

不同衬底上纳米晶 WO_3 薄膜的光致发光特性

李文章¹, 李 洁¹, 王 旋^{1,2}, 黄 晔¹, 陈启元¹

(1. 中南大学 化学化工学院, 有色金属资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083;

2. 沈阳铝镁设计研究院, 沈阳 110001)

摘 要: 以偏钨酸铵为钨源, 聚乙二醇(PEG)为聚合物合成前驱体溶胶, 分别在 FTO 导电玻璃、石英玻璃和石墨衬底制备 WO_3 薄膜, 利用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(LRS)和场发射扫描电镜(FESEM)等手段对薄膜进行结构表征, 研究衬底和热处理温度对 WO_3 薄膜光致发光性能的影响, 并探讨二者对 WO_3 薄膜光致发光性能的影响机制。结果表明: 随着热处理温度的升高, WO_3 薄膜光致发光性能显著提高; 在相同热处理温度下, 石墨衬底 WO_3 薄膜具有最强的光致发光性能。

关键词: WO_3 薄膜; 衬底; 聚合物前驱体法; 光致发光

中图分类号: O614; TB383

文献标志码: A

Photoluminescence of nano-structured WO_3 films on different substrates

LI Wen-zhang¹, LI Jie¹, WANG Xuan^{1,2}, HUANG Ye¹, CHEN Qi-yuan¹

1. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Shenyang Aluminum & Magnesium Engineering & Research Institute, Shenyang 110001, China)

Abstract: The WO_3 films coated on FTO glass, graphite and quartz glass substrates were prepared by polymeric precursor method involving the use of ammonium metatungstate as the tungsten source and polyethylene glycol as the structure-directing agent. The obtained materials were characterized by means of X-ray diffractometry (XRD), Raman spectrometry and field emission scanning electron microscopy (FESEM). The effects of the substrates on the photoluminescence of WO_3 films were investigated. The photoluminescence mechanism of WO_3 films with various substrates and annealing temperatures was proposed. The results indicate that the photoluminescence intensity of WO_3 films increases with the annealing temperature increasing and the films coated on graphite substrates have the best photoluminescence performance.

Key Words: WO_3 thin films; substrate; polymeric precursor method; photoluminescence

在众多过渡金属氧化物半导体中, 三氧化钨(WO_3)是一种良好的光、电变色材料, 在显示器件、节能灵巧窗及信息存储器等方面具有广泛的应用前景^[1-6], 成为近几年来重点研究的半导体材料之一。

目前, 对 WO_3 的研究主要集中在粉体或薄膜的制备、结构与光催化性能、变色与传感性能的关系以

及特殊形貌 WO_3 材料等制备方面^[7-11]。多种晶型结构的 WO_3 粉体及薄膜均有文献报道, 包括单斜^[12-13]、立方^[14-15]、六方^[16-18]等。 WO_3 薄膜的晶体结构非常复杂, 其结晶行为受到多种因素的影响, 而镀膜衬底是其重要影响因素之一。WANG 等^[11]在氧化铝衬底上制备出了单斜晶型 WO_3 薄膜; BALÁZSI 等^[16]在 Si 衬底

备出了单斜晶型 WO₃ 薄膜; BALÁZSI 等^[16]在 Si 衬底上制备出了六方相 WO₃ 薄膜; NISHIDE 等^[14,19]则分别在石英玻璃和 Si 衬底上制备了立方及立方单斜混合晶型 WO₃ 薄膜; 此外, MOHAMAD 课题组^[20]采用电子束沉积法在不同衬底上制备 WO₃ 薄膜, 并研究了不同衬底对薄膜形貌及结构的影响。尽管如此, 目前在国内外尚未见到关于衬底对 WO₃ 薄膜光电性能影响的研究报道。

本文作者以偏钨酸铵为钨源, 聚乙二醇为聚合物, 采用聚合物前驱体法分别在 FTO 导电玻璃、石英玻璃及石墨衬底制备 WO₃ 纳米薄膜, 研究衬底对 WO₃ 薄膜晶体结构及其紫外光致发光性能的影响, 并试图通过在不同热处理温度下空气中热退火改善薄膜的发光特性。

1 实验

1.1 样品的制备

室温下, 称取 9.44 g 偏钨酸铵(NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O 溶解于二次去离子水中, 加入 4.72 g PEG 1000, 磁力搅拌 4 h, 60 °C 水浴静置 24 h, 用去离子水调节前驱液体积, 控制 W 含量为 1 mol/L。镀膜前将衬底放入 KOH 的异丙醇饱和溶液浸泡 24 h, 蒸馏水冲洗干净后再超声清洗 30 min, 然后依次分别用丙酮, 无水乙醇和二次去离子水超声清洗 30 min, 最后氮气吹干备用。采用 Dip-coating 法镀膜, 以 4 cm/min 的速度将预处理过的 FTO 导电玻璃、石英玻璃及石墨衬底从制好的前驱液中提拉出来, 室温静置 10 min, 放入 70 °C 的烘箱干燥 1 h, 然后在空气中以 2 °C/min 的升温速率升至 450 °C, 保温 3 h, 打开炉门自然冷却至室温后得到 WO₃ 薄膜。

1.2 样品的表征

采用 SDT Q600 热重-差示扫描量热仪(TGA/DTA) 对前驱体进行热分析, 温度范围为 30~550 °C, 加热速度为 1 °C/min, 气氛为空气。采用日本理学 Rigaku D/MAX PC2200 型 X 射线衍射仪测试检测样品的晶型, 扫描范围为 10°~70°, 扫描速度为 0.02(°)/s, Cu K_α 辐射(λ=0.154 056 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA。采用英国 Renishaw 公司 RM2000 型拉曼光谱仪分析样品的结构, 波长为 514.5 nm 的氩离子激光器作为泵浦源, 光功率为 20 mW, 扫描范围为 100~1 200 cm⁻¹。将不同衬底的 WO₃ 薄膜切割成 1 cm×1 cm 大

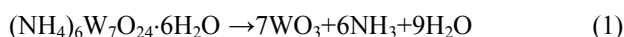
小, 采用 JEOL JSM6700F 型场发射扫描电子显微镜观察薄膜的形貌。采用 HITACH-850 型荧光光谱仪检测薄膜的发光特性, 氩光源激发波长为 275 nm。

2 结果与讨论

用聚合物前驱体法制备出的 WO₃ 薄膜具有光滑的表面, 与衬底结合得很好, 对于镀膜衬底为 FTO 导电玻璃和石英玻璃, 膜厚为 2.9 μm 的薄膜其透射率超过 85%, 可由公式 $(\alpha h\nu) = A_0(h\nu - E_g)^2$, 所测得的吸收谱做 WO₃ 薄膜的吸收系数 α 的平方与 $h\nu$ 关系曲线, 延长其直线部分与 $h\nu$ 轴相交, 其交点即是光学带隙 E_g 。本文作者制备的 WO₃ 薄膜带隙宽度 E_g 约为 2.7 eV, 与文献^[13]报道的相一致。

2.1 TGA/DTA 测试与分析

图 1 所示为含有聚合物 PEG 1000 的偏钨酸铵前驱体粉末的 TGA/DTA 图。从图 1 可以看出, 当温度从室温升到 220 °C 左右时, TGA 曲线有明显的持续质量损失现象, 分析表明这是由于前驱体偏钨酸铵失去物理吸附水和结晶水所导致的。随着热处理温度的升高, 在 220~275 °C 之间, 材料质量急剧减小。DTA 曲线在 250 °C 左右有一个显著的吸热峰, 这正对应着材料中偏钨酸铵分解生成 WO₃ 的过程:



在偏钨酸铵分解的过程中, 伴随着大量的有机物 PEG 1000 的燃烧。此后, 随着热处理温度的升高, 材料的质量没有发生明显的变化。升温到 400 °C 左右

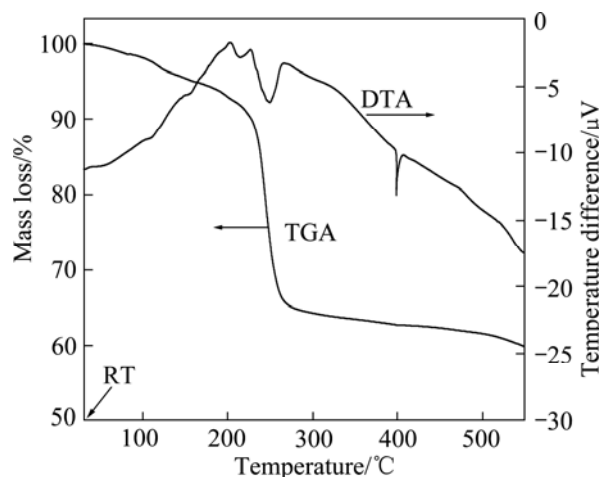


图 1 前驱体粉末的 TGA/DTA 曲线

Fig.1 TGA/DTA curves of precursor powders

时, DTA 曲线出现一个显著的吸热峰, 初步推测这是由于 WO_3 由非晶态向晶体转化所导致的。当热处理温度达到 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 整个材料的质量损失率为 40% 左右, 这与根据前驱物 PEG 含量及反应(1)计算出来的理论值基本一致。综合考虑材料中偏钨酸铵的分解、有机物的去除和材料晶型转变等因素, 选择 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 作为本实验煅烧温度。

2.2 不同衬底 WO_3 薄膜的 XRD 分析

WO_3 薄膜的结晶行为易受到制备方法、镀膜衬底及前驱体中的添加剂等因素影响^[21-23]。VOGT 等^[23]研究表明, 块状 WO_3 的晶型随热处理温度变化的转变过程为: 三斜晶型($\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ 单斜晶型($330\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ 正交晶型($740\text{ }^\circ\text{C}$) $\rightarrow$ 四方晶型。但因空间尺寸效应及衬底等因素的影响, 薄膜材料的晶型变化与块体材料会有所不同。

图 2 所示为以 FTO 导电玻璃衬底镀膜, 在不同温度热处理后得到的 WO_3 薄膜的 XRD 谱。从图 2 可以看出, 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 除了衬底 FTO(SnO_2) 的特征衍射峰外, 没有观察到 WO_3 晶体结构的特征峰; 当温度上升到 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 出现了立方相的 WO_3 , 可以看出在 $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, WO_3 存在一个从非晶态向晶体转变的过程, 这与前面的 TGA/DTA 的分析结果一致。另外, 衍射峰随着热处理温度的升高逐渐增强, 说明 WO_3 结晶度增高, 晶形趋于完整。

为了考察衬底对 WO_3 薄膜晶体结构的影响, 本实验除了采用 FTO 导电玻璃、石英玻璃和石墨 3 种衬底进行镀膜之外, 还对前驱体溶胶进行干燥, 并对在 450

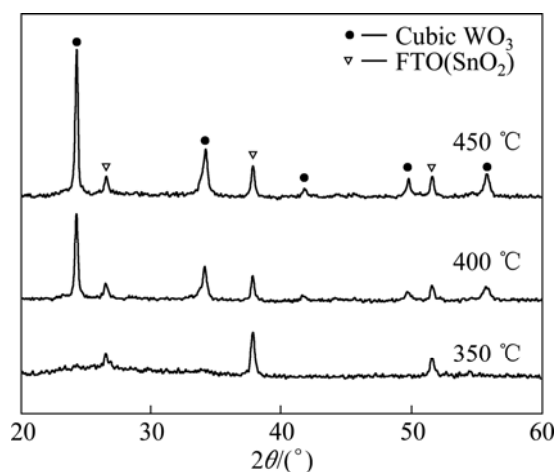


图 2 不同温度煅烧后 FTO 导电玻璃衬底 WO_3 薄膜的 XRD 谱
Fig.2 XRD patterns of WO_3 films on FTO glass substrate calcined at different temperatures

$^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 得到的 WO_3 粉体也进行 XRD 测试。图 3 所示为 WO_3 粉体和不同衬底 WO_3 薄膜的 XRD 谱。由图 3 可以看出, 以石英玻璃和石墨片为衬底制得的薄膜, 除了衬底的特征峰外, 可以观察到在 2θ 为 23.07° 、 23.61° 和 24.32° 的位置具有 WO_3 的衍射峰, 对应单斜晶型 WO_3 (JCPDS Card 83—0951) 的 (002)、(020) 和 (200) 晶面。值得注意的是, 该薄膜具有很明显的 (002)、(020) 和 (200) 晶面择优生长取向, 这可能是与镀膜衬底有关, SANTATO 等^[13] 的研究也有相类似的发现。另外, 由图 3(b) 可以看出, FTO 导电玻璃衬底 WO_3 薄膜的 XRD 谱与立方晶型 (JCPDS Card 41—0905) 的标准卡相对应, 根据 XRD 结果计算得到晶面间距为 0.368 nm , 略小于立方晶型 (JCPDS Card 41—0905) 标准晶面间距 ($a=0.371\text{ nm}$)。这是由于立方晶型的 WO_3 是一种亚稳态相, 并不稳定, 易发生晶格扭曲^[24-25]。此外, 前驱物直接煅烧得到的 WO_3 粉体除了在 2θ 为 23.07° 、 23.61° 和 24.32° 的位置具有衍射峰外, 在 2θ 为 14° 附近有一个六方相 WO_3 的特征峰, 说明相同的热处理温度和时间条件下获得的 WO_3 粉体同时含有单斜晶型 (JCPDS Card 83—0951) 和六方晶型 (JCPDS Card 33—1387)。这充分表明了 WO_3 晶体结构随制备条件变化的复杂性。

2.3 不同衬底 WO_3 薄膜的拉曼光谱分析

为了研究不同衬底对 WO_3 薄膜造成的结构相变, 对所制备的样品进行了 Raman 光谱检测。图 4 所示为不同衬底制备的 WO_3 薄膜拉曼光谱 (LRS)。由图 4 可

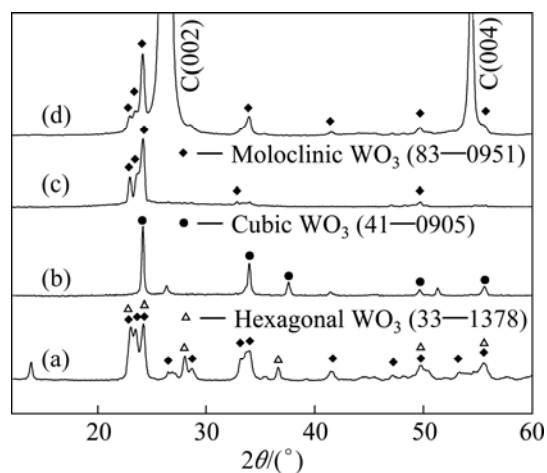


图 3 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后 WO_3 粉体和不同衬底 WO_3 薄膜的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of WO_3 powders and WO_3 films coated on different substrates: (a) WO_3 powders; (b) FTO glass; (c) Quartz glass; (d) Graphite

知, 各薄膜样品在 $740\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 均出现振动峰, 其中 805 cm^{-1} 处的特征峰是晶态 WO_3 的主峰, 表明所有样品 WO_3 均为扭曲的八面体结构^[25]; 石英玻璃和石墨衬底样品的主要峰值为 805 、 715 、 322 和 266 cm^{-1} , 对应 WO_3 单斜相 $\text{P}2_1/\text{n}$ 的特征峰, 其中 266 和 322 cm^{-1} 处的特征峰对应 $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ 桥氧的弯曲振动, 而 715 和 805 cm^{-1} 处的特征峰则对应于其拉伸振动; FTO 导电玻璃衬底的薄膜出现的主要峰值为 795 、 707 、 293 和 255 cm^{-1} , 与 WO_3 单斜相 $\text{P}2_1/\text{n}$ 的特征峰相比有一定的频移, 根据文献^[15]报道的扭曲立方结构 WO_3 的拉曼光谱特征峰, 推测这是由于 WO_3 发生了由立方方向单斜结构转变, 这与前面 XRD 分析结果相一致。

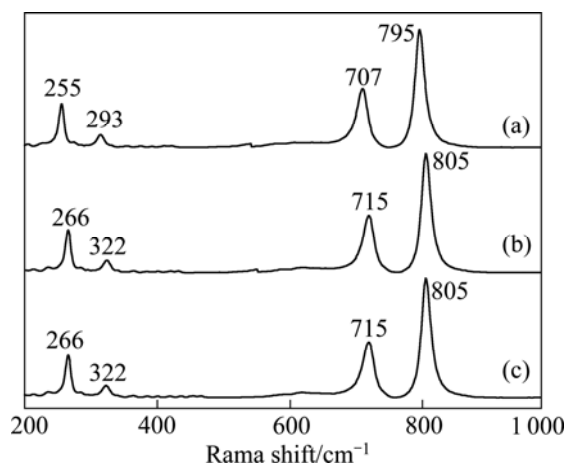


图 4 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后不同衬底 WO_3 薄膜的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectra of WO_3 films coated on different substrates calcined at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) FTO glass; (b) Quartz glass; (c) Graphite substrate

2.4 不同衬底 WO_3 薄膜的形貌

图 5(a)~(c)所示分别为 3 种衬底的 WO_3 薄膜的 FESEM 像。由图 5 可以看出, 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热处理条件下, FTO 导电玻璃和石英玻璃衬底的薄膜均匀而致密, 表面 WO_3 颗粒尺寸分布均一, 粒径均在 50 nm 左右(见图 5(a)和(b))。而以石墨衬底镀膜的样品颗粒尺寸较大, 为 150 nm 左右, 大颗粒之间分布着一些粒径为 20 nm 左右的小颗粒, 薄膜表面多孔且疏松, 粗糙度有所增加(见图 5(c))。这是因为在粗糙的表面上(石墨), 各处的吸附能差别较大, 因此, 在吸附能较高的位置容易形成核, 即优先核生长, 所得到的薄膜多孔洞且疏松; 而在较光滑的表面(FTO 导电玻璃和石英玻璃), 缺陷相对较少, 各处的吸附能差异不大, 且分布均匀, 因此得到的薄膜均匀而致密^[26]。

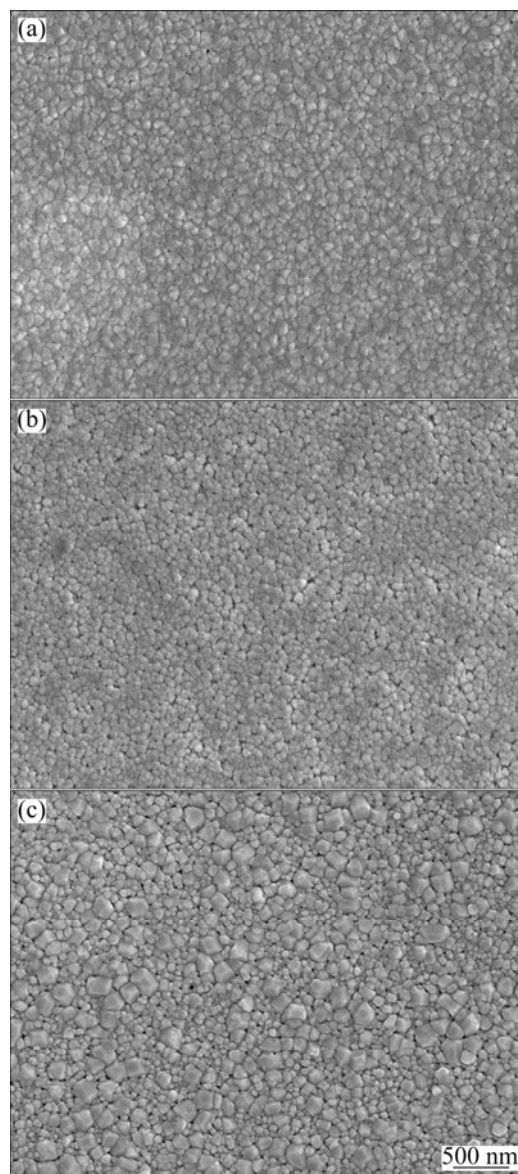


图 5 在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后不同衬底 WO_3 薄膜 FESEM 图

Fig.5 FESEM images of WO_3 films coated on different substrates calcined at $450\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) FTO glass; (b) Quartz glass; (c) Graphite

2.5 不同衬底 WO_3 薄膜的光致发光性能

光致发光光谱(PL)是检测半导体固相材料光学性质的有效方法, 能够反映半导体中光生载流子的诱捕、迁移、传递的效率以及表面结构等的信息。图 6 中曲线 a~c 所示分别为 3 种衬底的 WO_3 薄膜在 $350\sim 550\text{ nm}$ 范围内的荧光发射光谱, 激发波长为 275 nm 。由图 6 可见, WO_3 薄膜的光致发光光谱主要是在 $460\sim 500\text{ nm}$ 蓝色低能发光带, 这一低能发光带可归属于微晶的表面态及晶体结构的深能级发射^[27]; 与石墨衬底薄膜样品的发射峰强度相比, 石英玻璃衬底薄膜样品的发射

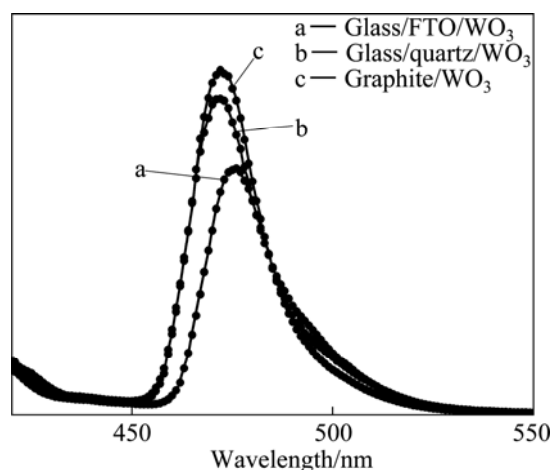


图6 在450 °C煅烧后不同衬底WO₃薄膜的PL谱

Fig.6 PL spectra of WO₃ films coated on different substrates calcined at 450 °C: (a) FTO glass; (b) Quartz glass; (c) Graphite

峰强度有所降低,而FTO导电玻璃衬底的WO₃薄膜发射峰强度最弱,同时其最强峰位置由前二者的472 nm变为475 nm,发生了轻微的蓝移。

对不同衬底WO₃薄膜的光致发光强度结果可以从两方面进行分析。一方面是薄膜表面WO₃颗粒尺寸对光致发光强度的影响。大尺寸的颗粒对激发光散射小,能更有效地吸收激发光,其发光效率高;但越小尺寸的颗粒,由于表面缺陷增多,且电子运动的平均自由路程短,形成激子的概率大,其发光信号也越强。薄膜表面颗粒尺寸对光致发光强度的影响是上述两种因素共同作用的结果。本实验结果显示,以石墨和石英玻璃衬底镀膜的薄膜均为单斜晶型,且从图5(b)可以看出,石英玻璃衬底的薄膜样品表面颗粒尺寸明显小于石墨衬底的,而荧光发射峰强度却降低,因此,大粒径薄膜的表面散射对激发光散射小是影响发光强度的主要因素。

另一方面是薄膜晶体结构对光致发光强度的影响。根据文献[17, 28]报道,不同晶体结构WO₃的钨氧八面体所围成的孔道结构在其动力学行为过程起着重要的作用。立方晶型的WO₃为钨氧八面体共角顶相连而成的复杂的网络结构,不具有规则的孔道结构,且各配位体之间的空隙也被氧原子占据,相比结构较简单的单斜晶型WO₃,此结构不利于光激发过程电子的传递。因此,从PL谱的分析结果可以推测,FTO导电玻璃衬底WO₃薄膜的发光性能最弱可能是WO₃的扭曲立方结构造成的。另外,与石英玻璃衬底WO₃薄膜相比,石墨衬底WO₃薄膜的发光增强程度小于FTO导电玻璃衬底WO₃薄膜的减弱程度,可见晶体结

构对WO₃薄膜的发光性能影响更大。

为了考察热处理温度对WO₃薄膜光致发光性能的影响,测试了不同温度下煅烧3 h制备的FTO导电玻璃衬底薄膜样品的发射光谱,结果如图7所示。由图7可见,所有样品的最强峰位置没有明显区别,均在475 nm左右;发射强度随煅烧温度的升高而显著提高,并且发射峰也随之变得更加尖锐。当煅烧温度为400 °C时,薄膜呈现出了较弱的发射强度,同时其发射峰也较宽,这可能主要是薄膜中残留有机物的竞争吸收及含有较多缺陷所造成的。此外,在较低温度下,WO₃晶格形成不完善,存在大量缺陷,这些缺陷在能量传递的过程中成为猝灭中心,阻断了从基质晶格向激活剂离子的能量传递。随着煅烧温度的升高,WO₃薄膜晶化程度不断提高,晶粒尺寸增大,相关缺陷被逐渐去除,从而使得W⁶⁺倾向于得到更多的能量,能级中有更多的电子受到激发并通过辐射跃迁发光。

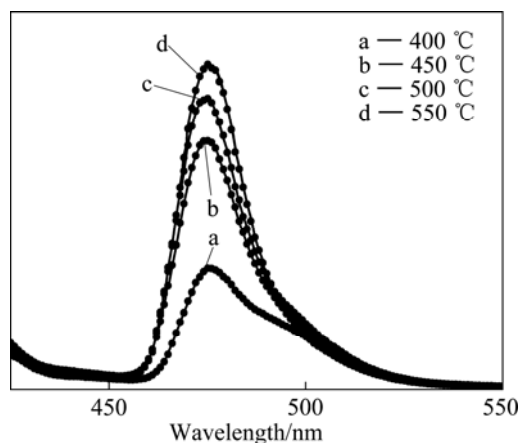


图7 不同温度下煅烧3 h得到的FTO导电玻璃衬底WO₃薄膜的PL谱

Fig.7 PL spectra of WO₃ films coated on FTO glass calcined at different temperatures: (a) 400 °C; (b) 450 °C; (c) 500 °C; (d) 550 °C

3 结论

1) 以偏钨酸铵(NH₄)₆W₇O₂₄·6H₂O为钨源,聚乙二醇1000为聚合物,采用聚合物前驱体法分别在FTO导电玻璃、石英玻璃和石墨衬底上制备了纳米晶WO₃薄膜。

2) 镀膜衬底将影响WO₃薄膜的结晶行为,不同衬底WO₃薄膜的颗粒尺寸和晶体结构是影响光致发光性能的重要因素。石墨衬底WO₃薄膜因较大粒径的颗粒和单斜结构而具有良好的发光性能,而FTO导电

玻璃衬底的薄膜因小尺寸颗粒和扭曲的立方结构, 发光性能较弱。

3) 提高煅烧温度可以除去薄膜中残留的有机物, 并减少薄膜中的缺陷, 从而提高薄膜的发光强度。

REFERENCES

- [1] BANGE K. Colouration of tungsten oxide films: A model for optically active coatings[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1999, 58(1): 1–131.
- [2] TAO W H, TSAI C H. H_2S sensing properties of noble metal doped WO_3 thin film sensor fabricated by micromachining[J]. *Sensors and Actuators B*, 2002, 81(2/3): 237–247.
- [3] ÖZKAN E, TEPEHAN F Z. Optical and structural characteristics of sol-gel-deposited tungsten oxide and vanadium-doped tungsten oxide films[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, 68(3/4): 265–277.
- [4] STANKOVA M, VILANOVA X, LLOBET E, CALDERER J, BITTENCOURT C, PIREAUX J J, CORREIG X. Influence of the annealing and operating temperatures on the gas-sensing properties of rf sputtered WO_3 thin-film sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 105(2): 271–277.
- [5] REYES L F, SAUKKO S, HOEL A, LANTTO V, GRANQVIST C G. Structure engineering of WO_3 nanoparticles for porous film applications by advanced reactive gas deposition[J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2004, 24(6): 1415–1419.
- [6] SIVAKUMAR R, GOPALAKRISHNAN R, JAYACHANDRAN M, SANJEEVIRAJA C. Preparation and characterization of electron beam evaporated WO_3 thin films[J]. *Optical Materials*, 2007, 29(6): 679–687.
- [7] 童海霞, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍, 李洁, 赵理. 包覆型催化剂 WO_3 - TiO_2 的制备及其光催化性能[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 682–687.
TONG Hai-xia, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping, LI Jie, ZHAO Li. Preparation and photocatalytic activity of TiO_2 photocatalyst coated with WO_3 [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 682–687.
- [8] 宋旭春, 郑遗凡, 王芸, 曹广胜, 殷好勇. Na_3PO_4 辅助水热合成 WO_3 纳米棒[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(6): 1472–1476.
SONG Xun-chun, ZHENG Yi-fan, WANG Yun, CAO Guang-sheng, YUN Hao-yong. Na_3PO_4 assisted hydrothermal synthesis of WO_3 nanorods. *The Chinese Journal of inorganic materials*, 2006, 21(6): 1472–1476.
- [9] YAGI M, MARUYAMA S, SONE K, NAGAI K, NORIMATSU T. Preparation and photoelectrocatalytic activity of a nano-structured WO_3 platelet film[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, 181(1): 175–182.
- [10] ZHENG H, SADEK A, LATHAM K, KALANTAR-ZADEH K. Nanoporous WO_3 from anodized RF sputtered tungsten thin films[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(4): 768–771.
- [11] WANG S, CHOU T, LIU C. Nano-crystalline tungsten oxide NO_2 sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2003, 94 (3): 343–351.
- [12] SANTATO C, ULMANN M, AUGUSTYNSKI J. Photoelectrochemical properties of nanostructured tungsten trioxide films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(5): 936–940.
- [13] SANTATO C, ODZIEMKOWSKI M, ULMANN M, AUGUSTYNSKI J. Crystallographically oriented mesoporous WO_3 films: synthesis, characterization, and applications[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(43): 10639–10649.
- [14] NISHIDE T, MIZUKAMI F. Crystal structures and optical properties of tungsten oxide films prepared by a complexing-agent-assisted sol-gel process[J]. *Thin Solid Films*, 1995, 259(2): 212–217.
- [15] VARGHESE K G, VAIDYAN V K. Phase transition studies of WO_3 nanoparticles by XRD and FT Raman spectroscopy[J]. *AIP Conf Proc*, 2008, 1075: 121–124.
- [16] BALÁZSI C, WANG L, ZAYIM E O, SZILÁGYI I M, SEDLACKOVÁ K, PFEIFER J, TÓTH A L, GOUMA P-I. Nanosize hexagonal tungsten oxide for gas sensing applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, 28(5): 913–917.
- [17] SZILÁGYI I M, SAUKKO S, MIZSEI J, TÓTH A L, MADARÁSZ J, POKOL G. Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO_3 to H_2S [J]. *Solid State Sciences*, 2010, 12(11): 1857–1860.
- [18] SZILÁGYI I M, WANG L, GOUMA P-I, BALÁZSI C, MADARÁSZ J, POKOL G. Preparation of hexagonal WO_3 from hexagonal ammonium tungsten bronze for sensing NH_3 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2009, 44(3): 505–508.
- [19] NISHIDE T, YAMAGUCHI H, MIZUKAMI F. Crystal modulation of tungsten oxide gels and films prepared by the sol-gel process using 2, 4-pentanedione as an organic ligand[J]. *Journal of Materials Science*, 1995, 30(19): 4946–4949.
- [20] AL MOHAMMAD A. Effect of substrate structures on epitaxial growth and electrical properties of WO_3 thin films deposited on and (0001) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces[J]. *Vacuum*, 2009, 83(11): 1326–1332.
- [21] AL MOHAMMAD A, GILLET M. Phase transformations in WO_3 thin films during annealing[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 408(1/2): 302–309.
- [22] RAMANA C, UTSUNOMIYA S, EWING R, JULIEN C, BECKER U. Structural stability and phase transitions in WO_3

- thin films[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(21): 10430–10435.
- [23] VOGT T, WOODWARD P, HUNTER B. The high-temperature phases of WO_3 [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, 144(1): 209–215.
- [24] DEPERO L, GROPELLI S, NATALI-SORA I, SANGALETTI L, SBERVEGLIERI G, TONDELLO E. Structural studies of tungsten–titanium oxide thin films[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1996, 121(2): 379–387.
- [25] FREY G L, ROTHSCHILD A, SLOAN J, ROSENSTVEIG R, POPOVITZ-BIRO R, TENNE R. Investigations of nonstoichiometric tungsten oxide nanoparticles[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 162(2): 300–314.
- [26] 土桥正二. 玻璃表面物理化学[M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- KORANYI G. *Physical chemistry of glass surfaces*[M]. Beijing: Science Press, 1986.
- [27] LEE K, SEO W, PARK J. Synthesis and optical properties of colloidal tungsten oxide nanorods[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(12): 3408–3409.
- [28] KOMABA S, KUMAGAI N, KATO K, YASHIRO H. Hydrothermal synthesis of hexagonal tungsten trioxide from Li_2WO_4 solution and electrochemical lithium intercalation into the oxide[J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1/4): 193–197.
- (编辑 何学锋)