

## 掠射角溅射沉积纳米结构氧化钨薄膜

王美涵<sup>1</sup>, 温佳星<sup>1</sup>, 陈 昀<sup>1</sup>, 雷 浩<sup>2</sup>

(1. 沈阳大学 机械工程学院, 沈阳 110044; 2. 中国科学院 金属研究所 材料表面工程研究部, 沈阳 110016)

**摘 要:** 采用掠射角反应磁控溅射法在室温下沉积了纳米结构氧化钨( $\text{WO}_3$ )薄膜, 并对薄膜进行热处理。利用场发射扫描电镜(FE-SEM)和X射线衍射仪(XRD)对氧化钨薄膜的形貌和结构进行了表征。当掠射角度为 $80^\circ$ 时, 采用直流电源沉积的氧化钨薄膜具有纳米斜柱状结构, 而采用脉冲直流电源沉积的薄膜呈现纳米孔结构。纳米薄膜经 $450^\circ\text{C}$ 热处理3 h后, 纳米斜柱彼此连接, 失去规整结构, 而纳米孔结构的孔尺寸变大。XRD分析表明室温沉积的氧化钨薄膜具有无定形结构, 经 $450^\circ\text{C}$ 热处理1 h后, 转变为单斜晶相。具有纳米斜柱状或纳米孔结构氧化钨薄膜的光学调制幅度在波长600 nm时达到60%, 且电致变色性能可逆。

**关 键 词:** 氧化钨薄膜; 纳米结构; 掠射角; 磁控溅射

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Nano-structured $\text{WO}_3$ Thin Films Deposited by Glancing Angle Magnetron Sputtering

WANG Mei-Han<sup>1</sup>, WEN Jia-Xing<sup>1</sup>, CHEN Yun<sup>1</sup>, LEI Hao<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Shenyang University, Shenyang 110044, China; 2. Surface Engineering of Materials Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** Nano-structured tungsten oxide ( $\text{WO}_3$ ) thin films were deposited at room temperature by glancing angle reactive magnetron sputtering and then annealed at  $450^\circ\text{C}$  in air. The films were characterized by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD). The  $\text{WO}_3$  thin film deposited by DC magnetron sputtering at  $80^\circ$  glancing angle exhibited oblique nano-column structure, while deposited by pulsed DC magnetron sputtering at the same angle exhibits nano-pore structure. After annealing at  $450^\circ\text{C}$  for 3 h, the oblique nanocolumns are conjunct with each other but the nano-pore structured remains with bigger pore size. XRD analysis reveals that  $\text{WO}_3$  thin films deposited at room temperature demonstrate amorphous structure. The amorphous structure will transfers to monoclinic phase after annealing at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h. Transmittance difference between colorization and bleaching of nano-structured  $\text{WO}_3$  thin film reaches 60% at wavelength of 600 nm. Electrochromic properties of nano-structured  $\text{WO}_3$  thin films are highly reversible.

**Key words:**  $\text{WO}_3$  thin films; nano-structured; glancing angle; magnetron sputtering

氧化钨( $\text{WO}_3$ )薄膜因具有良好的致色性能, 在电致变色器件领域有着广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。众所周知, 氧化钨薄膜电致变色响应特性强烈依赖于薄膜的内

在结构特性<sup>[3]</sup>。因此, 为了提高氧化钨薄膜的电致变色性能, 大量的研究工作致力于开发具有新颖表面形貌和特殊纳米结构的氧化钨薄膜<sup>[4-7]</sup>。

收稿日期: 2018-03-27; 收到修改稿日期: 2018-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(51302175); 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LJQ2014132)

National Natural Science Foundation of China (51302175); Program for Liaoning Excellent Talents in University (LJQ2014132)

作者简介: 王美涵(1977-), 女, 教授. E-mail: wangmhdcip@aliyun.com

纳米结构氧化钨薄膜的制备方法有很多种,如喷雾热解法<sup>[8]</sup>、溶胶-凝胶浸渍涂覆法<sup>[9-10]</sup>、水热合成法<sup>[11]</sup>、化学气相沉积法<sup>[12]</sup>和物理气相沉积法<sup>[13]</sup>等。然而,上述方法制备出的氧化钨薄膜的纳米尺寸、分布和取向都是随机的,导致其电致变色性能的重复性差,难以实际应用。虽然利用电子束光刻技术、纳米光刻技术和模板生长等方法可以实现规整纳米结构氧化钨薄膜的制备<sup>[14-15]</sup>,但是需要昂贵的设备和复杂的工艺过程,不能满足工业生产的实际需要。

掠射角沉积(GLAD)技术是一种基于物理气相沉积过程,制备具有规整和复杂纳米结构薄膜的方法<sup>[16-18]</sup>。其特点是衬底不再垂直面对气相粒子流,而是倾斜一定角度,此时,气相原子受到自阴影效应的影响,抑制吸附原子的表面扩散,导致在衬底表面上形成孤立纳米结构。在室温下沉积可明显降低吸附原子的表面迁移,进而促进孤立纳米柱的形成。此外,在磁控溅射系统中使用掠射角沉积技术,拓宽了沉积粒子分布的角度,可以通过调节和优化沉积参数精确控制纳米结构的形貌、尺寸和密度<sup>[19-20]</sup>。

本工作分别采用直流和脉冲直流电源,利用掠射角磁控溅射法沉积具有纳米结构的氧化钨薄膜,重点考察氧化钨薄膜的形貌和结构特点。与传统磁控溅射法沉积所得氧化钨薄膜进行比较,研究掠射角度对氧化钨薄膜表面形貌和纳米结构的影响,为氧化钨薄膜致色器件性能的提高和应用提供理论依据。

## 1 实验方法

### 1.1 氧化钨薄膜的制备

衬底分别选用石英玻璃( $\text{SiO}_2$  含量 $\geq 99.99\%$ , 尺寸:  $\phi 2.5 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ )、硅片(尺寸:  $\phi 2.5 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ )和 ITO 透明导电玻璃(尺寸:  $\phi 2.5 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ , 方阻:  $10 \Omega/\square$ ), 其中石英玻璃和 ITO 透明导电玻璃依次用洗液、去离子水、丙酮和乙醇超声清洗 15 min, 取出后真空烘干, 紫外线辐照后, 放在无尘器皿中备用; 硅片经  $550^\circ\text{C}$  热处理 30 min 以去除表面附着污染物。

采用直流或脉冲直流磁控溅射系统沉积氧化钨薄膜, 衬底放置在自制掠射角旋转台的金属衬底座上<sup>[21]</sup>。溅射靶材选用金属钨靶, 纯度 $\geq 99.95\%$ , 尺寸为  $\phi 100 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。使用油泵和分子泵将真空室内的本底真空度抽到  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 。通入氩气(纯度 $\geq 99.99\%$ )至 1.2 Pa, 在衬底座上施加  $-1000 \text{ V}$  偏压, 轰击衬底 2 min, 以清除衬底表面吸附的空气污染物。然后, 预溅射靶材表面 5 min, 再进行薄膜沉积。当溅射沉积氧化钨薄膜时, 采用氩气和氧气(纯度

$\geq 99.99\%$ )混合气为工作气体, 保持溅射气体总压强为 0.5 Pa, 直流溅射功率为 250 W, 靶材与衬底距离为 10 cm。使用脉冲直流电源时, 直流溅射功率为 215 W, 脉冲频率为 15 kHz, 其它参数与直流电源相同。掠射角磁控溅射沉积氧化钨薄膜原理如图 1 所示<sup>[22]</sup>。通过改变掠射角度  $\alpha$  沉积得到系列氧化钨薄膜。沉积所得的薄膜经  $450^\circ\text{C}$  空气气氛中热处理以提高其晶化程度。

### 1.2 氧化钨薄膜结构和形貌表征

薄膜表面和断面形貌测试在日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)上完成, 电子枪加速电压为 25 kV。为了提高氧化钨薄膜的导电性获得清晰图像, 在其表面镀上 5~10 nm 厚的金属铂层。

在日本理学电机株式会社生产的 X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX-RA)上进行薄膜晶体结构分析, 扫描范围  $2\theta$  在  $10^\circ \sim 60^\circ$  之间, 扫描速度为  $2^\circ/\text{min}$ , 扫描步长为  $0.01^\circ$ 。根据 Scherrer 公式, 计算薄膜晶粒尺寸。

在美国 PerkinElmer 公司生产的紫外-可见-近红外分光光度计(LAMBDA750)上测量薄膜透射率, 扫描范围在 350~800 nm, ITO 透明导电玻璃作为参比。

### 1.3 氧化钨薄膜电致变色测试

在天津艾达恒晟科技发展有限公司生产的 A25328 型电化学工作站上进行氧化钨薄膜的电化学着色/褪色测试。测试采用传统的三电极体系, 沉积在 ITO 透明导电玻璃上的氧化钨薄膜作为工作电

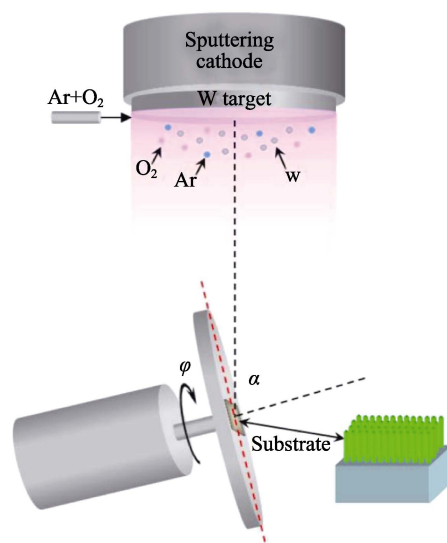


图 1 掠射角磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of glancing angle magnetron sputtering of  $\text{WO}_3$  thin films<sup>[22]</sup>

极, 金属铂片作为对电极, 饱和  $\text{Hg}/\text{HgO}$  作为参比电极, 电压扫描范围为  $\pm 1.8 \text{ V}$ , 扫描速率为  $30 \text{ mV/s}$ 。以  $1 \text{ mol/L}$  的高氯酸锂/丙烯碳酸酯( $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ )作为电解质。

## 2 结果与讨论

### 2.1 掠射角直流溅射沉积氧化钨薄膜

#### 2.1.1 掠射角直流溅射沉积氧化钨薄膜的形貌

在掠射角度小于  $60^\circ$  条件下沉积所得氧化钨薄膜不具有斜柱状纳米结构, 而是呈纳米颗粒致密堆积的形貌, 且表面较为光滑。随着掠射角度的增大, 当  $\alpha > 60^\circ$  时, 薄膜表面开始变得粗糙, 出现柱状结构的生长特征。图 2 是掠射角度分别为  $0^\circ$  和  $80^\circ$  时沉积所得氧化钨薄膜的表面和断面 SEM 照片, 可以明显看到, 当掠射角度为  $80^\circ$  时, 薄膜表面变得不平整, 出现较多空隙(见图 2(c))。

在掠射角溅射沉积过程中, 衬底上已形成的薄膜结构会对后续到达衬底上的入射粒子产生明显自阴影效应, 粒子只能到达衬底的部分区域, 这种原子尺度的自阴影效应明显优于吸附原子表面扩散作用, 导致  $\text{WO}_3$  薄膜沿着与衬底法线方向成一定夹角的方向择优生长, 形成纳米斜柱状结构。Tait 等<sup>[23]</sup>认为掠射角磁控溅射沉积时, 氧化钨薄膜在垂直于入射粒子流的平面上不会明显形成彼此连接的岛状结构。薄膜纳米柱倾斜方向与入射粒子流方向一致<sup>[24]</sup>, 其倾斜角度  $\beta$  定义为衬底法线与斜柱长轴之

间的夹角。从图 2(d)可以观察到氧化钨薄膜具有斜柱状结构, 且倾斜方向与入射粒子流方向相同。

纳米柱倾斜角度  $\beta$  值可由切线经验公式推算, 当  $\alpha = 80^\circ$  时,  $\beta = 70^\circ$ <sup>[25]</sup>, 该公式只是一阶近似估算  $\beta$  值。由于薄膜生长受到许多参数影响, 如温度、粒子能量和气压等, 一阶近似估算  $\beta$  值是不准确的。磁控溅射过程与薄膜生长过程密切相关, 纳米柱状结构的实际倾斜角度也小于由弹道公式推算而得到的数值<sup>[26]</sup>。理论推测的  $\beta$  值往往大于实际测量值, 这是由于维持辉光放电的溅射气压限制了溅射粒子的平均自由程, 减弱了阴影效应。从图 2(d)测量得知当掠射角度为  $80^\circ$  时, 纳米柱实际倾斜角度  $\beta$  为  $53^\circ$ , 本研究得到的掠射角与氧化钨纳米柱倾斜角度的关系与文献报道一致<sup>[27-28]</sup>。

#### 2.1.2 斜柱状纳米结构氧化钨薄膜退火后的晶体结构与表面形貌

热处理会引起氧化钨薄膜晶体结构的改变。图 3 是  $80^\circ$  掠射角直流磁控溅射沉积氧化钨薄膜的 XRD 图谱, 可以看出, 室温沉积氧化钨薄膜具有不定形结构。薄膜经  $450^\circ\text{C}$  热处理 1 h 后, 由无定形转变为单斜晶相(ICDD 00-043-1035), 在  $2\theta = 22.5^\circ \sim 23.9^\circ$  范围内, 出现两个显著特征衍射峰, 分别对应于单斜晶相的(002)和(020)晶面。经  $450^\circ\text{C}$  热处理 3 h 后的氧化钨薄膜的平均晶粒尺寸约为  $15 \text{ nm}$ 。

$80^\circ$  掠射角直流磁控溅射沉积氧化钨薄膜经  $450^\circ\text{C}$  热处理 3 h 后的表面和断面形貌如图 4 所示。与未热处理薄膜相比, 处理后的薄膜表面更加粗糙, 纳米尺寸明显增大, 有较突兀的大颗粒。从断面形貌可以看出, 纳米斜柱彼此相连, 说明热处理过程中伴随着热结晶的扩散作用, 导致斜柱状结构遭到破坏。

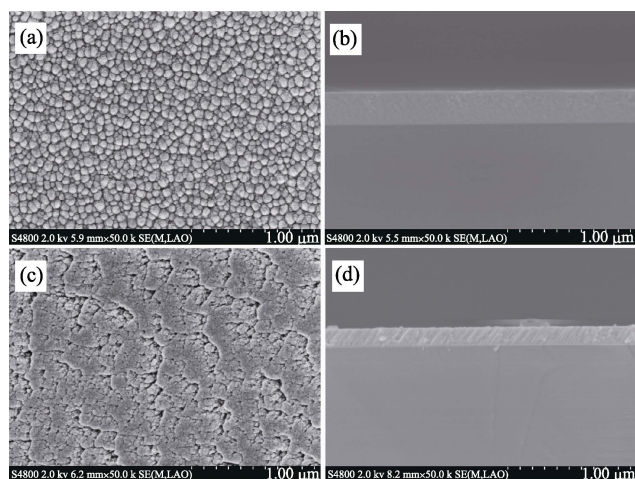


图 2  $0^\circ$  和  $80^\circ$  掠射角直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的表面和断面形貌

Fig. 2 Surface and cross-section images of  $\text{WO}_3$  thin films deposited by DC magnetron sputtering at  $0^\circ$  and  $80^\circ$  glancing angles

Surface (a) and cross-section(b) images, deposited at  $0^\circ$  glancing angle; Surface (c) and cross-section (d) images, deposited at  $80^\circ$  glancing angle

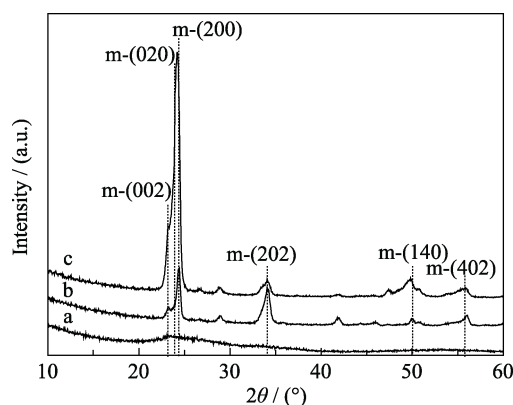


图 3  $80^\circ$  掠射角直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{WO}_3$  film deposited by DC magnetron sputtering at  $80^\circ$  glancing angle

(a) As-deposited; (b) After annealing at  $450^\circ\text{C}$  for 1 h; (c) After annealing at  $450^\circ\text{C}$  for 3 h



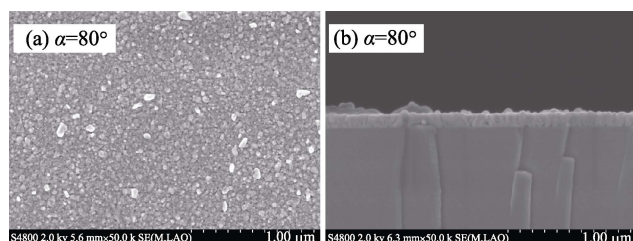


图 4 80°掠射角直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜经 450°C 热处理 3 h 后的表面(a)和断面(b)形貌

Fig. 4 Surface (a) and cross-section (b) images of  $\text{WO}_3$  films deposited by DC magnetron sputtering at 80° glancing angles after annealing at 450°C for 3 h

## 2.2 掠射角脉冲直流磁控溅射沉积氧化钨薄膜的形貌

脉冲直流电源在磁控溅射系统中具有一定优势,它可以显著降低反应溅射对薄膜表面的刻蚀,进而提高薄膜质量,减少缺陷。图 5 是在不同掠射角度下脉冲直流磁控溅射沉积所得氧化钨薄膜的表面形貌。与直流磁控溅射沉积氧化钨薄膜相比,脉冲直流磁控溅射沉积的氧化钨薄膜表面缺陷较少,颗粒之间界限更加分明,颗粒尺寸相对较大。脉冲直流磁控溅射的占空比有利于吸附原子的扩散和聚集。与掠射角直流磁控溅射沉积氧化钨薄膜相似,薄膜表面的粗糙度随着掠射角度的增大而增大。

掠射角直流溅射沉积氧化钨薄膜具有纳米斜柱状结构,但实现可控生长并非易事。图 6 显示了 80°掠射角脉冲直流磁控溅射沉积所得  $\text{WO}_3$  薄膜表面和断面形貌。从断面形貌图可以看出薄膜具有孔结构,纳米孔的直径在 10~20 nm 范围。由于使用脉冲直流电源,在掠射角沉积过程中,阴影效应和吸附

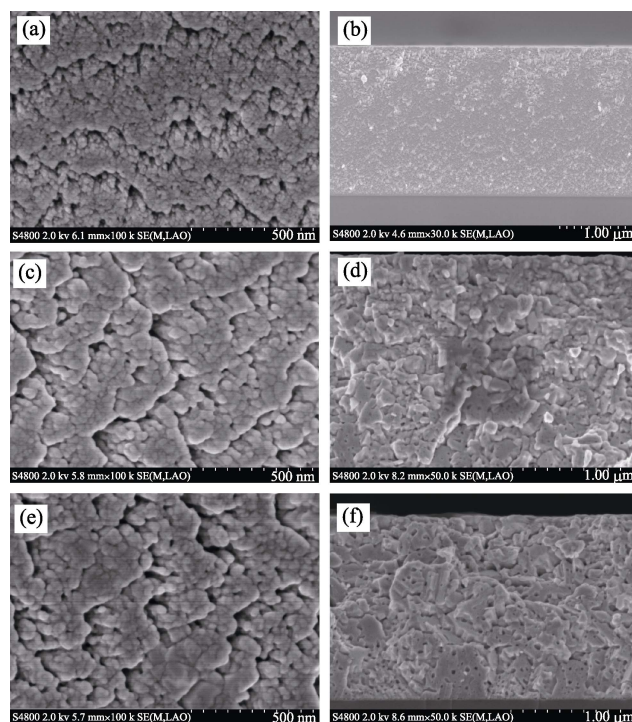


图 6 80°掠射角脉冲直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的表面和断面形貌

Fig. 6 Surface and cross-section images of  $\text{WO}_3$  films deposited by pulsed DC magnetron sputtering at 80° glancing angles (a,b) as-deposited; (c,d) after annealing at 450°C for 1 h; (e,f) after annealing at 450°C for 3 h

原子的共同作用导致薄膜呈现纳米孔结构,而非纳米斜柱状结构,即占空比为吸附原子提供了扩散机会,减弱了阴影效应,最初生长形成的斜柱状结构顶部彼此相连形成空隙。该薄膜经 450°C 热处理后,表面出现裂纹,颗粒汇聚、长大,纳米孔的直径在 30~50 nm 范围。

## 2.3 氧化钨薄膜的着色/褪色透射光谱

图 7 是当掠射角度  $\alpha=0$  和 80°时直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的着色/褪色态透射光谱图。当掠射角度  $\alpha=0$  时,相当于传统磁控溅射,沉积所得薄膜具有致密结构,薄膜发生还原反应致色,但致色颜色较浅,在波长 400 nm 处的透过率达到 58%。80°掠射角度沉积所得具有纳米斜柱状结构薄膜,由于良好的离子扩散作用,致色后的氧化钨薄膜在波长 600 nm 处的透过率只有 25%。薄膜着色后,经氧化反应,褪色后重新变为透明,褪色态的透过率大约为 85%,与薄膜初始透过率相差无几,说明纳米斜柱状氧化钨薄膜的电致变色过程完全可逆。在特定波长条件下,薄膜着色态与褪色态之间的透过率差值达到 60%以上。80°掠射角脉冲直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的着色/褪色态透射光谱如图 8 所示。与图 7 相比,掠射角脉冲直流溅射方法得到纳米孔结

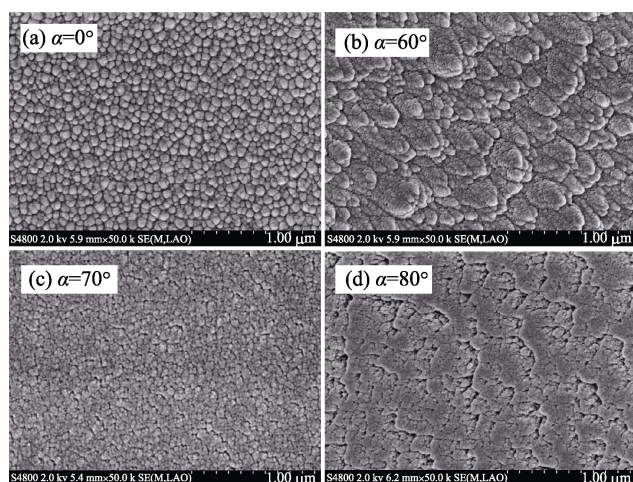


图 5 不同掠射角度脉冲直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的表面形貌

Fig. 5 Surface morphologies of  $\text{WO}_3$  films deposited by pulsed DC magnetron sputtering at different glancing angles

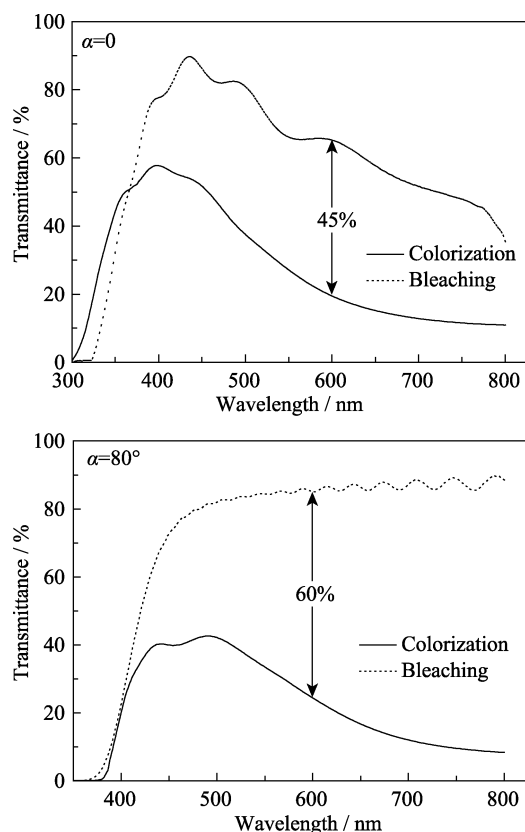


图 7 0 和 80°掠射角直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的着色/褪色态透射光谱图

Fig. 7 Transmittance spectra of colorization/bleaching states of  $\text{WO}_3$  film deposited by DC magnetron sputtering at 0 and 80° glancing angles

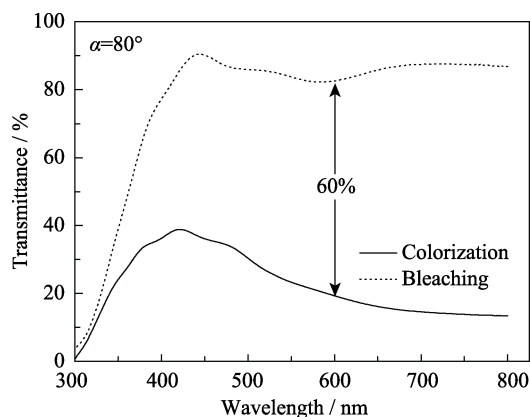


图 8 80°掠射角脉冲直流磁控溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的着色/褪色态透射光谱图

Fig. 8 Transmittance spectra of colorization/bleaching states of  $\text{WO}_3$  film deposited by pulsed DC magnetron sputtering at 80° glancing angle

构氧化钨薄膜的光学调制幅度在特定波长条件下,也可达到 60%,且薄膜的电致变色过程可逆。

纳米结构氧化钨薄膜还具有快速电化学响应,可在 10 s 内完成着色,2 s 内完成褪色。这是由于纳米结构具有较大的比表面积,缩短了离子扩散自由

程,提供更多离子吸附和解离通道,有利于客体离子在氧化钨薄膜中的注入和抽出,加强了薄膜内质子与氧化钨之间的反应,因此与传统磁控溅射沉积的致密薄膜相比,具有更快的响应速度。

### 3 结论

采用掠射角反应直流磁控溅射和脉冲直流磁控溅射在室温下沉积了氧化钨薄膜。XRD 分析结果显示薄膜为无定形结构。经 450℃ 热处理后,由无定形转变为单斜晶相。掠射角直流磁控溅射和脉冲直流磁控溅射沉积所得薄膜分别具有纳米斜柱状和纳米孔结构。纳米斜柱状或纳米孔结构氧化钨薄膜的透射光谱测量结果说明薄膜具有良好的电致变色性能,在特定波长条件下,其光学调制幅度达到 60%。上述结果表明掠射角磁控溅射法可实现纳米结构氧化钨薄膜的制备,进而优化基于氧化钨电致变色器件的性能。

### 参考文献:

- [1] DEB S K. Opportunities and challenges in science and technology of  $\text{WO}_3$  for electrochromic and related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, **92**: 245–258.
- [2] PENG MING-DONG, ZHANG YUZH, SONG LI-XIN, *et al.* Structured and electrochromic properties of titanium-doped  $\text{WO}_3$  thin film by sputtering. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(3): 287–292.
- [3] ZHOU J C, LIN S W, CHEN Y J, *et al.* Facile morphology control of  $\text{WO}_3$  nanostructure arrays with enhanced photoelectrochemical performance. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **403**: 274–281.
- [4] BUCH V R, CHAWLA A K, RAWAL S K. Review on electrochromic property for  $\text{WO}_3$  thin films using different deposition techniques. *Materials Today*, 2016, **3**(6): 1429–1437.
- [5] MAN W K, LU H, JU L C, *et al.* Effect of substrate pre-treatment on microstructure and enhanced electrochromic properties of  $\text{WO}_3$  nanorod arrays. *RSC Adv.*, 2015, **5**: 106182–106190.
- [6] CAI G F, TU J P, ZHOU D, *et al.* Growth of vertically aligned hierarchical  $\text{WO}_3$  nano-architecture arrays on transparent conducting substrates with outstanding electrochromic performance. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2014, **124**: 103–110.
- [7] KONDALKAR V V, KHARADE R R, MALI S S, *et al.* Nanobrick-like  $\text{WO}_3$  thin films: hydrothermal synthesis and electrochromic application. *Superlattices Microstruct.*, 2014, **73**: 290–295.
- [8] PATIL J M, PATIL S B, BARI R H, *et al.* Influence of film thickness on structural, surface morphology and electrical properties of spray pyrolyse nanostructured  $\text{WO}_3$  thin films. *Journal of Advanced Physics*, 2016, **5**(4): 359–363.
- [9] HILLIARD S, BALDINOZZI G, FRIEDRICH D, *et al.* Mesoporous thin film  $\text{WO}_3$  photoanode for photoelectrochemical water spitting: a Sol-Gel dip coating approach. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, **1**: 145–153.
- [10] LU SHU-JUAN, WANG CHANG, ZHAO BO-WEN, *et al.* Electrochromic properties of PEG-modified tungsten oxide thin films.

- Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(2): 185–190.
- [11] CHAI Y N, KHAIRUNISAK A R, ZAINOVIAL L. WO<sub>3</sub> nanoporous-nanorod film formed by hydrothermal growth of nanorods on anodized nanoporous substrate. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**: E148–E153.
- [12] WHITE C M, GILLAPIE D T, WHITNEY E, *et al.* Flexible electrochromic devices based on crystalline WO<sub>3</sub> nanostructures produced with hot-wire chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2009, **517**(12): 3596–3599.
- [13] LI Y B, BANDO Y, GOLBERG D, *et al.* WO<sub>3</sub> nanorods/nanobelts synthesized *via* physical vapor deposition process. *Chemical Physics Letters*, 2003, **367**(1/2): 214–218.
- [14] CASTRO-HURTADO I, TAVERA T, YURRITA P, *et al.* Structural and optical properties of WO<sub>3</sub> sputtered thin films nanostructured by laser interference lithography. *Applied Surface Science*, 2013, **276**: 229–235.
- [15] DEEPA M, SRIVASTAVA A K, SOOD K N, *et al.* Nanostructured mesoporous tungsten oxide films with fast kinetics for electrochromic smart windows. *Nanotechnology*, 2006, **17**: 2625–2630.
- [16] ROBBOE K, SIT J C, BRETT M J. Advanced techniques for glancing angle deposition (GLAD). *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1998, **16**(3): 1115–1122.
- [17] ZHAO Y P, YE D X, WANG G C, *et al.* Designing nanostructures by glancing angle deposition. *Proceeding of SPIE*, 2003, **5219**: 59–73.
- [18] CHARLES C, MARTIN N, DEVEL M. Optical properties of nanostructured WO<sub>3</sub> thin films by glancing angle deposition: comparison between experiment and simulation. *Surface & Coatings Technology*, 2015, **276**(2): 136–140.
- [19] CHARLES C, MARTIN N, DEVEL M, *et al.* Correlation between structural and optical properties of WO<sub>3</sub> thin films sputter deposited by glancing angle deposition. *Thin Solid Films*, 2013, **534**: 275–281.
- [20] HORPRATHUM M, LIMWICHEAN K, WISITSORAAT A, *et al.* NO<sub>2</sub>-sensing properties of WO<sub>3</sub> nanorods prepared by glancing angle DC magnetron sputtering. *Sensor and Actuator B*, 2013, **176**: 685–691.
- [21] 王美涵. 制备结构可控功能薄膜的装置. 中国, 专利号 ZL201620235960.0. 2016.08.17.
- [22] WISITSORAAT A, AHMAD M Z, YAACOB M H, *et al.* Optical H<sub>2</sub> sensing properties of vertically aligned Pd/WO<sub>3</sub> nanorods thin films deposited *via* glancing angle rf magnetron sputtering. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, **182**: 795–801.
- [23] TAIT R N, SMY T, BRETT M J. Structural anisotropy in oblique incidence thin metal films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1992, **10**: 1518–1521.
- [24] ROBBIE K, BRETT M J. Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth mechanics and applications. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997, **15**: 1460–1465.
- [25] NIEUWENHUIZEN J M, HAANSTRA H B. Microfractography of thin films. *Philips Technol. Rev.*, 1966, **27** (3/4): 87–89.
- [26] BESNARD A, MARTIN N, CARPENTIER L, *et al.* A theoretical model for the electrical properties of chromium thin films sputter deposited at oblique incidence. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, **44**: 215301.
- [27] TAIT R N, SMY T, BRETT M J. Modelling and characterization of columnar growth in evaporated films. *Thin Solid Films*, 1993, **226**(2): 196–201.
- [28] ROBBIE K, BRETT M J. Sculptured thin films and glancing angle deposition: growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 1997, **15**(3): 1460–1465.