

文章编号 : 0253-2239(2002)11-1303-04

三氧化钨电致变色薄膜最佳掺杂含量的理论计算

范志新¹⁾ 潘良玉¹⁾ 何良明²⁾

(1), 河北工业大学应用物理系, 天津 300130)
(2), 郴州师范专科学校, 郴州 423000

摘要: 介绍电致变色薄材料最佳掺杂含量的定量理论。该理论建立了电子薄膜材料的某一物理性能与晶体结构、制备方法和掺杂剂含量之间的联系, 给出了一个能够拟合实验曲线的具有确定物理意义的抛物线方程。该方程的极值点确定了最佳掺杂含量与晶体结构和制备方法之间的定量关系, 进而得到了一个最佳掺杂含量的表达式。分析三氧化钨电致变色薄膜材料的掺杂改性的实验结果, 应用最佳掺杂含量表达式定量计算了三氧化钨以及三氧化钼电致变色薄膜材料的最佳掺杂含量, 定量计算的结果与实验数据相符合。该理论方法也适用于其他材料最佳掺杂粒子数分数的理论计算。

关键词: 电致变色; 晶体结构; 制备方法; 最佳掺杂含量; 理论计算

中图分类号: O484.4 文献标识码: A

1 引 言

三氧化钨 (WO_3) 薄膜是典型的电致变色材料, 在节能薄膜和显示器件等领域具有重要的应用前景, 受到人们的重视而成为材料工作者研究的热点^[1-6]。同对其他材料的研究一样, 掺杂改性也是 WO_3 电致变色薄膜材料研究中的重要课题。已经有了很多关于对 WO_3 电致变色薄膜掺杂改性方面的 Mo、Co、Li、Na、Au 和 Pt 等掺杂剂选择, 真空蒸发、化学气相沉积、电子束蒸发、反应溅射、电化学沉积以及溶胶-凝胶法等掺杂方法的比较, 合理的掺杂含量的确定等实验上的研究。

长期以来, 关于掺杂含量对 WO_3 (或 MoO_3) 电致变色薄膜材料特性影响, 人们都是单凭经验, 通过实验来确定, 并给出定性的理论解释。实验上, 人们发现, 掺杂量在一定的范围内时, WO_3 电致变色薄膜的性能得到改善。例如 WO_3 中, TiO_2 的掺杂降低了 WO_3 中的缺陷, Ni 和 Co 的掺杂可以降低极化电压, 从而提高 WO_3 薄膜的稳定性等。关于掺杂改性, 在理论研究方面, 人们往往是应用量子力学理论计算杂质能级, 建立色心模型、价间电荷迁移模型、小极化子模型以及自由载流子模型等来分析电致变色机理, 应用电变色反应方程来分析漂白态与

着色态等。还没有关于掺杂含量对电致变色特性影响的定量计算的报道。

本文简单介绍作者从对透明导电薄膜材料研究中得到的最佳掺杂含量定量理论, 将该理论推广到 WO_3 (或 MoO_3) 电致变色薄膜, 应用最佳掺杂含量的理论表达式定量计算了不同制备方法得到的 WO_3 电致变色薄膜的最佳掺杂含量。

2 理论简介

薄膜材料是由颗粒很小的晶粒组成的。这些晶粒可能是单晶, 也可能是多晶。对于某种电子材料, 适度的掺杂提供了更多的电子(或者空穴), 提高了材料的电导率。而掺杂过度, 会发生杂质堆积, 破坏晶体结构, 反而降低了电导率。

设某种电子薄膜材料是由 N_A 个格点原子和 N_B 个掺杂的替位原子组成的单晶(对于多晶结论同样有意义)。在晶体中, 当掺杂含量足够高, 一个格点上的原子被杂质替位, 形成一个 B_A , 而在其相邻的 Z 个格点上又出现一个 B_A 时, 两个 B_A 相遇, 会造成杂质堆积。这时的掺杂破坏了晶体的结构, 是原来的晶体结构所不能容忍的掺杂含量。

假设一, 当一个格点上的原子被杂质替位, 而在其相邻的格点上又出现一个杂质替位时, 两个杂质相遇, 会造成杂质堆积。

实验发现, 不同的制备方法, 掺杂含量有很大的不同。曲喜新等所著《电子薄膜材料》中归纳了部分

氧化物半导体透明导电薄膜的不同制备方法与掺杂含量的实验数据结果^[7]。我们认为不同的制备方法导致掺杂含量不同的原因是薄膜形成过程中原子能量变化不相同。对于溶胶-凝胶和反应蒸发法的薄膜制备方法,化学计量比可以很准确,薄膜形成的温度又不高,杂质分布很均匀,堆积的可能性就很小,对于磁控溅射等薄膜制备方法,薄膜制备温度比较低,杂质分布不很均匀,堆积的可能性稍大,由于溅射原子方向性较强,而薄膜中原子的振动能远小于气体分子运动能,取溅射原子与薄膜中原子能量变化(ΔE)等于一维气体分子的平动能(E_{1D})与薄膜中原子振动能之差,再根据气体分子运动能量均分定理得知 $\Delta E \approx kT/2 - 0 = kT/2$ 。对于真空蒸发法,薄膜制备温度比较高,杂质分布不均匀,堆积的可能性更大,取 ΔE 等于二维气体分子平动能 E_{2D} 与薄膜中原子振动能之差,即 $\Delta E \approx kT - 0 = kT$ 。对于化学气相沉积制备方法,薄膜制备温度变化大,杂质堆积的能力较强,取 ΔE 等于三维气体分子的平动能 E_{3D} 与薄膜中原子振动能之差,即 $\Delta E \approx 3kT/2 - 0 = 3kT/2$ 。

假设二,不同制备方法薄膜的形成过程中原子能量变化 ΔE 不同,对于溶胶-凝胶等制备方法,取 $\Delta E \approx 0$ 。对于磁控溅射等薄膜制备方法,取 $\Delta E \approx kT/2$ 。对于真空蒸发法,取 $\Delta E \approx kT$ 。对于化学气相沉积制备方法,取 $\Delta E \approx 3kT/2$ 。

对于掺杂改性实验,通常都能得到某种物理特性与掺杂含量关系的抛物线形状的实验曲线,其曲线的最高点或最低点附近被认为是合适的掺杂含量。因此我们可以建立一个材料的特性物理量 P (可以表示电导率、载流子浓度等)与掺杂粒子数分数 x 关系:

$$P = P_0 x [1 - y], \quad (1)$$

式中, x 是掺杂粒子数分数, y 是掺杂失效时的粒子数分数, P_0 是该物理量的常数(例如 P 为载流子浓度,则 P_0 表示单位体积的摩尔数)。通常由实验可知,当掺杂含量较低时,薄膜的物理量 P 随掺杂含量的增加而增大。当掺杂含量适当时物理量 P 取最大值。当掺杂含量较大时,掺杂失效的粒子数分数 y 变大,反而降低了 P 值。我们再假设掺杂失效的粒子数分数 y 与掺杂粒子数分数 x 的关系是线性正比的,当掺杂含量 $x = 0$ 时, $y = 0$; 根据上述假设一,当 $x = 2(Z + 1)$ 时,所有掺杂的原子都将发生堆积。即使掺杂含量远没有达到 $x = 2(Z + 1)$ 时,根

据假设二,由于在薄膜制备过程中,杂质原子具有在薄膜表面运动的动能,杂质之间发生碰撞的几率也很大,杂质相遇就发生了杂质堆积。我们认为当

$$x_{\max} = \frac{2}{Z + 1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

$y = 1$, 这时掺杂就已经完全失效了。因此我们认为掺杂失效的粒子数分数 y 可以写成

$$y = \frac{x}{x_{\max}} = x \left/ \left[\frac{2}{Z + 1} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \right] \right. = x \left(\frac{Z + 1}{2} \right) \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (3)$$

因此当掺杂的粒子数分数为 x 时,拟合抛物线方程就可写成

$$P = P_0 x \left[1 - x \frac{Z + 1}{2} \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \right], \quad (4)$$

式中 Z 为晶体中 A 类原子对 A 类原子的配位数; $x = N_B / (N_A + N_B)$ 为替位原子掺杂的粒子数分数; $x \left(\frac{Z + 1}{2} \right) \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ 为掺杂失效的粒子数分数; k 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度,对应于薄膜制备过程中某一等效温度; ΔE 为薄膜制备过程中原子的能量变化。

(4)式是我们为拟合抛物线形状的实验曲线,并考虑到晶体结构和制备方法,借鉴了固体统计物理中肖特基缺位数结果而建立起来的。它的物理意义可以这样来理解:当替位原子掺杂粒子数分数较低时,物理量 P 随掺杂粒子数分数 x 的增加几乎成正比;而当掺杂粒子数分数接近 $\left(\frac{2}{Z + 1} \right) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ 时,因掺杂原子堆积机会增大而降低了 P 值。 $x \left(\frac{Z + 1}{2} \right) \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$ 这一项就是反映了这种降低 P 值的能力,它既与晶体结构有关,又与薄膜形成过程中的能量变化有关。把 P 对 x 求导可以得到 P 取最大值时的最佳掺杂粒子数分数 x_{opt}

$$x_{\text{opt}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) / (Z + 1). \quad (5)$$

再根据假设二,薄膜的最佳掺杂粒子数分数 x_{opt} 可以写成下面式子

$$x_{\text{opt}} = \frac{1}{(Z + 1) \exp^i} \quad i = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots \quad (6)$$

这样,根据(6)式,对于给定的具体薄膜材料晶体结构和制备方法,可以通过确定晶体配位数和薄膜形成过程中原子的能量变化,在比较宽的取值范围内来定量计算出薄膜的最佳掺杂粒子数分数。

3 计算结果与讨论

WO_3 (或 MoO_3) 电致变色薄膜的结构, 一般认为是多晶的, 原则上是 ReO_3 结构, 还有三边形、四边形、五边形和六边形的隧道结构。在 ReO_3 结构中, 每个钨离子与六个氧离子紧密相邻, 而每个氧离子是与两个钨离子紧密相邻, 则钨离子每隔一个氧离子接下来又与一个钨离子次近邻。这样如果只看由钨原子组成的格子, 就会得到钨原子对钨原子的配位数是 6。因此可以设想, 当一个杂质替位离子的周围次近邻的 6 个钨离子格点上还有一个杂质替位离子时, 即掺杂含量达到 $2/7$ 时, 两个杂质离子相遇的机会增大, 杂质堆积的机会就增大, 于是 WO_3 电致变色薄膜性能就会下降了。

把本文所述最佳掺杂含量理论应用到 WO_3 或者 MoO_3 电致变色薄膜。对于溶胶-凝胶方法, 把 $Z = 6$, $i = 0$ 代入(6)式, 得到 $x_{\text{opt}} = 14.2857\%$ 。文献[4]的作者研究了锂掺杂 MoO_3 薄膜的溶胶-凝胶制备及电色性能, 认为掺入 0.05 ~ 0.15 摩尔分数的 Li^+ 时, 溶液并不很稳定, 当掺入量在 0.3 ~ 0.4 摩尔分数时, 制得的薄膜极易失透, 而掺入量在 0.2 摩尔分数左右时制得的溶胶十分稳定。而作者在文献[5]中又认为是掺杂锂在 0.1 摩尔分数左右时制得的溶胶十分稳定。由此可见本文的理论值与实验结果并不矛盾。对于磁控溅射和电子束蒸发等方法, 把 $Z = 6$ 和 $i = 1/2$ 代入(6)式, 得到 $x_{\text{opt}} = 8.6647\%$, 这个结果与文献[3]的实验结果比较接近, 文献[3]的实验指出, WO_3 中 MoO_3 的掺杂含量为 8% 时, 光吸收峰值向高能方向移动, 从而改善了 WO_3 薄膜的光谱特性。文献[6]的作者用脉冲准分子激光沉积制备 V_2O_5 掺杂的 WO_3 纳米晶薄膜, 掺杂量为 0.035 摩尔分数(7% 粒子数分数), 虽然文中并没有讨论这个掺杂量是否经过优化确定, 但这个实验用量与本文的理论值相差也不太大。对于真空蒸发等方法, 把 $Z = 6$ 和 $i = 1$ 代入(6)式, 得到 $x_{\text{opt}} = 5.2554\%$ 。对于化学气相沉积等方法, 把 $Z = 6$ 和 $i = 3/2$ 代入(6)式, 就得到 $x_{\text{opt}} = 3.1876\%$ 。

这些理论计算, 还没有区分掺杂剂为哪种元素, 这些理论值与实验结果是否相符合还有待于实验上进一步证实, 对理论也有必要加以完善。当然, 对于 WO_3 电致变色薄膜, 掺杂改性的作用, 某种性能随杂质含量的变化的实验曲线, 可能并不是抛物线形

状, 而可能是台阶状的饱和曲线形状。或者不同的掺杂含量, 对应所需要的不同的着色效果, 没有什么最佳掺杂含量而言。这样, 最佳掺杂含量并不是容易直观确定的, 而是需要综合地判断。

本文是对 WO_3 (或 MoO_3) 电致变色薄膜材料最佳掺杂含量问题的定量理论研究的初步尝试, 还很肤浅, 其结果有待实验进一步检验。但是用本文所述方法的计算结果与一些实验数据相符合可能不是偶然的, 最佳掺杂含量问题肯定蕴涵着尚未被揭示和认识的规律。该理论是从对透明导电薄膜材料最佳掺杂含量的理论计算研究中得到的, 我们曾成功地说明了铝掺杂氧化锌(AZO)薄膜、锡掺杂氧化铟(ITO)薄膜的最佳掺杂含量^[8]。作者还应用这个方法成功地计算了其他发光材料、铁电材料, 以及电子陶瓷和人工晶体等材料的最佳掺杂含量, 一些计算值也与实验结果相当符合。篇幅所限, 这些结果另文报道。

参 考 文 献

- [1] Sun Ning, Zhao Lingzhi, Zhang Yujie. Advances in electrochromic films. *China Ceramics* (中国陶瓷), 1998, 34(5): 34 ~ 37 (in Chinese)
- [2] Ye Hui, Li Xiaoyan. Preparation of amorphous tungsten trioxide thin film and electrochromic device by the method of sol-gel process. *Acta Optica Sinica* (光学学报), 1999, 19(4): 532 ~ 539 (in Chinese)
- [3] Zhang Xuping, Chen Guoping. The display performance of MoO_3 doping WO_3 electrochromic thin films. *Optoelectronic Technology* (光电子技术), 1997, 17(1): 20 ~ 23 (in Chinese)
- [4] Zhang Yuzhi, Wang Zhongchun, Kuai Sulan et al.. Fabrication and Electrochromic Properties of Li-doped MoO_3 Films. *J. Inorganic Materials* (无机材料学报), 2000, 15(6): 1131 ~ 1135 (in Chinese)
- [5] Zhang Yuzhi, Huang Yinsong, Kuai Sulan et al.. Electrochromic and photochromic properties of lithium-doped MoO_3 films. *J. Functional Materials (Supplement)* (功能材料, 增刊), 2001, 275 ~ 277 (in Chinese)
- [6] Fang Guojia, Liu Zuli, You Kailun et al.. C-axis orientated growth and related properties of $\text{WO}_3(\text{V})$. *J. Functional Materials (Supplement)* (功能材料, 增刊), 2001, 256 ~ 258 (in Chinese)
- [7] Qu Xixin, Yang Bangchao, Jiang Jiejian et al.. *Electronic Thin Film Materials* (电子薄膜材料). Beijing: Science Press, 1996. 82 (in Chinese)
- [8] Fan Zhixin, Sun Yicai, Chen Jiulin. Theoretical calculation of optimum doping content in oxide semiconductor transparent conductive films. *Chinese J. Semiconductors* (半导体学报), 2001, 22(11): 1382 ~ 1386 (in Chinese)

The Theoretical Calculation of Optimum Doping Content in Tungsten Trioxide Electrochromic Films

Fan Zhixin¹⁾ Pan Liangyu¹⁾ He Liangming²⁾

(1), *Department of Applied Physics, Hebei University of Technology, Tianjin 300130*
(2), *Chenzhou Normal School, Chenzhou 423000*

(Received 29 June 2001 ; revised 8 March 2002)

Abstract : The quantitative theory of optimum doping content of transparent conductive films was introduced. In this theory, the relationship of one of the physical properties with crystal structure, preparation method and doping content was set up. The parabola equation that can be fixed to the test curve and has reliable physical meaning was given. The extreme value of this equation just determined the quantitative relationship between the optimum doping content, crystal structure and preparation method, and the expression of the optimum doping content was obtained accordingly. The experimental results of doping modified for WO_3 electrochromic films were analyzed. Using this expression to calculate the optimum doping content in WO_3 electrochromic films, the quantitative calculation results are in accordance with the experimental results. This theory is also appropriate for the optimum doping content problems of other materials.

Key words : electrochromic ; crystal structure ; preparation method ; optimum doping content ; theoretical calculation