

非晶态 WO_3 薄膜电致变色特性的研究^{*}

代富平^{1,2)} 吕淑媛^{1,3)} 冯博学¹⁾ 蒋生蕊¹⁾ 陈冲¹⁾

¹⁾ 兰州大学物理系, 兰州 730000)

²⁾ 西北工业大学应用物理系, 西安 710072)

³⁾ 西安邮电学院电信系, 西安 710061)

(2002 年 6 月 21 日收到, 2002 年 8 月 22 日收到修改稿)

采用射频溅射三氧化钨粉末靶的技术, 在不同的氧分压条件下沉积得到非晶态 WO_3 电致变色薄膜, 分析得知氧分压为 1:10 的样品变色性能更好些. 采用 x 射线衍射 (XRD), 原子力显微镜 (AFM), 伏安特性曲线和分光光度计分析所制备薄膜的特性. 将薄膜在 1.5 mol/L 的 LiClO_4 的丙稀碳酸酯 (PC) 溶液进行电化学反应, 发现氧分压在 1:10 的情况下沉积得到的薄膜呈非晶态, 薄膜有较多的孔隙, 这有利于 Li^+ 的抽取, 进而显示出很好的变色性能. x 射线光电电子能谱 (XPS) 成分分析表明 WO_3 薄膜在原态中只有 W 和 O 两种原子电色反应后的主要成分为 Li_xWO_3 , 它是 W^{6+} 和 W^{5+} 的混合价态的钨青铜. 分别在 230 和 400 °C 热处理 90 min, 分析表明在 400 °C 热处理后循环 10 次以上的薄膜有更好的变色性能.

关键词: 三氧化钨薄膜, 非晶, 射频溅射, 电致变色

PACC: 7820J, 4279W

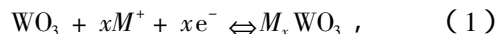
1. 引 言

电致变色效应是指材料的光学性能在电流或外加电场的作用下, 物质的颜色发生稳定的、可逆的变化现象, 简称电色效应^[1]. 作为一种高性能的电致变色材料, 早在 1969 年 Deb^[2] 首先采用无定形 WO_3 薄膜制作电致变色器件, 并提出了“氧空位色心”机理, Deb 也因此被认为是这一现象的发现者. 1995 年, Granqvist^[3] 撰写了“无机电致变色材料手册”(Handbook of Inorganic Electrochromic Materials), 综述了有关 WO_3 和其他一些无机电致变色材料的研究进展. 2000 年 Granqvist^[4] 又撰写文章综述了 1993—1998 年这一段时间 WO_3 研究进展. 到目前为止, 人们对 WO_3 电致变色材料的结构、变色性能及变色机理已进行了深入的研究^[5,6].

如图 1 所示, 电致变色薄膜层在电致变色器件中起到主要作用, 但是同时还要有透明导电层、离子存储层和离子导体层. 透明导电层 (transparent conductor), 它是电致变色器件的基础, 在器件中对称的

有两层, 分别用于外接电源的正负极, 进而将电场加在电致变色器件上. 离子储存层 (ions storage film) 的功能是把离子电导转换成电子电导, 并在漂白态中储存由离子导体层传输来得离子. 离子导电层 (ions conductor) 允许离子在电致变色层与离子存储层之间相对快的传输, 要求有高的离子导电率和低的电子导电率.

WO_3 薄膜在电致变色的过程中发生的反应方程为^[7]



式中 $0 < x < 1$, M^+ 为 H^+ , Li^+ , Na^+ , Ag^+ 等, 向透明的 WO_3 薄膜注入 H^+ , Li^+ 等正离子后变为蓝色.

WO_3 薄膜的变色特性很大程度上受到制备方法的影响, 它可以采用电子束沉积, 溅射, 热蒸发, 脉冲激光沉积和电化学沉积等方法制备^[8]. 其中射频溅射法制备 WO_3 薄膜是一种非常有效地研究手段, 但是人们更多的是采用纯金属钨片作为溅射靶进行研究. 考虑到纯金属钨片造价较高, 本文中采用相对廉价的三氧化钨粉末压制、烧结而成射靶材, 制备得到了非晶态的 WO_3 薄膜.

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 69876018) 资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: fengbx@lzu.edu.cn

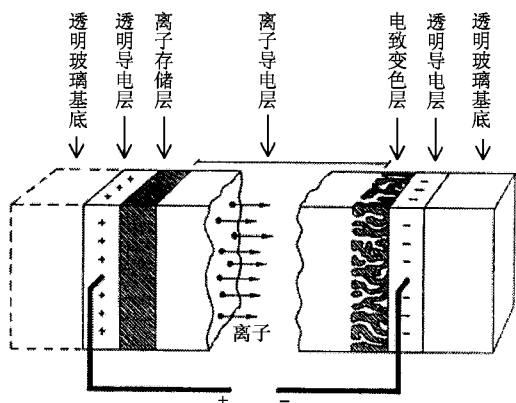


图 1 电致变色器件中电场作用下的离子运动示意图^[6]

2. 实 验

2.1. 样品制备

本文中采用直流磁控溅射法制得了变色性能很好的 WO_3 薄膜. 所用设备为国产 JS-450 射频溅射台, 射频电源频率为 13.56MHz, 系统真空度可达到 9.33×10^{-4} Pa.

将购买的纯度为 99.99% 的三氧化钨粉末细研, 用有机胶搅和造粒, 放入内径为 10cm 的模具中, 在压机上以 $1-1.5 \text{ t} \cdot \text{cm}^{-2}$ 压力压制 30min 左右即可压制成厚度为 0.5cm 的片, 然后在 800°C 下高温热处理 6h 后即得到结实的溅射靶. 用镀有 ITO(铝锡氧 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 = 7\%$) 透明导电薄膜的玻璃作为基底. 基底方块电阻为 $15\Omega/\square$, 经认真清洗后, 放置在与靶距离为 6cm 的底座上, 溅射时基底自然升温至 110°C 左右. 溅射气氛为 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 的混合气氛, 当系统真空度达到 1.33×10^{-3} Pa 后, 按照不同氧分压($\text{O}_2 : \text{Ar}_2$) 在混气瓶中混合, 然后通过一个精密微调阀送入真空室, 溅射压强保持在 1.33—0.67Pa, 溅射电压为 2kV, 溅射功率约为 60W, 溅射时间为 120min.

2.2. 电色反应

将 $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在 120°C 温度下真空干燥 24h 得到无水 LiClO_4 , 再将其溶于无水丙烯碳酸酯(PC) 中, 配制摩尔浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的液体电解质 ($\text{LiClO}_4\text{-PC}$). 然后将 WO_3 薄膜作为工作电极在自行设计的电化学测控系统上进行电化学反应, 得出伏安特性曲线, 进而分析变色性能.

2.3. 分析手段

采用 D/max-2400 x 射线衍射仪研究膜的结构; 薄膜样品的形貌是采用原子力显微镜 (AFM) 进行观察的, 用 DLM2000 UV/VIS 双光束分光光度计进行分析研究薄膜的光透射谱; 电化学特性及电致变色的电化学反应是在自行设计的电化学测控系统上研究的, 利用 x 射线光电子能谱 (XPS) 精细谱分析薄膜的化学成分和 W 和 O 所处的化学环境.

3. 实验结果与讨论

3.1. XRD 结构分析

图 2 为在氧分压为 1:10 的气氛下采用溅射法制备所得 WO_3 薄膜的 x 射线衍射 (XRD) 图, 与标准卡片对比, 图 2 中的衍射峰为衬底 ITO 薄膜的衍射峰, 而 WO_3 薄膜对应于图 2 中的漫散射峰, 所以所制的 WO_3 薄膜是非晶态结构, 而且在基底上择优生长.

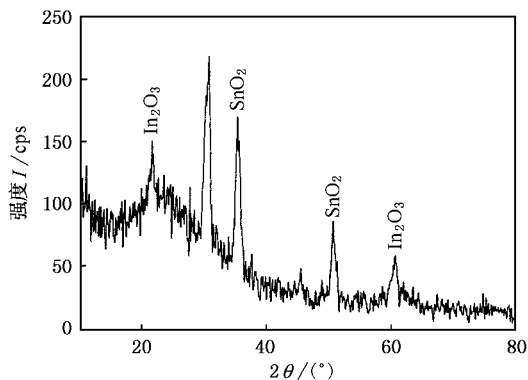


图 2 溅射沉积 WO_3 薄膜的 XRD 图

3.2. AFM 形貌分析

图 3 所示为氧分压为 1:10 时的 WO_3 薄膜的 AFM 形貌图. 图 3(a), (b), (c) 三个图分别对应于其原态、着色态和漂白态. 从图 3(a) 可以看出原态 WO_3 薄膜中有很多孔隙, 这些孔隙在变色反应中有利于阳离子的抽取, 还可以看出薄膜中原子排列不是很有规律, 说明所制备的 WO_3 薄膜样品呈非晶态, 这与 XRD 的分析结果是一致的. 当给 WO_3 薄膜加负电极时 Li^+ 可以穿入孔隙, 与 WO_3 反应而生成

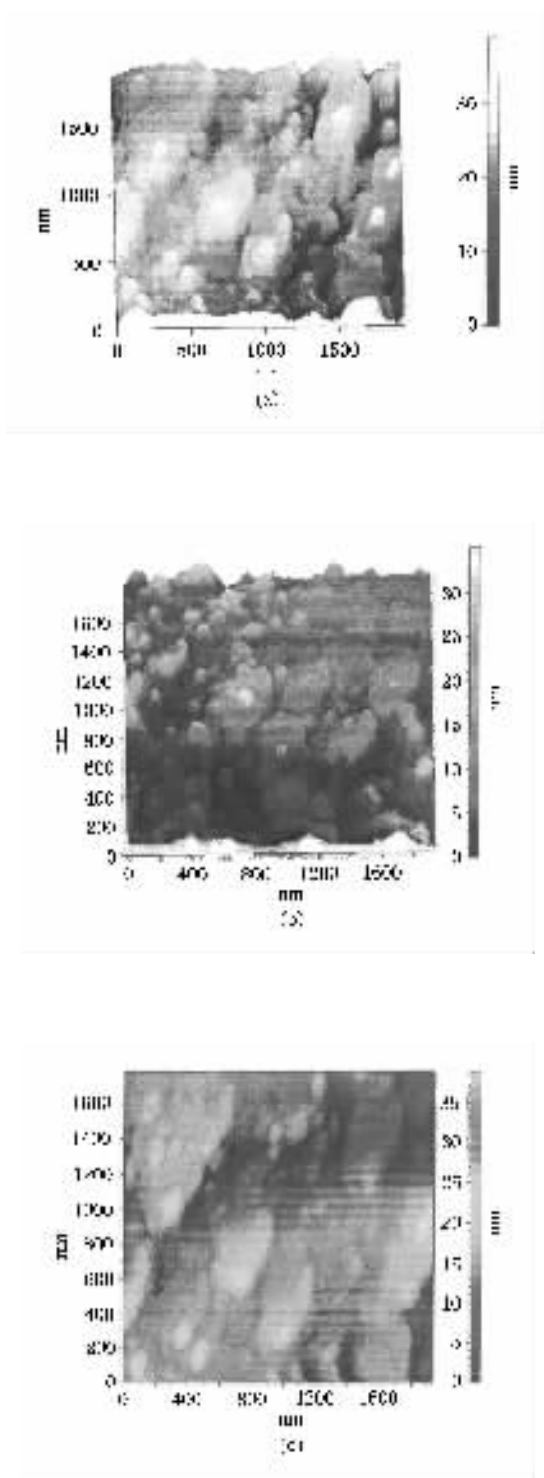


图3 氧分压为1:10时 WO_3 薄膜的 AFM 形貌图(a)为原态 (b)为着色态 (c)为漂白态

钨青铜,从而使得原本透明的 WO_3 薄膜变为蓝色。一般而言,阳离子半径越小,越容易在孔隙中迁移,这样变色响应时间就快,由于本文中选取了 Li^+ 离子电解质,所以较小的 Li^+ 易于在孔隙中抽取。为了反应薄膜变色前后的形貌,在样品上做标记,以便于

在同一位置进行 AFM 形貌的观察。图 3(b)反映了注入 Li^+ 后薄膜样品的形貌,可以看出薄膜中孔隙明显减少,表明了 Li^+ 注入后填充了部分孔隙。但是仍然有孔隙存在,说明反应能够继续进行,使薄膜进一步着色。给薄膜样品加相反电极,使得 Li^+ 从薄膜中抽去出来,对应于样品的漂白态,图 3(c)反应了这时候的薄膜样品的形貌。可以看出,漂白态下薄膜晶界模糊,孔隙又增多,但仍然是有部分 Li^+ 滞留在薄膜中。这说明在漂白过程中 Li^+ 抽取不彻底,从外观上表现出的是薄膜没有达到原始状态时的无色状态,而呈淡蓝色。

3.3. XPS 成分分析

图 4 为 WO_3 薄膜的 XPS 全谱,曲线 a 对应于样品原态。曲线 a 表明所制备样品的主要成分是钨的氧化物。其中 C 是由于空气中的 CO_2 引入的。曲线 b 对应于 Li^+ 注入的情况。原态中的 $\text{W}^{4f_{7/2}}$ 的结合能为 35.8eV,而着色态中 $\text{W}^{4f_{7/2}}$ 的结合能为 35.9eV,峰值在变色前后有 0.1eV 的右移,这对应于 WO_3 转变为 Li_2WO_4 所需要的能量。 $\text{O}1s^{1/2}$ 在原态中的结合能为 530.8eV,着色态时变为 531.0eV,比原态时降低 0.1eV,这是由于着色态注入了 Li^+ ,导致 O 的配位数减少从而结合能降低。原态中不存在 Li^+ ,着色态中 $\text{Li}1s^{1/2}$ 的结合能较低,仅仅 52.02eV。由于试验时用了镀锌铁钉作为电极,所以导致全谱中出现了 Zn,对应于 1020.8 和 1044.8eV 两个峰。这对 WO_3 薄膜变色效果有一定影响。

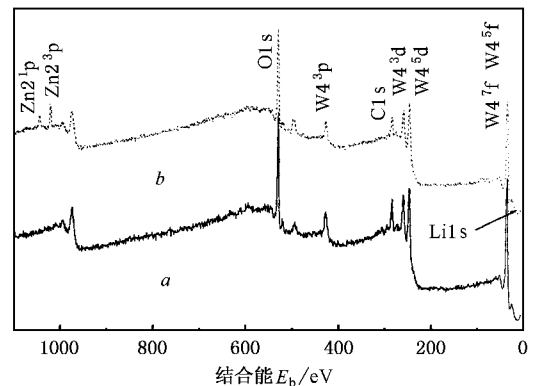
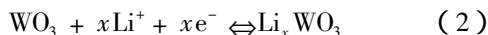


图4 WO_3 薄膜的 XPS 全谱(实线对应于原态(a),虚线对应于着色态(b))

图 5 显示了 W 原子在 WO_3 薄膜着色状态的结合情况,着色状态中由 W 以 W^{6+} 和 W^{5+} 的混合氧化

态组成,而 W^{4+} 以 WO_2 的形式存在,没有与 Li^+ 结合.说明在变色过程中会发生如下反应:



式中 $0 < x < 1$,这是一种双注入模型, Li^+ 的注入使得部分 W^{6+} 还原为 W^{5+} ,这是与有些文献报道一致的^[8].

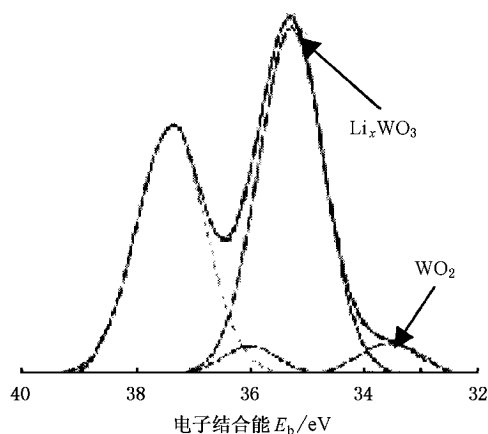


图 5 W 原子在 WO_3 薄膜着色中的结合状态

3.4. 伏安特性曲线测量

将 WO_3 薄膜在浓度为 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高氯酸锂的 PC 溶液中进行电化学循环反应,循环曲线在 $-2.0 \sim 2.0 \text{ V}$ 的范围内以 $20 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度进行,进行多次循环可以测试其变色性能,还可以测试其使用寿命.图 6 为 WO_3 薄膜循环 50 次的伏安特性曲线.可以看出有明显的极化反应峰,其中阴极峰对应于 Li^+ 的注入情况,这时候 WO_3 薄膜变为蓝色,当加相反电压即进行扫描时, Li^+ 又被抽取出来,对应于阳极峰的漂白反应, Li_2WO_4 又被还原为 WO_3 .整个循环曲线的面积比较大,说明 WO_3 薄膜有很好的变色效果.

3.5. 光谱性能分析

图 7 为 WO_3 薄膜原态在 $250 \sim 2500 \text{ nm}$ 范围内的光学透射谱.总的看来, WO_3 薄膜在可见光区有很高的透射率,最高可以达到 86% 左右,在紫外光区透射率随波长的缩短降低很快,特别是在波长在 373 和 380 nm 处有两个负峰,这说明 WO_3 薄膜对于紫外光的吸收率较大,这一特点作为玻璃窗在建筑和汽车等的防紫外照射应用中是有利的.在 468 nm 处有一个很强的负峰,该区对应于蓝光区,这正是

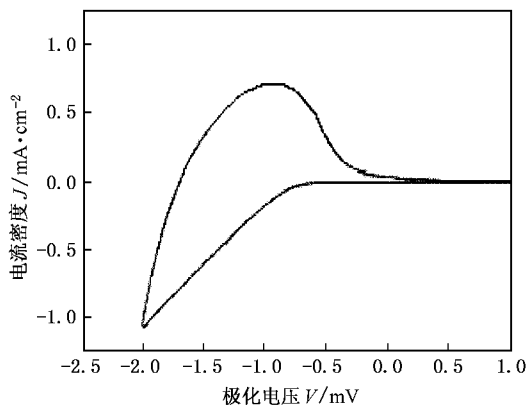


图 6 WO_3 薄膜在循环 50 次的伏安特性曲线

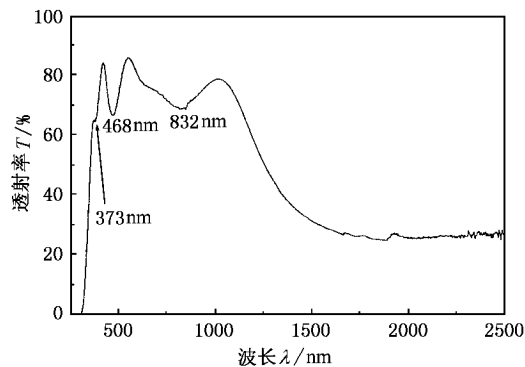


图 7 WO_3 薄膜原态的光学透射谱

WO_3 薄膜可以由透明变为蓝色的电色效应.在波长为 832 nm 处的负峰说明 WO_3 薄膜对于红外光有较大的吸收率,在波长大于 1015 nm 范围透射率开始下降,到波长大于 1600 nm 范围透射率基本在 28% 左右,这一点对于 WO_3 薄膜在能源方面的应用非常有利.

图 8 是在不同氧分压下溅射所得 WO_3 薄膜的着色态和漂白态光学透射谱.在溅射过程中只需要充入少量氧气就可以补充由于散射而造成的氧原子不足.从图 8 中可以看出,富氧的 WO_3 薄膜在着色态的透射率要高一些,其主要原因是氧原子过多造成 WO_3 薄膜中的孔隙减少, Li^+ 在其中的抽取受到阻碍.在漂白态只在蓝光区有一负峰,而失去了红外光区的负峰,智能灵巧窗利用这一特点在冬天用于室内取暖.

热处理可以改变薄膜样品的结构,进而影响 WO_3 薄膜的电色反应.图 9 是对在氧分压为 $1:10$ 的气氛下溅射沉积的 WO_3 薄膜分别在 230 和 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 温

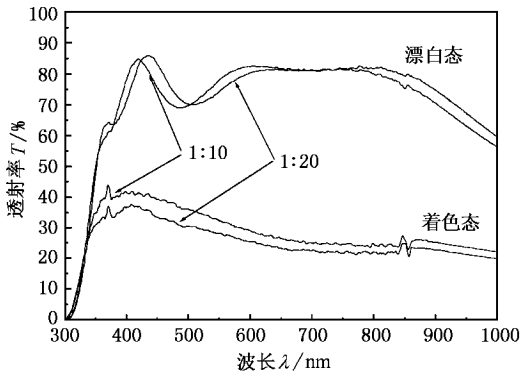


图 8 不同氧分压气氛下溅射 WO_3 薄膜着色态和漂白态光学透射谱

度下热处理 90min 后着色态和漂白态光学透射谱。从图 9 中可以看出 400°C 下处理后的样品着色态的光学透射率较小,说明样品的变色程度更大。图 10 为根据式 (4) 计算所得与图 9 对应的光密度差与辐照波长的关系曲线,可以看出光密度差 ΔOD 在 400°C 热处理后比 230°C 热处理后要大。分析认为在 400°C 热处理后薄膜的孔隙更加有规则,这有利于 Li^+ 的抽取,使得电色反应更加彻底,

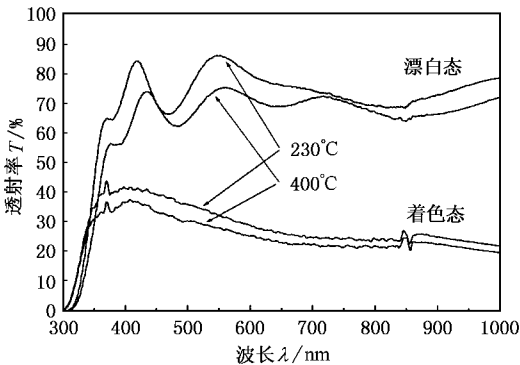


图 9 不同温度热处理后 WO_3 薄膜的光学透射谱

由于透射光强 I 和入射光强 I_0 有如下关系^[9]:

$$I = I_0 e^{-\alpha t} = I_0 e^{-\rho_p}, \quad (3)$$

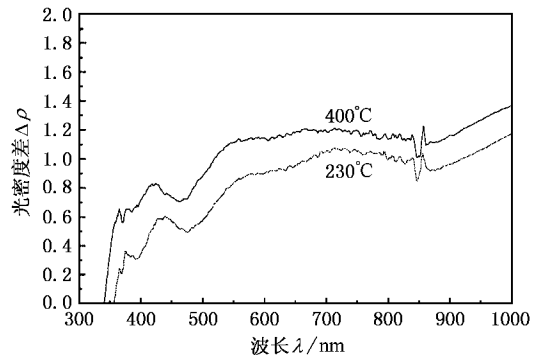


图 10 不同温度热处理后 WO_3 薄膜的光密度差 $\Delta\rho_p$ 曲线

式中 α 为光吸收系数; t 为膜厚; ρ_p 为光密度值。定义 $\Delta\delta_p = \delta_c - \delta_b$ 为着色态和漂白态的光密度差, T_b, T_c 分别为漂白态和着色态的透射率,则可以得到无量纲的光密度差 $\Delta\rho$ 的表达式

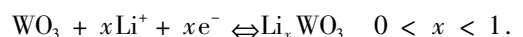
$$\Delta\rho_p = \rho_c - \rho_b = \ln(T_b/T_c). \quad (4)$$

利用着色态和漂白态的光学透射光谱,根据 (4) 式既可以得出光密度差与辐照波长的关系曲线。

4. 结 论

1. 用 WO_3 粉末靶比用纯金属钨靶射频溅射造价低,容易得到非晶结构的 WO_3 薄膜。薄膜中有较多的孔隙,这有利于 Li^+ 的抽取,进而是薄膜有很好的变色反应。

2. 利用浓度为 $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiClO_4 的 PC 溶液作为电解质,研究 WO_3 薄膜的变色性能,发现薄膜遵循 Li^+ 和电子(e^-)的双注入模型,电色反应后的成分是 W^{6+} 和 W^{5+} 的混合价态的钨青铜,同时还有被还原为 W^{4+} 的 WO_2 ,反应方程为



3. 对氧分压为 1:10 的样品进行 400°C 热处理 90min,循环 10 次以上后变色性能增强。

[1] Green M 1995 *J. Ionics* **5** 161

[2] Deb S K 1969 *Appl. Opt. Suppl.* **3** 192

[3] Granqvist C G 1995 *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier)

[4] Granqvist C G 2000 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **60** 201

[5] Chen K X, Yi M B *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1611 [in Chinese] 陈开鑫、衣茂斌等 2000 物理学报 **49** 1611]

[6] Feng B X, Xie L *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2066 (in Chinese) [冯博学、谢亮等 2000 物理学报 **49** 2066]

[7] Dam T V A, Olthuis W and Bergveld P 2001 *Sensors and Actuators B* **78** 310

[8] Fang G J, Liu Z L *et al* 2001 *J. Chin. Ceram. Soc.* **29** 559 [in Chinese] 方国家、刘祖黎等 2001 硅酸盐学报 **29** 559]

[9] Yamada S, Yoshioka T *et al* 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 2116

Study on electrochromic performances of amorphous WO_3 films^{*}

Dai Fu-Ping^{1,2)} Lü Shu-Yuan^{1,3)} Feng Bo-Xue^{1)†} Jiang Sheng-Rui¹⁾ Chen Chong¹⁾

¹⁾Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

²⁾Department of Applied Physics, Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

³⁾Department of Telecommunications, Xi'an Institute of Posts and Telecommunications, Xi'an 710061, China)

(Received 21 June 2002 ; revised manuscript received 22 August 2002)

Abstract

A series of WO_3 films are prepared by rf-sputtering under different partial pressures of oxygen. It is found that the films with oxygen partial pressure ratio 1:10 have better electrochromic (EC) properties than others. Microstructural and compositional characteristics of WO_3 films are studied by x-ray diffraction, atomic force microscopy and x-ray photo electro spectroscopy. It is obvious that the samples are amorphous and have more pores that are beneficial for Li^+ to inject and eject. The original-state films are composed of tungsten and oxygen. After electrochemical reactions, the main component becomes Li_xWO_3 in which tungsten ions normally exhibit both W^{6+} and W^{5+} oxidation states. The films are annealed in air at 230 and 400°C for 90 min. The cyclic voltammograms and optical transmittance show that the films annealed at 400°C after more than 10 cycles present better EC properties.

Keywords : WO_3 films, noncrystl, rf-sputtering position, electrochromic

PACC : 7820J, 4279W

^{*} Project supported by the National Natural Foundation of China (Grant No.69876018).

[†] Author to whom correspondence should be addressed. E-mail : fengbx@lzu.edu.cn