

热处理对 WO_3 纳米薄膜结构及其 气致变色性能的影响

史继超², 吴广明¹, 陈世文¹, 沈 军¹, 周 斌¹, 倪星元¹

(1. 同济大学波耳固体物理研究所, 2. 化学系, 上海 200092)

摘要 以钨粉和过氧化氢溶液为原料, 采用溶胶凝胶法制备了 WO_3 溶胶, 并结合提拉镀膜法, 分别在普通玻璃载玻片和抛光硅片上制备了掺钯气致变色 WO_3 纳米结构薄膜; 并分别在 50, 150, 250, 350 和 450 °C 的空气氛围中对薄膜进行了热处理. 采用 IR、双椭圆偏振光谱仪、AFM 和 XRD 分析了薄膜的性质和微观结构, 观察了薄膜的表面形貌, 根据所得数据讨论了不同热处理温度对薄膜的结构和气致变色性能的影响.

关键词 WO_3 薄膜; 热处理温度; 气致变色

中图分类号 O648.2

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)07-1356-05

由于可控变色纳米薄膜可以在一定的条件下(通电或与气体反应)连续改变其可见光的透过率, 因而在显示器件、节能灵巧窗(Smart window)、汽车防眩光后视镜等方面具有广阔的应用前景^[1~6]. 自 20 世纪 60 年代发现其电致变色特性^[7]以来, 人们相继在 WO_3 薄膜制备、电致变色、光致变色和气致变色^[8]等特性方面开展了广泛的研究. 以前的研究主要集中于 WO_3 的电致变色性能及其应用, 而对气致变色性能的研究则较少. 与电致变色器件相比, 气致变色器件不但结构更简单、影响因素少、全为固态材料, 而且其光学调节范围更广、便于大面积生产, 器件运行无能耗, 因而具有更广阔的应用潜力. 本文采用溶胶凝胶法^[9]制备了 WO_3 多孔薄膜, 研究了热处理对 WO_3 薄膜结构的影响, 分析了薄膜中水分子随热处理的变化, 探讨了薄膜结构和薄膜的气致变色性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钨粉(纯度 99.8%, 国产 200 目, A. G. 级), 过氧化氢溶液(质量分数 $\geq 30\%$, A. G. 级), 无水乙醇(A. G. 级), PdCl_2 (纯度 $\geq 59\%$, A. G. 级).

磁力搅拌器; 离心机; 常压回流装置; 超声振荡仪; 微型提拉机(No. 004, 2002, DPM-UMR-no5586, CNRS-UCBLI); 烤胶机(KW-4AH-600 型, Chemat Technology Inc., USA, 工作温区为 0 ~ 600 °C, 升温速率为 1 °C/s).

1.2 实验过程

1.2.1 WO_3 薄膜样品的制备及简易气致变色器件的制作 在室温和常压条件下, 将 35 g 钨粉和 200 mL 过氧化氢溶液进行搅拌, 充分反应 1 h 后, 将其置于离心机中, 以 2000 r/min 速度离心 10 min, 过滤得淡黄色透明溶液. 掺入一定量的无水乙醇后于 80 °C 和常压下回流 2 h, 至溶胶转化为橘红色, 即得到 WO_3 乙醇溶胶. 实验中制备了 600 mL 0.3 mol/L 的 WO_3 溶胶. 制备的溶胶可以在室温下稳定存放 3 个月以上. 然后将 W 和 Pd 按照 50:1 的摩尔比掺入到 PdCl_2 中作为催化剂. 使用微型提拉机分别在过酸、碱及丙酮中超声清洗, 将处理过的载玻片和抛光硅片吹干, 在其上制备掺钯 WO_3 薄膜, 实验

收稿日期: 2006-09-26.

基金项目: 上海市科委纳米专项研究基金(批准号: 0552nm008)资助.

联系人简介: 吴广明(1964 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事功能薄膜材料、纳米结构材料和材料物理化学等研究.

E-mail: gmingwu@online.sh.cn

均以 4.5 cm/min 的提拉速度镀制掺钨的 WO_3 透明薄膜. 将制备的样品在空气氛围中用烤胶机分别在 50, 150, 250, 350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 1 h.

将已镀膜的玻璃与未镀膜的玻璃四周边缘用玻璃胶封成中空(内侧镀膜)结构的器件, 并留一个小孔(为通入氢气所留), 形成气致变色器件.

1.2.2 薄膜样品的结构分析和气致变色性能测试 采用双扫描椭圆偏振光谱仪(ELLIP-A 型, 上海复旦安正网络股份有限公司)测试不同温度下薄膜样品的厚度和折射率, 光子能量 1.5 ~ 4.5 eV, 波长分辨率 0.6 nm, 入射角控制精度 $0.001^{\circ}/\text{Pulse}$, 膜厚准确度 0.1 nm; 用原子力显微镜(XE100, PSIA Corp. 分辨率高压为 0.76 nm, 低压为 0.076 nm)观察薄膜表面形貌; 用傅里叶变换红外光谱仪 FTIR (SENSOR27, Bruker OpTik GmbH)测试薄膜的红外光谱特性, 测量波数 400 ~ 4000 cm^{-1} , 分辨率为 1 cm^{-1} ; 用 X 射线衍射仪(D/MAX2550, Cu $K\alpha$, $2\theta = 10^{\circ} \sim 60^{\circ}$, 18 kW, 日本理学公司)测试薄膜在不同温度下的结晶度.

测试气致变色特性时, 通入体积分数为 5% 氢气的氩气, 采用 4 L/min 气流量和 0.15 MPa 气压. 用紫外-可见分光光度计/红外分光光度计(V-570 型, Jasco Inc.)对致色前后薄膜的透射率进行测试, 波长范围 190 ~ 2500 cm^{-1} , 波长准确度为 1.5 nm, 光源在可见光区为卤钨灯, 紫外光区为氙灯, 光源自动切换.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 是掺钨 WO_3 薄膜分别经 50, 150, 250, 350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h 后的 XRD 谱图. 由图 1 可以看出, 在 50, 150, 250 和 350 $^{\circ}\text{C}$ 下形成 WO_3 薄膜的 XRD 谱线无明显的衍射峰, 表明薄膜完全为非晶结构. 而经 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的样品, 其 XRD 谱线中显示出明显的 X 射线衍射峰, 表明 WO_3 薄膜已经结晶化. 这与文献[10]的结果基本一致. 由图 1 可知, 经过 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的样品主要由两种晶体结构组成. 其主要结构是三斜晶系, 最强衍射峰为(002)晶面. 由于存在正交晶体结构, 使(002)晶面衍射强度增加, 因为正交晶系结构的最强峰(001)与三斜晶体的(002)衍射峰非常接近, 从而产生重叠(图 1 中“O”的晶面指数为正交晶系结构, 未标记的为三斜晶系结构). 这些结构与未掺钨 WO_3 薄膜的晶体结构相类似^[11], 不同的是, 掺了钨的 WO_3 薄膜出现了更为丰富的衍射峰, 包括立方晶系(图 1 中“C”的晶系)等, 这与溶胶掺入催化剂 PdCl_2 引起结构的不同有关. 由于掺入 PdCl_2 的量比掺入 WO_3 的量少很多 [$n(\text{W}):n(\text{Pd}) = 50:1$], 且是纳米颗粒, 当薄膜结晶化后, PdCl_2 颗粒可能分布于 WO_3 的晶格间隙中, 导致谱图中未显示出 PdCl_2 的特征峰. 这些结构与溶胶凝胶方法以及反应磁控溅射制备的 WO_3 薄膜晶体结构相同^[10,11], 但是薄膜没有出现四方晶系结构^[12]. 这可能与所采用的先驱体材料、制备方法和后处理条件等有关, 因为薄膜的特性强烈依赖于制备方法及其条件^[13].

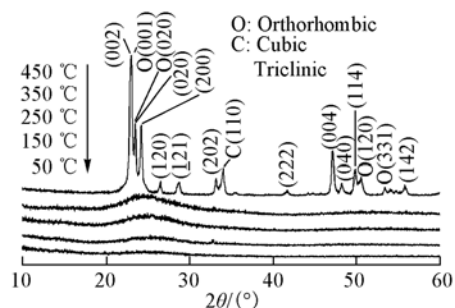


Fig. 1 XRD patterns for Pd doped WO_3 films annealed at different temperatures

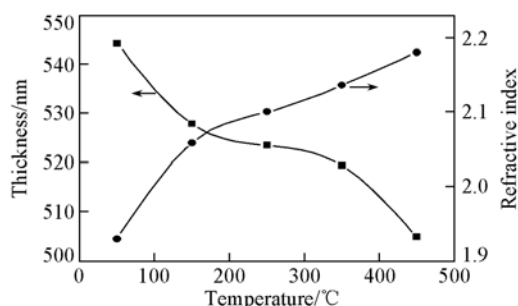


Fig. 2 Correlation between heat treatment temperature and film thickness and refractive index

2.2 薄膜厚度和折射率随温度的变化

掺 Pd 的 WO_3 薄膜, 分别经 50, 150, 250, 350 和 450 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h, 用椭圆偏振光谱仪测得膜的厚度和折射率随温度的变化关系(如图 2). 由图 2 可见, 随着热处理温度的升高, 薄膜的厚度逐渐减

小(由 545 nm 减小到 505 nm), 而折射率逐渐增大(由 1.94 增加到 2.19). 这是由于在热处理过程中, 薄膜中化学结构水的解析、物理吸附水的热解^[10] 以及乙醇等溶剂的不断挥发, 引起薄膜内部结构的缩聚, 使得薄膜孔洞率下降和薄膜结构致密化导致的. 这种热处理效应在 Taylor 等^[14] 溶胶凝胶激光热处理、直流反应溅射^[13] 和溶胶凝胶旋涂法^[15] 制备的研究中也曾发现过.

2.3 表面形貌观测

图 3 是掺钨 WO_3 薄膜分别经 50, 350 和 450 °C 热处理 1 h 后的表面原子力显微镜图. 比较图 3(A) 和 (C) 可知, 经 50 °C 热处理的薄膜颗粒较细小而且分布均匀, 颗粒间形成许多孔洞, 有利于 H_2 气的自由扩散, 而经过 450 °C 热处理的薄膜表面起伏很大, 表面颗粒大小很不均匀, 这是薄膜水含量减少, 薄膜缩聚造成颗粒变化的表现. 这从结构上说明了随着温度的升高, 薄膜进一步发生缩聚反应而致密化, 薄膜的厚度减小, 孔洞率下降, 折射率增大, 与上述薄膜厚度、折射率的变化一致.

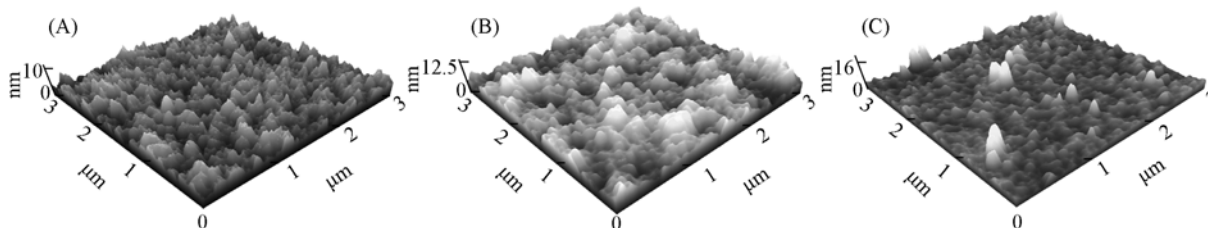


Fig. 3 AFM for Pd doped WO_3 film annealed at 50 °C(A), 350 °C(B) and 450 °C(C)

2.4 红外光谱特性分析

图 4 给出了经提拉法镀制的掺钨 WO_3 薄膜分别经室温, 50, 150, 250, 350 和 450 °C 温度处理 1 h 后的红外光谱图, 用于研究不同热处理温度条件下薄膜内组分与基团变化情况. 由图 4 可知, 在经不同温度处理的薄膜中, 都存在水分子振动峰: 3420 和 1620 cm^{-1} 分别归属于 O—H—O 的伸展振动^[16] 和弯曲振动^[17]; 3220 和 1428 cm^{-1} 是表面吸附水分解产生的 OH 基团引起的, 前者归属于 O—H 的伸展振动, 后者则是由 W—OH 键振动导致的^[12]. 800 cm^{-1} 处的吸收峰是由过氧基团 W—O—O—W 键的伸展振动引起的^[16,17]. 580 cm^{-1} 的吸收峰则是 WO_2 三元环状结构基团的特征峰, 归因于该基团的伸展振动^[16,17]. 而 640 cm^{-1} 的吸收峰则是由共角的 W—O—W 键非对称伸展振动引起的, 是 WO_3 结构的特征峰^[16,17]. 这些吸收峰与文献[10,16~19]制备的 WO_3 薄膜红外吸收振动峰基本一致.

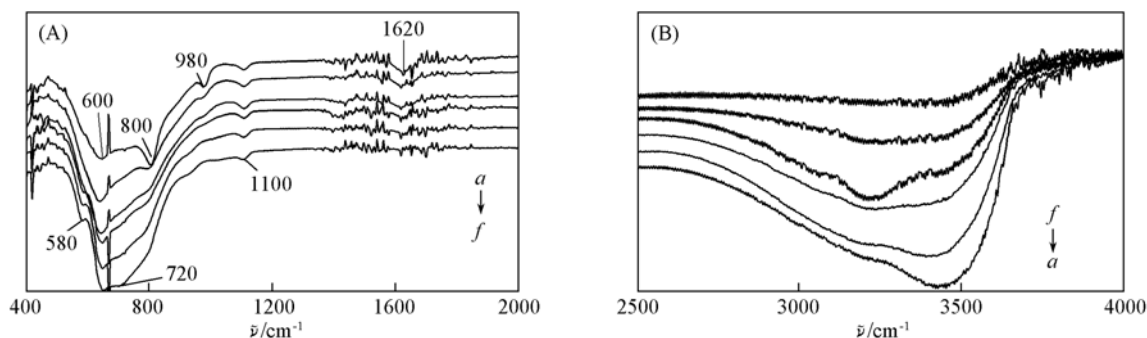


Fig. 4 Infrared spectra for Pd doped WO_3 films annealed at different temperatures

(A) and (B): a. Room temperature; b. 50 °C; c. 150 °C; d. 250 °C; e. 350 °C; f. 450 °C.

从图 4 中还可发现, 薄膜中所含水分随热处理温度升高的变化情况. 随着热处理温度的不断升高, 由水引起的吸收峰逐渐减弱, 说明薄膜中 H_2O 的含量逐渐降低. 于 350 °C 热处理时, 3420, 3220, 1620 和 1428 cm^{-1} 处的吸收峰明显变弱. 于 450 °C 热处理则使这些吸收峰基本消失. 同时, 过氧基团 W—O—O—W 键的振动吸收(800 cm^{-1}) 随热处理温度的升高而明显减弱, 于 450 °C 热处理时则变成了一个很小的肩. 而 WO_2 三元环状结构基团的吸收峰(580 cm^{-1}) 随温度的升高却变得越来越明显, 分析认为, 随温度的升高, W—O—O—W 过氧基团有部分转变为 WO_2 三元环状结构基团, 而使该特征峰变强. 另一方面, 共角的 W—O—W 键振动吸收(640 cm^{-1}) 越来越强, 吸收峰越来越尖锐, 而且峰位随着温度的升高向高波数方向移动. 由此可得出结论: 随着热处理温度的升高, 水分、W—OH 基团都

逐渐消失, 惟有 W—O—W 基团不断增多.

此外, 在室温下(图4谱线 *a*) 薄膜存在 980 cm^{-1} 的吸收峰, 这是 W=O 的特征吸收峰, 而随着温度的升高, 该峰消失, 说明随着温度的升高薄膜进一步缩聚, W=O 双键断裂, 转变成 W—O—W 键, 这也从另一方面解释了 W—O—W 键的峰振动强度加强的原因; 另外 1110 cm^{-1} 振动峰在6条谱线中都是存在的, 由于分析时已经扣除了硅片基底的影响, 所以不可能是 Si—O—Si 键的振动峰, 我们认为这可能是由于机器的噪声振动引起的.

2.5 温度对掺钯 WO_3 薄膜气致变色特性的影响分析

图5是掺钯 WO_3 薄膜经 $50, 150, 450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理之后对 700 cm^{-1} 波长光的透射率变化曲线. 由图5可知, 经 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理过的薄膜的致色速率最快, 变色相应时间小于 10 s , 用 60 s 时间使薄膜致色接近饱和. 而经 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理过的薄膜致色速率明显不及 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理过的薄膜的致色速率. 而经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后的薄膜在 480 s 之内的透射率只改变了 3% . 分析其原因如下:

(1) 薄膜结构变化. 由薄膜厚度和折射率的变化, XRD 和 AFM 谱图综合分析, 薄膜经过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 结构由非晶态薄膜转变成结晶化很好的晶态结构, 从本质上改变了 WO_3 薄膜的性能; 并且薄膜变薄, 薄膜由多孔的纳米薄膜变成结构紧密的晶态结构, 从而不利于 H_2 气的扩散.

(2) 催化剂毒化的影响. 薄膜经过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 薄膜中的催化剂 Pd 可能受到毒化, 由于热处理是在空气氛围中进行的, 所以 Pd 可能大部分被氧化, 因此失去了催化分解 H_2 气的作用, 这尚有待通过实验进行进一步研究.

(3) 结构水的影响. 由图4可以看出, 薄膜经过低温处理后仍含有部分结构水, 特别是经 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的薄膜, 而经过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 度处理的薄膜中结构水基本全部消失, 而由 WO_3 的气致变色机理可知, 薄膜中存在一定量的结构水对薄膜变色起到有利作用, 为离子和 H 原子在膜中的传输起了桥梁作用^[20].

因此, 掺钯 WO_3 薄膜致色效率与热处理温度有着重要的关系. 而低温处理的薄膜既有疏松结构又含有大量结构水, 有利于离子和 H 原子传输作用, 薄膜致色快.

图6(A), (B)和(C)分别是5层(约 530 nm)掺钯 WO_3 纳米薄膜经 $50, 350$ 和 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度处理 1 h 后制成的变色器件, 在 $300\sim 1100\text{ nm}$ 波长范围内褪色态和致色态时的透过光谱. 从图6(A)可见, 褪色态时, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理的薄膜在可见、近红外波段的透过率平均在 65% 以上, 而在致色态透过率平均在 20% 左右, 平均降低了 45% , 而在 750 nm 附近变化最大, 达到 70% 左右; 从图6(B)可见, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 薄膜致色态与褪色态相比, 在可见、近红外波段的透过率平均降低了 30% 左右; 从图6(C)可见, $450\text{ }^\circ\text{C}$ 薄膜致色态与褪色态相比, 在可见、近红外波段的透过率平均降低了不到 20% . 因此, 可以得出如下规

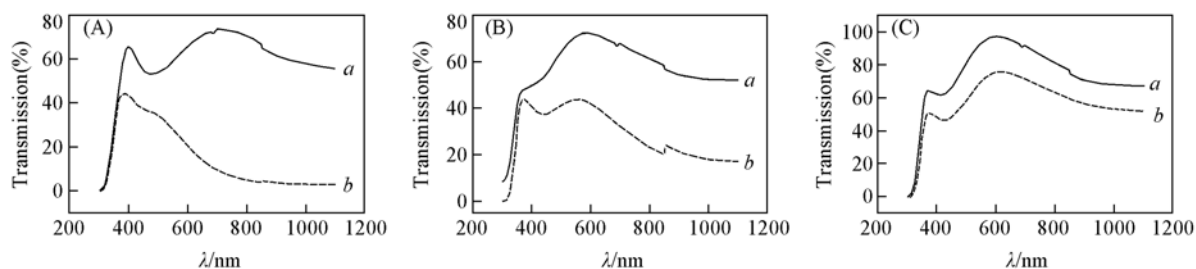


Fig. 6 Transmission spectra for bleached and colored Pd doped WO_3 films annealed at $50\text{ }^\circ\text{C}$ (A), $350\text{ }^\circ\text{C}$ (B) and $450\text{ }^\circ\text{C}$ (C)

a. Bleached; b. coloured.

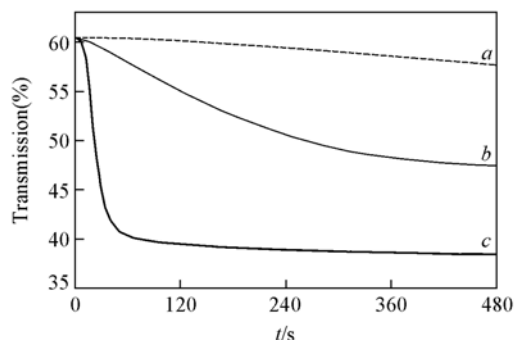


Fig. 5 Time-dependence of transmission for Pd doped gasochromic WO_3 films annealed at different temperatures

a. $450\text{ }^\circ\text{C}$; b. $150\text{ }^\circ\text{C}$; c. $50\text{ }^\circ\text{C}$.

律: (1) 薄膜在致色前后, 光谱的透过率发生了很大变化, 特别是低温处理的薄膜对近红外波段有很好的调控作用^[21,22]; (2) 随着热处理温度的升高, 由于薄膜由非晶态转变到晶态, 薄膜的厚度减小, 折射率增大, 孔洞率减小, 薄膜变色效果变差, 对可见、近红外波段的调控范围变小。

参 考 文 献

- [1] Granqvist C. G. . Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2000, **60**: 201—262
- [2] Solis J. L. , Hoel A. , Lantto V. , *et al.* . Journal of Applied Physics[J], 2001, **89**(5): 2727—2732
- [3] Azens A. , Vaivars G. , Veszelei M. , *et al.* . Journal of Applied Physics[J], 2001, **89**(12): 7885—7887
- [4] Geog A. , Graf W. , Neumann R. , *et al.* . Solar Energy Materials and Solar Cells[J], 2000, **63**: 165—176
- [5] Solis J. L. , Saukko S. , Kish L. , *et al.* . Thin Solid Films[J], 2001, **391**(2): 255—260
- [6] Santucci S. , Lozzi L. , Passacantando M. , *et al.* . Journal of Vacuum Science and Technology A[J], 1999, **17**(4): 1639—1646
- [7] Deb S. K. . Appl Opt. [J], 1969, **58**: 190—196
- [8] Wittwer V. , Datz M. , Ell J. , *et al.* . Germany Solar Energy Materials & Solar Cells[J], 2004, **84**: 305—314
- [9] Georg A. , Graf W. , Neumann R. , *et al.* . Solid State Ionics[J], 2000, **127**: 319—328
- [10] Nishio K. , Sei T. , Tsuchiya T. . Journal of the Ceramic Society of Japan[J], 1999, **107**(3): 199—205
- [11] Ong C. W. , Wong Y. , Pang G. K. H. , *et al.* . J. Mater. Res. [J], 2001, **16**(6): 1541—1550
- [12] Kang S. , Shay J. L. . J. Electrochem. Soc. [J], 1983, **130**: 1342—1348
- [13] Yeon-Gon Mo, Dillon R. O. , Snyder P. G. . Journal of Vacuum Science and Technology A[J], 1999, **17**(5): 2933—2938
- [14] Taylor D. J. , Cronin J. P. , Allard L. F. , *et al.* . Chem. Mater. [J], 1996, **8**: 1396—1401
- [15] WU Guang-Ming(吴广明), DU Kai-Fang(杜开放), CHEN Ning(陈宁), *et al.* . J. Functional Materials(功能材料)[J], 2003, **6**(34): 707—710
- [16] Orel B. , Oparakrasovec U. , Groselj N. . Journal of Sol-Gel Science and Technology[J], 1999, **14**: 291—296
- [17] Sharma N. , Deepa M. , Varshney P. , *et al.* . Journal of Non-Crystalline Solids[J], 2002, **306**: 129—137
- [18] Krasovec U. O. , Orel B. , Georg A. , *et al.* . Solar Energy[J], 2000, **68**(6): 541—551
- [19] Ozer N. , Lampert C. M. . Thin Solid Films[J], 1999, **349**(1/2): 205—211
- [20] Loo B. H. , Yao J. N. , Coble H. D. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J], 1994, **81**: 175—181
- [21] Zhuang Lin, Xu Xue-qing, Shen Hui. Surface and Coatings Technology[J], 2003, **167**: 217—220
- [22] ZHUANG Lin(庄琳), XU Xue-Qing(徐雪青), SHEN Hui(沈辉), *et al.* . Journal of South China University of Technology, Natural Science Edition(华南理工大学学报, 自然科学版)[J], 2002, **2**(30): 45—47

Effect of Annealing Temperature on Structure and Gaschromic Properties of WO₃ Thin Films

SHI Ji-Chao², WU Guang-Ming^{1*}, CHEN Shi-Wen¹, SHEN Jun¹, ZHOU Bin¹, NI Xing-Yuan¹

(1. Pohl Institute of Solid State Physics, 2. Department of Chemistry, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract WO₃ sol(600 mL) was prepared with tungsten powder and 37% H₂O₂ through the sol-gel method in this paper. WO₃ thin films were prepared on silicon chips and ordinary slide glasses *via* Dip Master method and annealed in ambient air at temperatures of 50, 150, 250, 350 and 450 °C, respectively. Thickness and refractive index of the WO₃ thin films were researched by Spectroscopic Ellipsometer. Surface morphology and microstructure of the films were analyzed with AFM, IR and XRD respectively. The annealing temperature have an important effect on the structure and gaschromic properties of WO₃ thin films. At low annealing temperature, WO₃ thin films is amorphous and porous structure, and the water of WO₃ thin films is appropriate, then this kind of WO₃ thin films have a good gaschromic properties.

Keywords WO₃ thin Films; Annealing temperature; Gaschromic

(Ed. : V, I)