa 以上. 沉积过程中通过微调针阀控制氧量和氧压, 为使每个激光脉冲着靶点的靶面情况相同, 靶台可以绕轴线转动. 沉积时衬底温度保持在 $100\sim 400^\circ\text{C}$. 然后, 将沉积在 Si 衬底上的薄膜进行 XRD, STEM, FT-IR, Raman 光谱分析.

3 实验结果与讨论

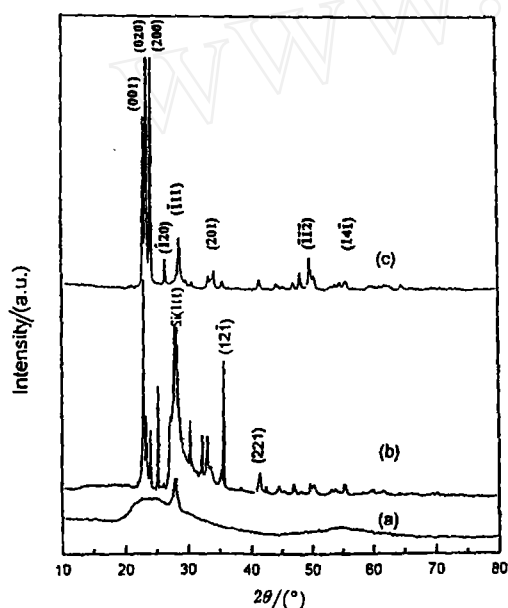


图 1 WO_3 薄膜的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of WO_3 thin films deposited on Si

(a) 200°C ; (b) 300°C ; (c) 400°C

3.1 沉积工艺参数

研究表明, 氧压主要在两个方面影响沉积结果, 一是薄膜的吸氧量, 与薄膜结构相联系, 二是到达基片表面粒子的动能与薄膜生长过程相联系. 实验表明, 当基片与靶面之间距离为 $3\sim 4.5\text{cm}$ 和氧压取为 $15\sim 20\text{Pa}$ 时, 所沉积的 WO_3 薄膜透光性能较好; 氧压越大, WO_3 薄膜的绝缘性能和透光性能越好, 但激光等离子体羽辉变小, 沉积速率减小. 无氧时所沉积的 WO_x 薄膜为黑色, 不透明, 其导电性接近于金属. 氧压为 10Pa 以下时, 所沉积的 WO_x 薄膜为蓝色, 半透明, 其导电性同半导体.

基片温度是决定基片表面吸附粒子的激活、迁移、成核的关键因素, 也是决定薄膜成相的主要因素之一. 实验表明, 常温下沉积的薄膜与衬底的结合不牢固, 容易脱落; 但如果沉积温度太高, 薄膜中晶粒长得过大, 会降低其电致变色响应和恢复速度. 本实验条件下得到的外延沉积薄膜所需基片温度的范围为 $100\sim 400^\circ\text{C}$.

在激光能量密度 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 与 $5\text{J}/\text{cm}^2$ 之间, 激光能量密度增大可提高沉积速率, 但也会导致薄膜质量的恶化. 激光能量密度太小时不能原位沉积薄膜, 这是因为激光能量密度太小时, 靶面出射粒子已不再具有与靶材相同的成份.

3.2 WO_3 薄膜的结构分析

薄膜的结构由 X 射线衍射 (XRD) (D/MAX-rB, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40kV , 100mA) 和透射电子

显微镜 (TEM) 扫描附件 (JEM 2000FXII/STEM, 120kV) 进行测量. 采用 MK I-1000 型显微激光 Raman 光谱仪测量不同条件下沉积薄膜的 Raman 光谱; 采用 Perkin Elmer 1760X FT-IR 红外光谱分析仪测量不同条件下沉积薄膜的红外光谱, 分析薄膜表面基团的振动模式, 可得到与薄膜成份及结晶状况相关的信息.

3.2.1 X 射线衍射 (XRD) 分析

在 Si(111) 基片上沉积的 WO_3 薄膜沉积温度分别为 100、200、300、400 $^{\circ}\text{C}$, 氧压为 20Pa. 其 X 射线衍射谱图如图 1 所示. 有关 X 射线衍射数据 (d_{hkl} , 2θ , $\frac{I}{I_0}$) 如表 1. 根据谱图及数据分析, 100 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的薄膜都为非晶态. 300 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的薄膜存在明显的衍射峰, 这表明薄膜呈多晶态. 这与采用其它工艺制备的 WO_3 薄膜的结晶温度相一致^[8]. 随着沉积温度的升高, 400 $^{\circ}\text{C}$ 时结晶度进一步增强, (200) 峰相对增强. 所得薄膜的衍射数据与 WO_3 的 JCPDS(No:20-1323) 标准数据一致. 表明所得薄膜具有三斜 (triclinic) 相结构. 沉积薄膜样品的平均粒径可采用 Scherrer 公式估算. 300 $^{\circ}\text{C}$ 下沉积薄膜的表面颗粒平均粒径为 10nm. 400 $^{\circ}\text{C}$ 沉积薄膜表面颗粒平均粒径为 30nm.

表 1 在硅片上不同温度沉积 WO_3 薄膜的 X 射线衍射数据

Table 1 X-ray diffraction data of WO_3 films deposited on Si substrates at 300 $^{\circ}\text{C}$ and 400 $^{\circ}\text{C}$

$2\theta/(^{\circ})$	$d_{hkl}/\text{\AA}$	Identified planes(hkl)	Relative intensity/%	
			400 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$
23.06	3.857	001	49	100
23.62	3.767	020	100	38
24.34	3.657	200	71	31
26.60	3.351	120	10	
28.72	3.108	111	16	58
33.28	2.692	201	5	28
33.74	2.656	220	6	14
35.52	2.527	121	3	13
41.62	2.169	221	4	11

根据上述 X 射线衍射数据, 采用文献 [10] 相同的处理方法, 可估算 WO_3 薄膜的晶格常数为 $a=0.7314\text{nm}$, $b=0.7533\text{nm}$, $c=0.3857\text{nm}$, 与 JCPDS(No:20-1323) 卡片标准数据基本吻合.

3.2.2 薄膜的扫描电镜 (STEM) 分析

采用 TEM 扫描附件 (STEM) 对在氧压 20Pa Si(111) 基片上不同温度沉积的 WO_3 薄膜进行表面扫描分析. 在 100 及 200 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的薄膜表面光滑均匀, 呈非晶态. STEM 难以分辨. 300 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的薄膜, 呈多晶态, 晶界明显, 晶粒分布均匀, 晶粒尺寸为 20~30nm, 如图 2(a) 所示. 400 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的薄膜, 呈多晶态, 晶界明显, 晶粒分布及形貌如图 2(b) 所示. 其晶粒明显长大, 晶粒尺寸为 50nm 左右, 分布较疏松, 存在孔隙. STEM 分析结果与 XRD 及 Raman 分析结果基本一致. STEM 扫描分析表明, 经 300 $^{\circ}\text{C}$ 及以上温度沉积的薄膜结晶度好, 晶粒分布均匀, 晶粒间界明显.

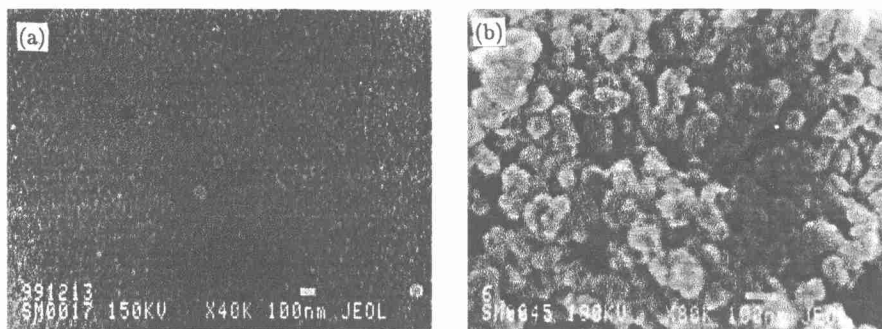


图 2 在 Si 上经不同温度沉积 WO_3 薄膜的电镜照片

Fig. 2 STEM micrographs of WO_3 thin films deposited on Si (111) at different temperatures

(a) 300°C; (b) 400°C

3.2.3 FT-IR 分析

采用 FT-IR 红外光谱分析仪, 分析薄膜表面吸附水及膜中羟基 ($-\text{OH}$) 的存在情况. 图 3 为 WO_3 的 FT-IR 谱. 由图 3 可知, 100°C 下沉积于硅片的 WO_3 薄膜, 在 1650cm^{-1} 附近存在微小的吸收峰, 说明薄膜表面可能存在微量的吸附水^[11], 且在 3400cm^{-1} 附近存在较大的缓变吸收峰, $3400\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 附近的扩展吸收峰对应于 $\text{O}-\text{H}$ 基的伸缩振动. 这表明在 100°C 下沉积的薄膜中存在一定的 $\text{O}-\text{H}$ 基.

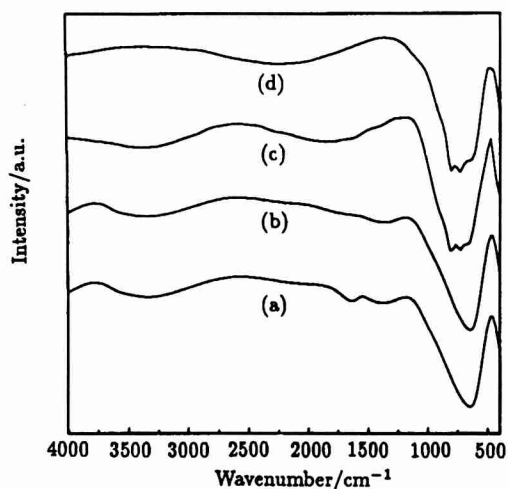


图 3 WO_3 薄膜的 FT-IR 谱

Fig. 3 FT-IR spectra of WO_3 thin films deposited at different temperatures

(a) 100°C or 200°C; (b) 300°C; (c) 400°C

200°C 沉积的薄膜, 无明显的表面吸附水的 1650cm^{-1} 吸收峰, 但在 3400cm^{-1} 附近仍然存在较大的缓变吸收峰. 100 和 200°C 沉积的薄膜在 657cm^{-1} 附近存在一个较大的吸收峰, 对应于非晶或微晶 WO_3 中 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键的伸缩振动^[12]. 300°C 时沉积的薄膜, 在 $3400\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 及 $1500\sim 2300\text{cm}^{-1}$ 附近存在扩展吸收峰, 在 724 及 808cm^{-1} 附近存在两个强的吸收峰, 对应于结晶 WO_3 中 $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ 键的伸缩振动^[12]. 说明 WO_3 薄膜已完全结晶. 在 1650cm^{-1} 附近无吸收峰, 说明薄膜表面不存在吸附水. 400°C 沉积的薄膜, 在 $3400\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 附近不存在扩展吸收峰, 说明薄膜中不存在 $\text{O}-\text{H}$ 基. 在 724 及 808cm^{-1} 附近也存在两个强的吸收峰, 而且吸收振动峰变强. 表明薄膜表面结晶度增强.

3.2.4 Raman 光谱分析

Raman 光谱是进行氧化物物相分析的一个有效工具^[13,14]. 在 800°C 下烧结 4h 的 WO_3 靶材的 Raman 谱如图 4(a) 所示. 存在 803 、 712 、 322 、 269 和 131cm^{-1} 等 WO_3 的特征 Raman 散射峰.

在氧压 20Pa 不同温度条件下沉积在 Si 基片上的 WO_3 薄膜的 Raman 谱峰如图 4(b) 所示. 100 或 200°C 沉积的 WO_3 薄膜无明显的结晶 WO_3 Raman 散射峰 (曲线 1), 只是在

950 及 790cm^{-1} 附近存在两个隆起的包络, 这两个峰分别对应于 $\text{W}^{6+}=\text{O}$ 及 $\text{W}^{6+}-\text{O}$ 键的振动^[15]. 950cm^{-1} 附近的谱峰对应于可能存在于薄膜内团簇表面和微空洞结构内氧原子双键 $\text{W}^{6+}=\text{O}$ 的伸缩振动模式. 由于这一双键的结合强于单键, 其振动频率高于单键的振动频率. 经 300°C 热处理的薄膜样品 (曲线 2), 在 712 和 803cm^{-1} 附近存在两个明显的 Raman 散射峰, 对应于氧化钨的形变与伸展振动模式, 属于三斜相的 WO_3 . 其它三个明显的 Raman 谱峰分别在 131 、 269 、 324cm^{-1} 附近. 200cm^{-1} 以下的 Raman 散射峰 (如 131cm^{-1} 等) 对应于三氧化钨的点阵振动模式^[13], 说明 WO_3 薄膜中晶粒已明显长大. 269 、 324cm^{-1} 附近的 Raman 散射峰分别对应于 $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ 及 $\nu(\text{W}-\text{OH}_2)$ 振动模式^[14]. 400°C 沉积的薄膜样品, 其 Raman 谱与曲线 (2) 无明显差别, 只是在强度上有一些变化. 上述分析结果与 XRD 及 STEM 分析结果一致.

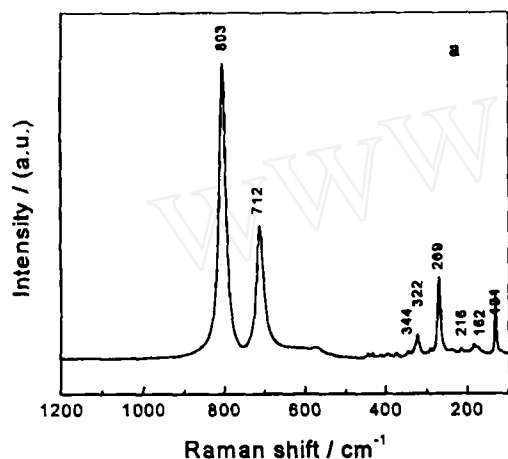


图 4(a) WO_3 靶材的 Raman 谱图

Fig. 4(a) Raman spectrum of WO_3 target

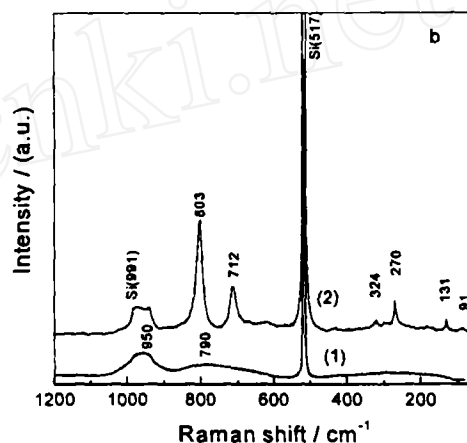


图 4(b) WO_3 薄膜样品的 Raman 谱图 (Si 衬底)

Fig. 4(b) Raman spectra of WO_3 thin films deposited on Si substrate at different temperatures (a) 100°C ; (b) 300°C

4 结论

1. X 射线衍射 (XRD)、喇曼光谱 (RS)、付里叶红外光谱 (FT-IR) 及透射电镜扫描附件 (STEM) 分析表明, 氧分压、衬底温度是决定薄膜结构及成份的关键工艺参数. 利用三斜相的 WO_3 靶材, 采用 PLD 工艺及 Si(111) 衬底, 氧分压为 $15\sim 20\text{Pa}$, 所沉积的 WO_3 薄膜透光性能较好; 氧分压越大, WO_3 薄膜的绝缘性能和透光性能越好. 无氧时所沉积的 WO_x 薄膜为黑色, 不透明, 其导电性接近于金属. 氧分压为 10Pa 以下时, 所沉积的 WO_x 薄膜为蓝色, 半透明, 其导电性同半导体. 在充足的氧气氛下 ($>20\text{Pa}$) 和沉积温度 $<200^\circ\text{C}$ 时, 制备成功非晶 WO_3 薄膜; 在 300°C 以上温度沉积, 得到了三斜相的纳米晶 WO_3 薄膜.

2. 采用 Si 基片, 在氧分压 20Pa 和 300°C 时, 沉积的薄膜, 呈多晶态, 晶界明显, 晶粒分布均匀. 晶粒平均尺寸为 $20\sim 30\text{nm}$. 400°C 沉积的薄膜, 呈多晶态, 晶粒分布呈开放型多孔结构, 晶粒平均尺寸为 $30\sim 50\text{nm}$.

参考文献

- [1] Lee S H, Cheong H M, Edwin C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75** (11): 1541-1543.
- [2] Green Mino. *Ionics*, 1999, **5**: 161-170.
- [3] 王 豫, 扎卡利亚, 姚凯伦. 科学通报, 1998, **43** (20): 2238-2239.
- [4] Cantalini C, Sun H T, Faccio M, *et al.* *Sensors and Actuators B*, 1996, **31**: 81-87.
- [5] Svenson J S E M, Granqvist C G. *Solar Energy Mater.*, 1984, **11**: 29-34.
- [6] Devries M J, Trimble C, Tiwald T E, *et al.* *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, **17** (5): 2906-2910.
- [7] Trimble C, Devries M J, Tiwald T E, *et al.* *Thin Solid Films*, 1999, **355-356**: 26-34.
- [8] Ashirt P V, Bader G, Truong Vo-Van. *Thin Solid Films*, 1998, **320**: 324-328.
- [9] 方国家、刘祖黎、姚凯伦 (FANG Guo-Jia, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (4): 653-657.
- [10] Fang Guojia, Liu Z L, Yao K L. *Physica Status Solidi A*, 1996, **156** (1): 15-20.
- [11] Daniel M F, Desbat B, Lassegues J C. *J. Solid State Chem.*, 1987, **67**: 235-247.
- [12] Nishide T, Mizukami F. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1996, **15**: 1149-1151.
- [13] Lee S H, Deb S K. *Electrochimica Acta*, 1999, **48** (18): 3111-3114.
- [14] Lee S H, Cheong H M, Edwin C, *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (26): 3908-3910.
- [15] Haro-Poniaowski E, Jouanne M, Morhange J F. *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **127-129**: 674-678.

Preparation and Structure of Nano-crystalline $\text{WO}_3(\text{Si})$ Thin Films by Pulsed Excimer Laser Deposition

FANG Guo-Jia^{1,2}, LIU Zu-Li¹, YAO Kai-Lun^{1,3}

(1. National Lab. of Laser Technology and Department of Physics, Huazhong Univ. of Sci. & Tech., Wuhan 430074, China; 2. Department of Physics, Xiangfan Univ., Xiangfan 441053, China; 3. International Center for Material Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract: WO_x thin films were successfully synthesized on Si (111) substrate at different conditions by using scanning excimer laser ablation technique. The structure of WO_x thin films deposited at different conditions was analyzed by STEM, XRD, RS. The thin films deposited at 300 and 400°C under 20Pa oxygen pressure showed nano-crystalline triclinic structure. The experimental results illustrate that the oxygen pressure and the deposition temperature are two important parameters for determining the structure and chemical composition of the synthesized thin films.

Key words WO_3 thin films; nano-crystalline; PLD technique; structural analyses; preparation conditions; Si (111)