

WO_x 薄膜结晶特性的 HREM 和 STM 研究

Study on the Crystalline Property of WO_x Films with HREM and STM

燕 峰 (鞍山钢铁学院, 鞍山 114002)

王晓光 (沈阳真空技术研究所, 沈阳 110000)

YAN Feng (Anshan Institute of Iron and Steel Technology, Anshan 114002, China)

WANG Xiao-guang (Shenyang Vacuum Technology Institute, Shenyang 110000, China)

[摘要] 对反应溅射沉积的 WO_x 薄膜在电致变色反应中结晶性能的变化进行了研究。结果表明: 电致变色反应增加了薄膜的晶体特性, 使着退色 WO_x 薄膜的选区电子衍射呈现明显的多晶环特性, 而原始沉积态 WO_x 薄膜为非晶光晕衍射特性。STM 分析得知, 电致变色反应使薄膜的表面形貌也发生了剧烈的变化。

[关键词] 电致变色反应; 晶体特性; HREM; STM

[中图分类号] TB43 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381 (1999) 05-0039-04

Abstract: The crystalline property of reaction sputtering deposition WO_x films, caused by electrochromic reaction, was studied with HREM and STM techniques. The HREM results show that electrochromic reaction increases the crystal property of the films, and SAD of WO_x films in bleached and colored states is of crystal-ring, and in deposited state is of amorphous-halo. The STM results disclose that electrochromic reaction make a great change in the morphology of films.

Key words: electrochromism (EC); crystal property; HREM; STM

由于电致变色薄膜具有连续改变可见光透射强度的特性, 因此是理想的下一代平板显示器材料。同时其又具有无视角差、高对比度和开路记忆功能强等特点, 近年来在世界范围内被广泛研究和开发^[1]。由于 WO_x 薄膜在着色效率、离子存储量以及价格等方面, 均具有明显的优势, 被认为是最有可能得到应用的电致变色材料^[2-3]。WO_x 薄膜的电致变色效应与共晶体特征密切相关。非晶 WO_x 薄膜是以吸收某一波段可见光来改变整体光的透射率分布; 而晶体 WO_x 薄膜是以反射某一波段的可见光来产生薄膜电致变色效应。同时晶体性能的不同, 又与薄膜的电致变色循环反应寿命紧密相关^[4,5], 因此, 对 WO_x 薄膜在电致变色反应过程中的晶体特性变化进行研究是必要的。由于对电致变色薄膜的研究是从电子学领域开始的, 绝大多数的研究集中在薄膜的光电特性变化方面, 而对薄膜本身微结构的研究十分少, 本文针对电致变色反应所导致的 WO_x 薄膜发生了宏观晶体结构特性变化的研究事实^[6], 用 HREM (高分辨透射电镜) 和 STM (扫描隧道显微镜) 对非晶 WO_x 薄膜

的微结构变化进行了研究。结果表明, 电致变色反应使非晶 WO_x 薄膜的微结构和表面形貌均发生剧烈的变化。

1 实验条件及方法

WO_x 薄膜用直流磁控溅射方法制得, 平面靶为 99.9% 纯金属钨, 基片是镀有 FTO (SnO₂-F) 膜的玻璃片, 方阻值 2 / , 可见光透过率为 80%, WO_x 薄膜厚度约为 200nm。WO_x 薄膜的电致变色反应是用 Polarographic Analyzer 174A 型恒电位仪, 在 1mol HCl 溶液中进行。以饱和甘汞电极为参比电极, Pt 片为对电极, 镀有 WO_x 薄膜的基片为工作电极, 用三角波电压扫描。透射光谱用 Leng-Guang 721 型分光光度计测定, 做法是将已进行完设定次数电致变色反应的试样从电解液中取出, 用离子水冲洗, 烘干后, 置于分光光度计中测量。XRD 测试条件为: Cu 靶 K (波长 0.1548nm) 标识线。HREM 分析是用 JESL-200EX 型高分辨透射电镜进行, 加速电压为 200kV, HREM 的试样制备是先在铜栅网上, 蒸镀一层碳膜为支承层, 然后在其上溶积 WO_x 薄膜, 其厚度约 23nm。STM 分析是利用 CSPM-

930a 扫描隧道显微镜, 以机械剪切的铂-铱丝为针尖, 采用恒流扫描模式, 在大气、室温状态下进行表面形貌观测, 扫描时的偏压和偏流值随样品的电致变色处理条件不同而不同。

2 实验结果与分析

在上述电化学反应条件下, 对进行未饱和与饱和着色循环反应后的 WO_x 薄膜, 分别进行可见光透射光谱测定 (见图 1), 从图 1 可知, 实验中未饱和与饱和着色反应 WO_x 薄膜着色态的最大透射率差值为 $T\% = 53\%$ ($\lambda = 560\text{nm}$)。对原始沉积态、未饱和着色态 (经 5 次电致变色循环反应)、饱和着色态 (经 30 次电致变色循环反应) 以及基体 FTO 膜的 XRD 分析表明: 原始沉积态 WO_x 薄膜为非晶态物相, 除基体 FTO 膜衍射峰外, 还有 WO_x 薄膜的非晶包衍射特性。随着 WO_x 薄膜的着色反应程度的深入进行, 其非晶包衍射特性逐步减弱, 同时有 FTO 基体膜的新衍射峰出现, 说明电致变色反应使非晶 WO_x ($a\text{-WO}_x$) 薄膜的有序化程度提高 (见图 2), 但仍未出现其多晶衍射峰, 说明此时尚未达到此程度的宏观质变。为了进一步从微观上了解 WO_x 薄膜在电致变色反应中的变化, 对原始沉积态、未饱和着色态和饱和着色态 WO_x 薄膜进行了 HREM 分析, 见图 3、4 和 5。

从图 3a 可知, 原始沉积态的 WO_x 薄膜具有清晰的非晶特性, 不具有长程有序原子的分布, 其选区电子衍射 (图 3b) 也表明, 膜层为非晶环特性。而饱和着色态 WO_x 薄膜的 HREM 像中, 可清楚地辨认出已存在小范围的晶面特征, 其选区衍射亦表现为多晶体的锐利环状衍射特性 (图 4a、b)。图 5 为未饱和着色态 WO_x 薄膜的选区电子衍射谱, 从中可知, 其为光晕和锐利衍射环的混合特性, 说明此时薄膜的物相微结构特性处在非晶和多晶之间, 由于此时 WO_x 薄膜的 HREM 表面结构

像, 既无明显非晶特征, 也无明显晶体特征, 同时图像分辨率较低, 故略去。非晶 WO_x 电致变色反应的 HREM 分析结果表明, 电致变色循环反应结果, 使 WO_x 薄膜发生了向有序化晶体方向的转变。

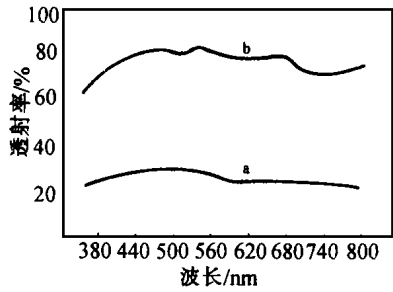


图 1 WO_x 薄膜未饱和与饱和着色态可见光透射光谱
(a) 饱和着色态; (b) 未饱和着色态

Fig. 1 Visible light transmission spectrum of WO_x films in saturated colored and non-saturated colored states.

(a) saturated-colored state; (b) non-saturated-colored state

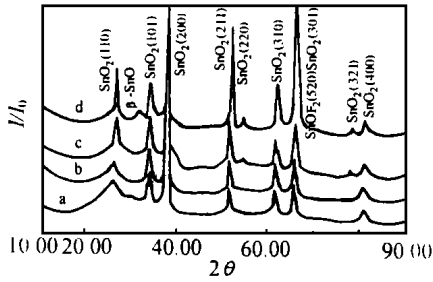


图 2 WO_x 薄膜原始态 (a), 未饱和与饱和着色态 (b), (c) 及基体 FTO 薄膜 (d) 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD spectrum of WO_x films in deposited state (a), saturated colored and non-saturated colored states (b) and (c), and substrate film FTO (d)

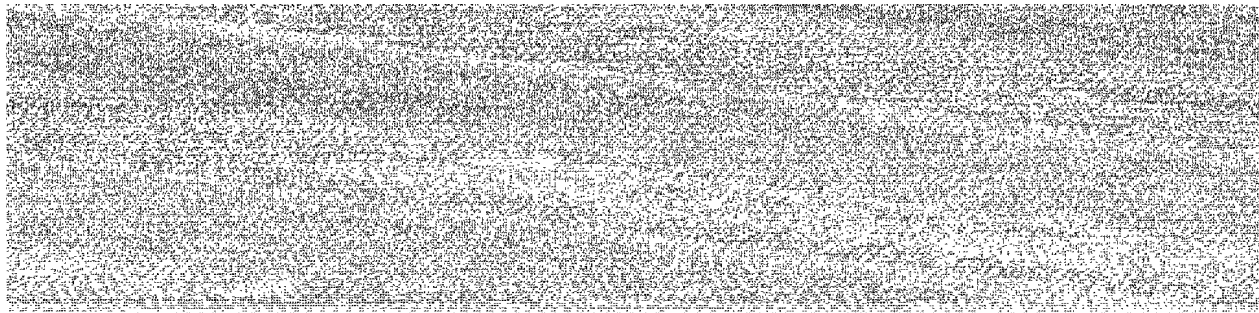


图 3 原始沉积态 WO_x 薄膜的 HREM 像 (a) 和选区电子衍射谱 (b)

Fig. 3 HREM image (a) and selected area diffraction pattern (b) of WO_x film in deposited state

考虑到薄膜微结构变化必然引起薄膜的表面形貌发生变化,因此用STM进行了相应的观察。图6是未饱和着色态和饱和着色态 WO_x 薄膜的 STM 表面形貌,由于原始沉积态 WO_x 薄膜不具有导电性,因此无法获得

清晰的表面形貌的平均晶粒度为 110nm、呈柱状排列的团簇组成,表面形貌相对致密;而饱和着色态 WO_x 薄膜是由许多平均晶粒度为 20nm,亦为柱状排列的小晶粒组成。其表面出现了许多孔洞缺陷,形貌相对疏松。

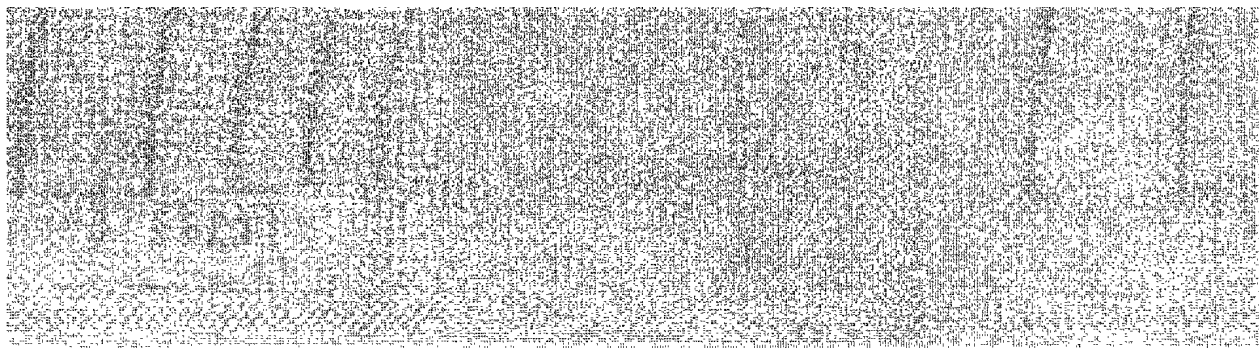


图4 饱和着色态 WO_x 薄膜的 HREM 像 (a) 和选区电子衍射谱 (b)

Fig. 4 HREM image (a) and selected area diffraction pattern (b) of WO_x film in saturated-colored state



图5 未饱和着色态 WO_x 薄膜的选区电子衍射谱

Fig. 5 Selected area diffraction pattern of WO_x film in non-saturated colored state

HREM 和 STM 分析表明,电致变色反应使 WO_x 薄膜发生了晶体结构和表面形貌的剧烈变化。已得知^[6],晶体 WO_x 薄膜在电致变色反应中发生了物相的可逆变化,即原始沉积态为三斜结构化学计量的 WO₃,晶体 WO_x 薄膜时,着色反应将使 WO₃ 转变为四方晶系非化学计量 H_{0.23}WO₃ 和 H_{0.33}WO₃ 混合物相;而退色过程又使着色态 WO_x 薄膜恢复到原始沉积时的晶态 WO₃ 物相,而且这种可逆变化可经过多次循环而无变化,这一过程是与电致变色反应中发生的 H⁺ 离子在 WO_x 薄膜中的注入和退出过程密切相关。对于非晶态 WO_x 薄膜,研究表明,其实质亦为极细小的晶粒组成^[7],因此也应遵循电致变色过程中晶体 WO_x 物相的变化规律。着色

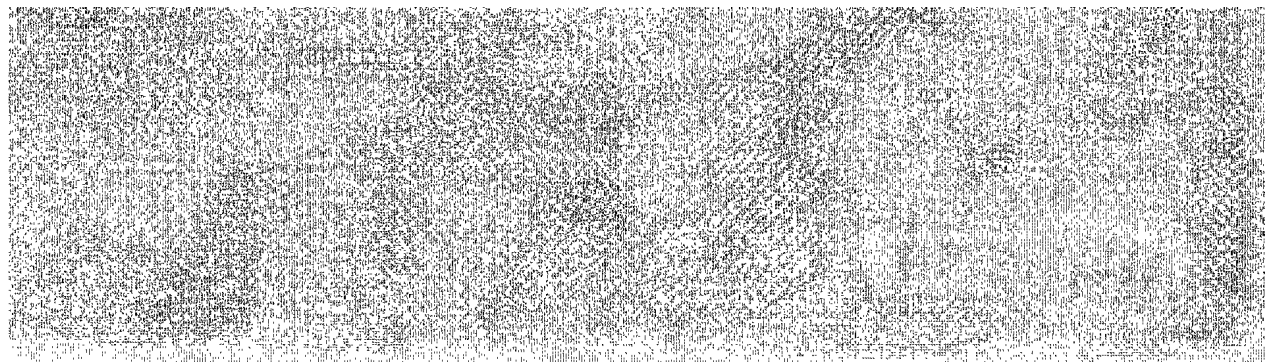


图6 WO_x 薄膜的 STM 表面形貌

(a), (b) 未饱和着色态, (c), (d) 饱和着色态

Fig. 6 STM topography of WO_x films. (a) and (b) non-saturated colored state, (c) and (d) saturated-colored state

反应这一外动力,使各向异性的非晶 WO_x 向同一的、四方晶系非化学计量的 WO_x 混合物相转变,同时受 H^+ 离子注入和退出电场方向的影响,必然也促进非晶 WO_x 薄膜向同一宏观的有序化方向转变,部分区域会出现较大一点的晶面有序排列,这种转化结果正如图 4 中所表现的那样,出现明显的晶质晶面特征及锐利多晶衍射环特征。由于 WO_x 薄膜由三斜晶系化学计量的 WO_3 转变为四方晶系非化学计量 $\text{H}_{0.23}\text{WO}_3$ 和 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ 混合物相时,其晶胞体积缩小近一倍,因此饱和着色态 WO_3 混合物相时,其晶胞体积缩小近一倍,因此饱和着色态 WO_x 薄膜的表面形貌,表现为小晶粒和表面孔洞疏松,而未饱和着色态 WO_x 薄膜却为大团簇、相对致密的形貌特征。

3 结论

反应溅射沉积的 WO_x 薄膜具有非晶物相特性,电致变色反应使其非晶特性减弱,而晶体特性增强。HREM 分析说明,电致变色反应使非晶 WO_x 薄膜出现了长程有序化的小晶面特征,同时选区电子衍射已由非晶相的光晕转变为锐利的多晶衍射环。STM 分析表明,饱和着色态 WO_x 薄膜是由柱状排列、平均粒度为 20nm 的小晶粒组成,表面形貌存在大量孔洞疏松;而未饱和

着色态 WO_x 薄膜则由平均粒度为 110nm,亦呈柱状排列的大团簇构成,表面形貌相对致密。电致变色反应是导致 WO_x 薄膜发生明显微结构变化的因素。

参考文献

[1] B W. Faughnan, R S. Crandall. Appl. Phys. Lett., 1997 (31): 834.
[2] J. P. Randin, R. J. Viennet. Electrochem. Soc., 1982 (129): 2349.
[3] S. K. Deb. Phil. Mag., 1981, (27): 801.
[4] J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist. Thin Solid Films, 1985, (126): 31.
[5] C. M. Lampert. Sol. Energy Mater. Solar Cells, 1994, (32): 307.
[6] 王晓光,江月山,杨乃恒.太阳能学报,1997,(18): 46.
[7] Walter Estrada, Anne M. Andersson, C. G. Granqvist. J. Appl. Phys., 1988, (64): 3678.

[作者简介] 燕峰(1964-),女,讲师,现在鞍山钢铁学院机制教研室工作。联系地址:辽宁鞍山钢铁学院机制教研室(114002)

* * * * *

本刊加入 ChinaInfo 网络信息服务系统的声明

为了实现科技期刊编辑、出版发行工作的电子化,推进科技信息交流的网络化进程,我刊现已入网“ChinaInfo(中国信息)网络资源系统《电子期刊》”,所以,向本刊投稿并录用的稿件,将一律由编辑部统一纳入 ChinaInfo 信息服务系统,进入因特网提供信息服务。凡有不同意见将自己稿件纳入因特网传送交流的作者,请另投它刊。本刊所付稿酬包含刊物内容上网服务报酬,不再别付。

ChinaInfo 系统是由国家科技部立项,中国科技信息研究所组织实施,万方数据网络中心编辑制作的开放式因特网信息资源系统,《电子期刊》作为国家“九五”科技攻关项目,是

ChinaInfo 系统中的重要信息服务栏目,截止 98 年 10 月已有 120 种期刊的全文内容同步制作上网(网址: <http://www.chinainfo.gov.cn/periodical>),将在近 1~2 年内增加到 500 种科技期刊。本刊内容将按照统一格式显示,制作编入 ChinaInfo 系统电子期刊,读者可上因特网进入 ChinaInfo 系统免费(一年后开始酌情收费)查询检索本刊内容,也欢迎各界朋友通过 ChinaInfo 系统向我刊提出宝贵意见、建议,或征订本刊。

《材料工程》编辑部
一九九九年五月