

等离子体处理构建梯度分布氧空位 提升三氧化钨电致变色性能*

江以航^{1) #} 曹俸华^{1) #} 栗浩森^{1) #} 聂永杰²⁾ 李国倡³⁾
魏艳慧³⁾ 鲁广昊^{1) 4)} 李盛涛^{1) †} 朱远惟^{1) ‡}

1) (西安交通大学, 电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

2) (云南电网有限责任公司电力科学研究院, 昆明 650217)

3) (青岛科技大学自动化与电子工程学院, 青岛 266000)

4) (西安交通大学前沿科学技术研究院, 西安 710054)

(2024年11月29日收到; 2025年1月2日收到修改稿)

三氧化钨 (WO_3) 是一种典型的电致变色材料, 因其出色的光-电特性成为科学研究和工程应用的热点材料. WO_3 的电致变色性能受其氧空位浓度和分布的影响, 进而调控其变色效率和稳定性. 现有调控方法多为以退火为代表的高温处理, 无法维持薄膜的低结晶度, 因而导致循环性能下降. 本研究采用等离子体处理技术调控 WO_3 薄膜氧空位的生成和分布, 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜、光电测试和循环伏安法等对处理后薄膜进行表征, 确定其微观结构和氧空位水平, 获得氧空位对电致变色性能的调控规律, 并与氩气环境退火所得薄膜进行对比. 结果表明, 等离子体处理能够显著提高 WO_3 薄膜的表面氧空位浓度, 并在薄膜深度方向形成梯度氧空位分布. 与原始薄膜和氩气退火制备的薄膜相比, 等离子体处理优化后的氧空位分布显著地增强了 WO_3 薄膜的电子注入和抽出能力, 薄膜光学调制范围提升至 85%, 且具有更快的变色响应速度和更好的循环稳定性.

关键词: WO_3 , 氧空位, 等离子体, 电致变色

PACS: 82.47.Jk, 66.30.hp, 52.77.-j

DOI: 10.7498/aps.74.20241663

CSTR: 32037.14.aps.74.20241663

1 引言

电致变色是一种在外部电压作用下改变材料颜色、透明度等光学性质的现象^[1-4]. 三氧化钨 (WO_3) 是一种典型的电致变色材料, 具有类似钙钛矿的八面体结构, 在外加电压作用下, 阳离子 (Li^+ , H^+

等) 和电子双注入 WO_3 晶体结构中可以使 WO_3 薄膜的颜色由透明变为深蓝色, 这一电致变色现象也可以通过离子萃取过程可逆地恢复到透明状态^[5,6]. WO_3 因具有低成本、低能耗、光学调制度大、循环性能好等优点成为电致变色研究的热点材料并被广泛应用在信息显示^[7]、智能窗户^[8]等领域.

现有研究表明 WO_3 晶体结构中有着氧空位的

* 国家自然科学基金 (批准号: 52477028)、高分子物理与化学国家重点实验室开放基金 (批准号: PPCL2023-13)、电工材料电气绝缘全国重点实验室青年基金 (批准号: EIPE23407) 和中央高校基本科研业务费 (批准号: sxzy012023180) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: zhuyuanwei@xjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: sli@xjtu.edu.cn

存在^[9-11], 氧空位的浓度和分布会对 WO₃ 的晶胞结构、电子结构产生影响并改变其带隙、电荷输运等特性^[11-13]. 因此, 对氧空位进行有效的调控对于提高 WO₃ 的电致变色性能至关重要. 目前已经有相关工作的开展: Yu 等^[11] 通过氩气氛退火的方式制备了含高氧空位浓度的 WO₃ 薄膜, 将光学调制提高至 75%; Li 等^[12] 将制备成型的 WO₃ 薄膜通过浸泡钨酸溶液后烧结的方法提升了导电能力和离子扩散系数. 但现有的方法均涉及后期的高温处理, 这将使 WO₃ 薄膜的结晶性受到改变, 从而无法保证优良的循环特性.

等离子刻蚀是气体被激发电离成离子体后对材料表面的轰击过程, 通过离子轰击在材料表面制造缺陷可提高比表面积^[13-15]. 在选用如 H₂ 等反应性气体后, 可以在活性原子的作用下通过化学反应在材料表面去除指定元素^[16,17]. 因此等离子体刻蚀技术可以在室温环境下, 在不改变材料整体结晶度的同时在金属氧化物表面构筑大量氧空位^[18,19]. Huang 等^[18] 和 Zhang 等^[19] 分别通过等离子体技术诱导生成具有大量氧空位的金属氧化物粉末, 并将其应用于电化学催化领域, 但该技术尚未有在电致变色领域的尝试.

本文从氧空位浓度和分布影响 WO₃ 结构和光电特性的机理出发, 通过仿真和实验结合的手段, 分析等离子体处理对 WO₃ 微观结构、介观性能的影响, 提出了一种在保持 WO₃ 薄膜非晶结构的同时调控氧空位以改善 WO₃ 薄膜光学调制、变色响应和长时循环特性的方法.

2 仿真计算模型与结论

2.1 理论模型

密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理仿真是计

算晶胞信息的常用方法, 其可以通过微观的角度来解释材料的物理和化学性质, 根据薛定谔公式

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + V\psi \quad (1)$$

可以给出能级、能带结构、电子密度、偶极矩和电荷等相关信息^[20]. 随着现代计算技术的发展, 基于密度泛函理论的仿真计算引起了研究人员的广泛关注^[21-23]. 本文使用 Materials Studio 软件中的 DMol3 软件包进行 DFT 计算, 采用广义梯度近似函数 GGA 相关项下的 PBE 函数完成了能带结构以及态密度 (DOS) 的分析. 本工作使用双数值加偏振 (DNP) 基础设置, 设置原子轨道截止半径为 4.9 Å, 同时采用全电子法对核心电子进行处理, 自洽收敛标准阈值设置为 10⁻⁶, 布里渊区精度设置为 0.07 Å⁻¹.

2.2 结果讨论

首先设计所需计算的 WO₃ 晶胞, 进行总能量最小化收敛后得到最优的化学结构, 晶胞结构如图 1(a) 所示, 布里渊区表示为粉红色的线段. 随后计算了能带和态密度, 结果如图 2(a) 所示, 无氧空位 WO₃ 是直接带隙半导体, 计算所得 WO₃ 带隙为

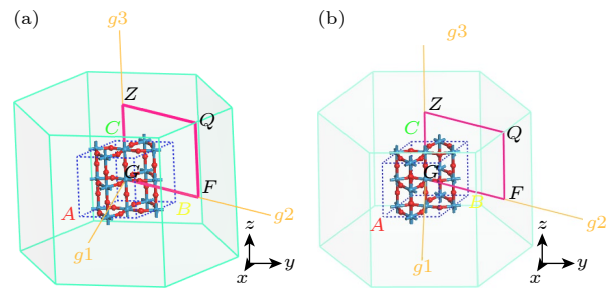


图 1 (a)WO₃ 和 (b) 缺氧 WO₃ 的晶胞结构

Fig. 1. Cell structures of (a) WO₃ and (b) anoxic WO₃.

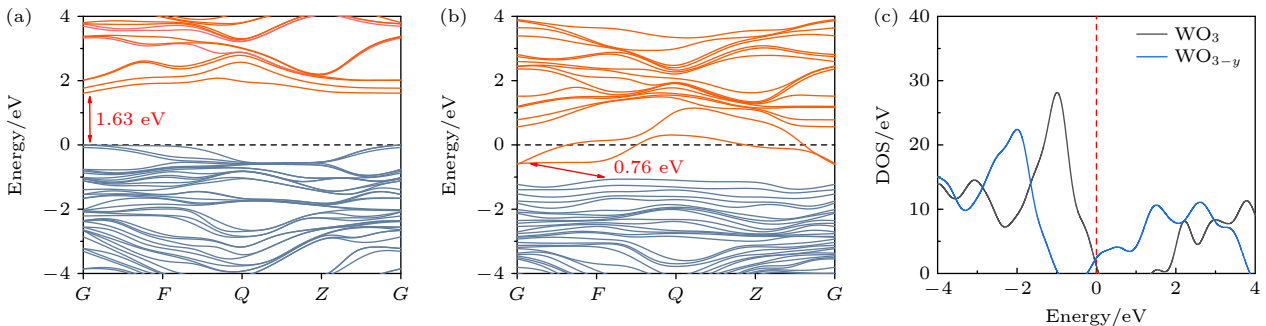


图 2 (a) WO₃ 和 (b) 缺氧 WO₃ 的能带结构以及 (c) 总态密度

Fig. 2. Band structure of (a) WO₃ and (b) anoxic WO₃ and (c) total state density.

1.63 eV. 计算所得的带隙大小与实际实验中 2.40—2.80 eV 的实验值相比有出入, 这是由于 DFT 计算普遍存在带隙偏低的问题^[24], 但这不影响对 WO_3 体向和缺氧状态的电子结构分析. 随后搭建了如图 1(b) 所示缺氧 WO_3 的晶胞结构, 并在相同条件下计算了拥有氧空位的 WO_3 能带结构, 通过图 2(b) 结果可以看出, 由于氧空位的存在, 使得 WO_3 的费米能级进入导带, 同时导带底向能量更低的方向下移, 整体带隙宽度降低至 0.76 eV, 呈现出间接带隙的性质, 带隙位置处出现了两条新的能带, 这是氧空位所引起的受主态, 能够接受电子, 改变电子的激发特性. 各能带的宽度也有所上升, 能带的起伏更大, 这说明了该带中的电子有效质量减小, 非局域的程度增大, 从而致使原子轨道的扩展性增强. 相同的结果也可以从图 2(c) 的总态密度对比中看出, 设置费米能级为 0 eV 处的基准, 其左侧为晶体的价带, 右侧为晶体的导带, 氧空位的形成致使晶体的导带、价带能量下降, 费米能级上升至导带底部, 这使得费米能级能够与更多能带相交, 满足了成为优良电子导体的先决条件, 带隙的减小在电性能方面将有效地改善电子受激发后从价带跃迁至导带的能力, 因此拥有氧空位的 WO_3 拥有更好的电子迁移特性, 有利于电致变色过程中电子的注入和抽出.

3 实验设计

3.1 WO_3 薄膜制备与改性

本实验选用磁控溅射法沉积 WO_3 薄膜. 采用 1 cm×2 cm 大小的氧化锡 (ITO) 导电玻璃作为基底. 基底用去离子水、丙酮和异丙醇超声清洗 15 min, 并用氮气吹干. 磁控溅射制备 WO_3 薄膜的步骤为: 将所有衬底均放置在真空室中, 纯度 99% 的钨靶与衬底距离为 17 cm, 抽真空至 3×10^{-3} Pa, 将氩气和氧引入由质量流量控制器控制的腔室, 氩氧质量流量比为 3:1. 在 2.2 Pa 沉积压力和 300 W 溅射功率的条件下开始磁控溅射. 溅射沉积期间, 始终保持基底的旋转.

磁控溅射得到薄膜后的氩气氛围退火在配有泵和热控制器的管式炉中进行. 首先将炉抽真空至 10^{-3} Pa 后, 通入纯氩气 5 min 至炉内充满氩气氛围, 然后加热. 薄膜在适当的气体流速和 300 °C 的温度条件下以 5 °C/min 的加热速率连续退火

3 h, 随后冷却至室温.

等离子体处理步骤如下: 将磁控溅射得到的薄膜转移到软等离子体处理装置中, 装置结构如图 3 所示. 软等离子体处理装置的基本结构包括射频电源、系统控制部分和带气路的真空部分. 主要射频源是高频 (13.56 MHz) 电流线圈包裹的圆柱形石英管, 保证低电压正常工作的同时, 等离子体发生器在设定的真空水平 (10—30 Pa) 下, 在石英腔外部的缠绕线圈中产生射频磁通, 并在真空容器内沿圆柱形容器轴线方向产生射频电场. 在气体系统向气体提供气体后, 气体被射频电场加速, 射频线圈的能量耦合到气体中, 产生致密等离子体^[15]. 对等离子体处理装置进行抽真空步骤, 同时使用气路向装置中输入氢气, 当装置内气压达到 10 Pa 时分别在离子体放电功率 5, 10 和 20 W 的条件下利用软等离子体对薄膜进行不同时长处理, 以讨论等离子体放电功率和处理时长对薄膜的影响. 在等离子体改性的同时对薄膜进行原位实时的紫外-可见吸收光谱测试, 通过对 450—550 nm 波段内的吸收峰移动进行观测来表征氧空位浓度, 从而实现对氧空位的实时调控, 最后得到具有可控氧空位浓度和分布的 WO_3 薄膜.

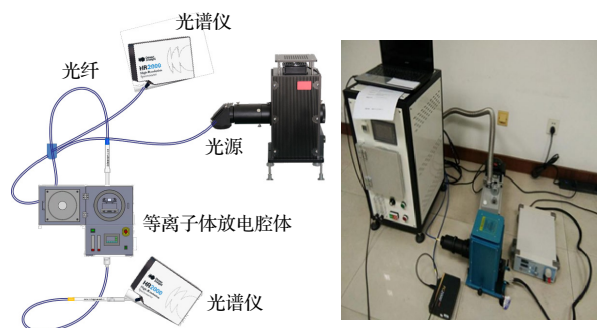


图 3 等离子体改性装置系统示意图

Fig. 3. System diagram of plasma modification device.

3.2 WO_3 薄膜性能测试

采用掠入射 X 射线衍射 (XRD) 对薄膜进行分析, 确定其晶体结构. 拉曼光谱由 WITec alpha 300R 拉曼光谱仪系统记录. 采用扫描电镜 (SEM) 对薄膜的表面形貌进行了表征, 并使用 EDS 对薄膜表面和断面元素进行测量. 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 研究了薄膜的化学组成. 光学特性通过紫外可见分光光度计进行测试, 波长范围为 250—1000 nm. 采用四探针法测试垂直薄膜表面方向的

电导率: 四探针的针尖同时接触薄膜表面后外侧两探针与恒流电源连接, 内侧两探针与电压表相连. 在测得薄膜电阻后用乘以薄膜厚度获取电阻率, 将电阻率取倒数获得薄膜电导率. 采用电化学工作站在碳酸丙烯 (PC) 中的 1 mol/L 高氯酸锂 (LiClO_4) 溶液中测定薄膜的电化学特性, 循环伏安测试 (CV) 采用电化学工作站和传统的三电极配置进行. 采用紫外可见分光光度计在 650 nm 处测量原位透光率.

4 结果讨论

4.1 原始状态、氩气退火和等离子体处理薄膜的氧空位分布

通过 XRD 测试研究了退火和等离子体处理前后薄膜的结构特征, 如图 4 所示. 通过磁控溅射在室温下制备的 WO_3 薄膜为非晶态 [25], 对于原始的 WO_3 薄膜, 我们没有观察到任何明显的衍射峰, 这表明它们基本属于非晶结构. 经过退火的 WO_3 薄膜明显显示出晶面为 (212) 和 (202) 的特征峰, 这与单斜多晶 WO_3 的特征峰匹配 [1], 表明退火后薄膜的结晶性得到了提升. 而等离子体刻蚀处理前后的 WO_3 薄膜在结晶态上没有太大的改变 (基本属于非晶态). 具体来说, 不管处理时间多长, 除在 20° 左右的 WO_3 非晶特征峰外, 没有产生其他杂峰, 证明等离子体处理不会改变 WO_3 薄膜的晶体结构也不会产生杂质.

图 5 所示的拉曼分析得到了类似的结果. 原则上, WO_3 薄膜中的 $\text{W}=\text{O}/\text{W}-\text{O}$ 的比例越小, 代表 WO_3 的结晶度越高, 在完全晶状的 WO_3 中无法观察到 $\text{W}=\text{O}$ 拉曼峰 [1]. 对于原始的 WO_3 薄膜, 只能观察到位于 950 cm^{-1} 附近的唯一拉曼带, 该带的存在归因于末端的 $\text{W}=\text{O}$ 键. 在经过退火处理的 WO_3 薄膜中观察到的位于 $280, 330, 700$ 和 800 cm^{-1} 附近拉曼带与单斜 WO_3 的四种特征模式有关. 位于 280 cm^{-1} 和 330 cm^{-1} 处的拉曼带归因于 $\delta(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ 弯曲振动模式, 位于 710 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 处的拉曼带归因于 $\nu(\text{O}-\text{W}-\text{O})$ 拉伸振动模式. 而经过等离子体处理的 WO_3 薄膜也只能观测到位于 980 cm^{-1} 附近处的唯一拉曼带, 同样说明等离子体处理不会改变 WO_3 薄膜的晶体结构也不会产生杂质. 因此, 图 5 中明显的拉曼峰差异表明了原始薄膜和退火后薄膜的不同结晶度, 而等离子体处理不会引起结晶度的提升.

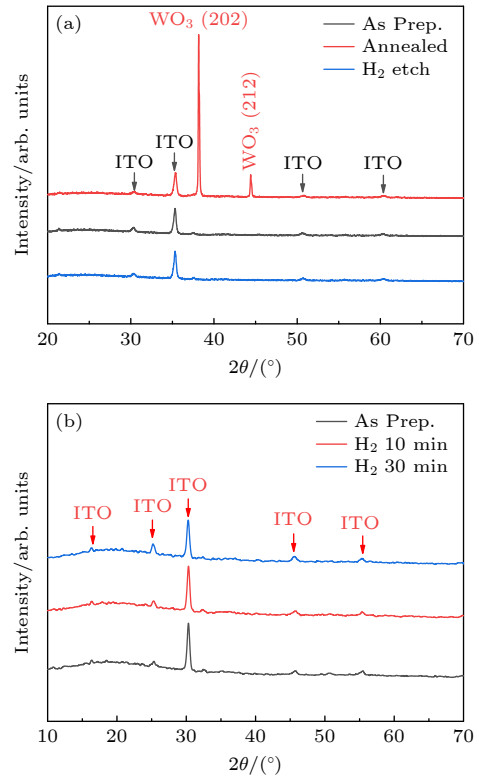


图 4 (a) 不同处理前后的 WO_3 薄膜 XRD 测试结果; (b) 不同等离子体处理时长前后的 WO_3 薄膜 XRD 测试结果
Fig. 4. (a) XRD results of WO_3 films before and after different treatments; (b) XRD results of WO_3 films before and after different plasma treatment times.

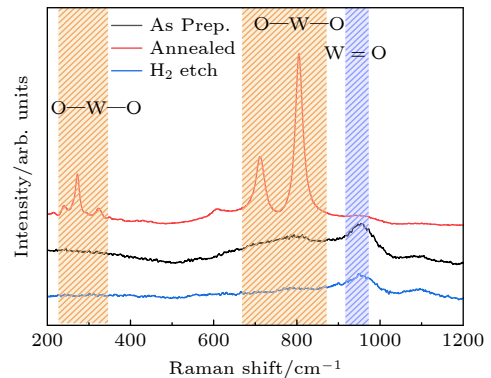


图 5 不同处理前后的 WO_3 薄膜拉曼光谱测试结果
Fig. 5. Raman spectrum test results of WO_3 films before and after different treatments.

除此之外原始的 WO_3 薄膜在 $600-900 \text{ cm}^{-1}$ 之间的拉曼位移范围内拥有一个宽带, 可以视为两个位于约 710 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} 附近的带的组合, 这意味着初始沉积的 WO_3 薄膜显示出具有高度无序结构的弱单斜特征. 而等离子体处理后的薄膜在这一区域范围内的拉曼强度相比原始薄膜有所降低. 这一现象表明, 等离子体处理后的薄膜相比初

始薄膜更无序并有着更大的表面粗糙度, 因为等离子体处理可能使薄膜的表面粗糙, 导致 O—W—O 颗粒的拉曼强度降低 [26,27]. 这一结果也与图 6 中不同处理后的 WO₃ 薄膜的 SEM 图像相一致. SEM 图像显示出退火后的薄膜会形成更致密的晶相, 而等离子体处理的薄膜并未产生结晶态的变化, 但有着更粗糙的表面, 增大了比表面积.

通过 WO₃ 薄膜的 XPS 数据, 可以研究 W 元素的化学价态和薄膜的化学计量比 [11]. 图 7(a) 和图 7(c) 显示了在 Shirley 背景扣除后, 对 XPS 数据拟合后的 W 4f 的高分辨率 XPS 光谱, 显示了 W 价态的 7/2 和 5/2 单轨道双态. 原始薄膜的 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 能级的结合能分别观察到在 35.7 eV

和 38.0 eV 处, 对应于 W⁶⁺ 的氧化态. 34.5 eV 和 36.8 eV 处的肩峰对应 W⁵⁺ 峰的存在, 表明原始薄膜、退火处理和等离子体处理的 WO₃ 薄膜都具有部分氧空位. W⁶⁺/W⁵⁺ 的比率可以揭示薄膜中的氧空位浓度水平, 退火和等离子体处理薄膜的 W⁵⁺ 信号强于原始薄膜归因于等离子体处理后氧空位浓度的变化. 此外退火和等离子体处理的薄膜 W⁶⁺ 峰向结合能较高的区域移动, 这是因氧空位浓度减少而引起的费米能级移动, 这种现象也证明了 WO₃ 薄膜由于等离子体处理引起的氧空位水平的变化.

WO₃ 薄膜的化学计量比也可以通过拟合分析后 XPS 峰 W 4f 和 O 1s 的强度计算出的 O/W

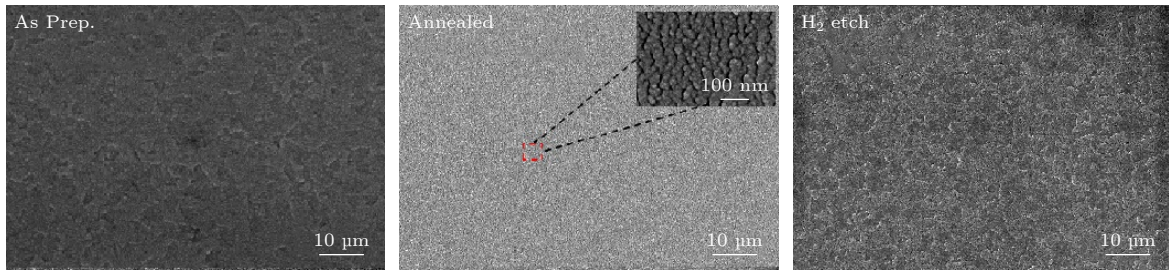


图 6 不同处理前后的 SEM 图像

Fig. 6. SEM images before and after different processing.

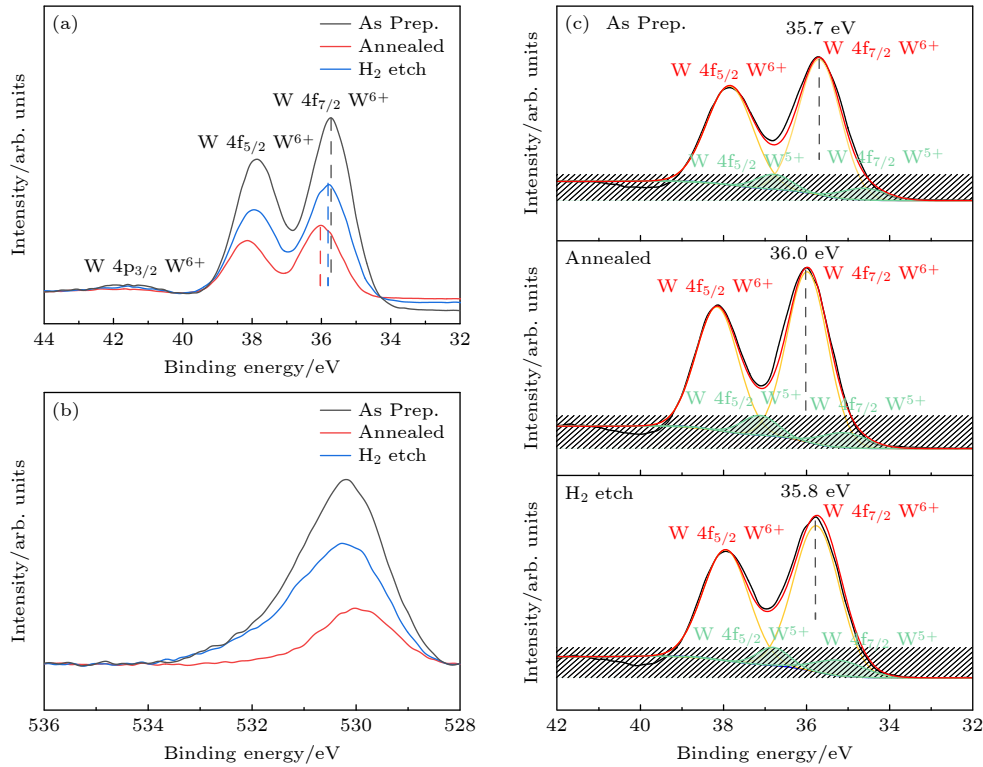


图 7 不同处理前后 (a) W 4f 和 (b) O 1s 高分辨率 XPS 光谱; (c) 不同处理前后 W 4f 高分辨率 XPS 光谱的拟合分峰结果

Fig. 7. (a) W 4f and (b) O 1s high-resolution XPS spectra before and after different treatments; (c) fitting peak-splitting results of W 4f high-resolution XPS spectra before and after different treatments.

原子比来大致评估^[11]. 通过 XPS 数据经过计算后的 O/W 原子比, 可以看出退火薄膜的 O/W 原子比下降到 2.61, 等离子体处理薄膜的 O/W 原子比也下降到 2.79, 与原始薄膜相比, 表明氧空位浓度增加. 此外, 如图 8(a) 中所示的原始状态、退火及等离子体处理后的 WO₃ 薄膜的氧元素和钨元素 EDS 图像, 以及通过 EDS 元素比例的计算结果可知, 等离子体处理后的薄膜表面有着比退火薄膜更小的 O/W 原子比. 这一与 XPS 数据相异的结果可能是因为等离子体处理技术更多地会在作用薄膜表面^[15], 从而使得处理后薄膜表面比内部有着更多的氧空位变化. 为证明这一点, 对原始状态、退火及等离子体处理后的 WO₃ 薄膜断面进行薄膜深度方向上的 EDS 测试, 结果如图 8(b) 所示. 由图 8(b) 可以看出, 等离子体处理的薄膜表面相比内部有着更大程度的氧空位变化, 等离子体处理的薄膜相较于退火的薄膜在表层有着更多氧空位的同

时, 内部氧空位数量更少, 这一结构更有利于离子的进出, 利于提升循环特性. 表面氧空位浓度的改变可以提升电致变色过程中的响应速率和变色范围, 同时不会过多地影响薄膜的循环特性, 因为薄膜深度上的氧空位过多会使得离子的抽出过程更难.

图 9 显示了 WO₃ 薄膜在波长范围为 400—1000 nm 的紫外可见吸收光谱. 在可见光谱范围 (380—800 nm), 原始的薄膜在可见光下的透明度高于退火薄膜, 表明光学吸收增加, 这归因于处理后的散射和缺陷的变化^[10]. 相比于等离子体处理不会导致结晶度的变化, 热退火导致的结晶度提升会使散射增加, 因此与等离子体处理后的薄膜相比, 透明度降低. 此外, 透明度的差异也可以解释为薄膜中的缺陷能级不同, 更高透明度是由于氧空位浓度降低引起的. 类似趋势还可以通过薄膜的光学带隙来观察. 根据图 9 中的紫外可见吸收光谱, 计算得原始状态、退火后的和等离子体处理后的薄

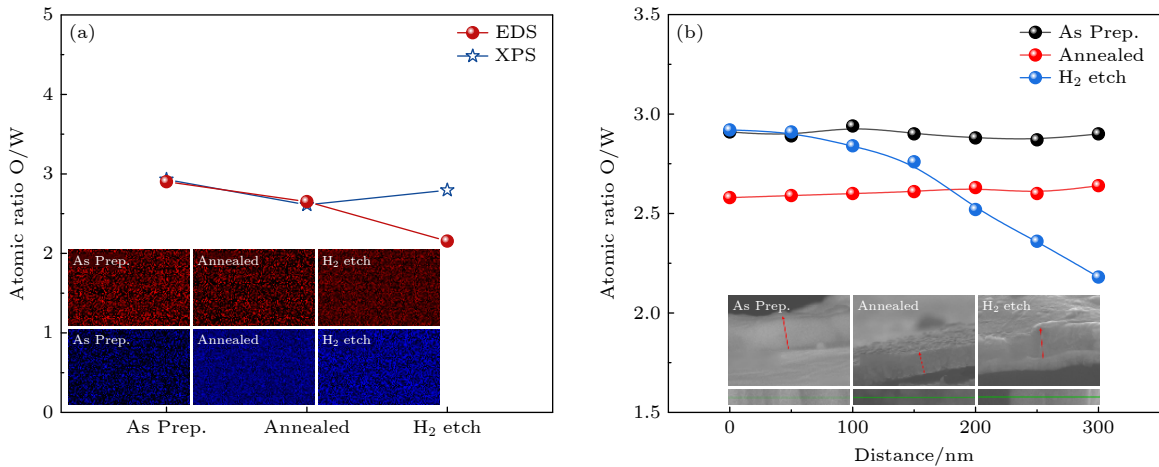


图 8 不同处理前后的 WO₃ 薄膜 (a) XPS 和表面 EDS 原子比; (b) 薄膜深度方向原子比

Fig. 8. WO₃ films before and after different treatment: (a) XPS and surface EDS atomic ratio; (b) film depth direction atomic ratio.

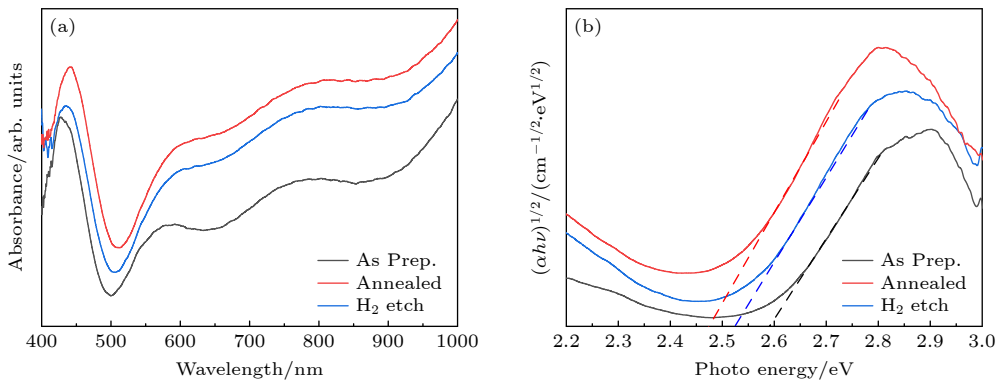


图 9 等离子体处理前后的 WO₃ 薄膜的 (a) 透过率光谱和 (b) 带隙能量图

Fig. 9. (a) Transmittance spectrum and (b) bandgap energy diagram of WO₃ thin films before and after plasma treatment.

膜的带隙值分别为 2.59, 2.47 和 2.52 eV. 退火薄膜和等离子体处理薄膜的带隙值显著降低是氧空位浓度增加共同导致的. 二者带隙值的差异, 则证明了薄膜中不同水平的氧空位浓度. 这与前文中的仿真所得氧空位存在会导致费米能级上移、带隙值减小的结果相符合. 因此退火和等离子体处理后的 WO_3 薄膜均可获得更小的带隙值和更大的电导率, 有利于电子的注入和抽出. 为验证带隙对电导率的直接影响, 采用四探针测试法对不同处理前后薄膜的电导率进行了测试, 结果如表 1 所列. 原始状态、退火后和等离子体处理后的薄膜的电导率分别为 8.27×10^{-3} , 2.53×10^{-2} 和 1.08×10^{-2} S/m, 这与仿真和光学带隙测试结果一致, 证实了氧空位浓度的提升使 WO_3 薄膜获得更小的带隙值和更大的电导率这一结论.

表 1 不同处理工艺方案的四探针电导率测试结果
Table 1. Results of four-probe conductivity tests for various treatment schemes.

样品处理方式	电导率/ $(10^{-3} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1})$
原始状态	8.27
退火处理	25.30
等离子体处理	10.80

为确定等离子体处理的最佳工艺条件, 采用正交归一法设置了两因素三水平的正交实验测试方案, 设置不同时间和功率参量对 WO_3 薄膜进行处理, 研究了不同处理前后薄膜的 O/W 原子比和光学透过率的变化, 结果如表 2 所列. 当放电功率相同时, 随着改性时间的增加, 薄膜氧空位数量随之增加, 这是等离子体不断与薄膜中氧元素反应的结果. 光学透过率的变化是薄膜表面粗糙度、薄膜结晶度和氧空位数量耦合作用的结果: 放电功率增大

表 2 不同等离子体处理工艺方案设计及测试结果
Table 2. Design and test results of different plasma treatment processes.

等离子体放电功率/W	改性时间/min	O/W原子比	光学透过率/%
5	10	2.86	84.5
10	20	2.75	81.1
20	30	2.58	74.2
5	20	2.83	82.8
10	30	2.71	78.4
20	10	2.68	79.7
5	30	2.80	80.6
10	10	2.79	83.2
20	20	2.63	76.3

提升等离子体轰击速度使得表面更粗糙; 放电时间的增加导致等离子体腔室内温度升高, 从而改变结晶态; 氧空位数量的增加导致光学带隙吸收增强. 为保证处理后建立足够的氧空位数量且光学透过率不存在明显的下降, 综合表内数据分析, 选择放电功率 10 W, 处理时间 10 min 的条件对薄膜进行等离子体处理后开展下一步电化学和电致变色特性的测试.

4.2 原始状态、退火和等离子体处理薄膜的电化学和电致变色特性

图 10 显示了循环伏安法 (CV) 扫描结果以及由 CV 数据计算出的氧化还原过程中注入和抽出电荷. 我们通过不同电位范围 (PR) 的 CV 扫描来研究原始状态、退火和等离子体处理后 WO_3 薄膜在电化学循环过程中的不同离子注入和抽出行为. 对于 WO_3 薄膜, 电位窗口的大小决定了注入电荷的数量, 从而反映了 Li^+ 注入的难度. 在 100 mV/s 的扫描速度下测试了从 -0.6, -0.9, -1.2, -1.5 V 到 2.0 V 的 CV 循环. 对于原始的 WO_3 薄膜, CV 曲线显示出典型的形状, 在 PR 为 -0.6—2.0 V 时, 具有宽泛的阳极氧化峰值, 并随着电位范围增大逐渐移动到 PR 为 -1.5—2.0 V 时的 0.4 V. 退火处理后薄膜中可以观察到更宽和更弱的阳极峰值. 具体来说, 退火膜在 2.0 V 时的电流密度大于 0, 而原始薄膜的 CV 曲线形状均在 1 V 时电流密度收敛于 0. 与退火后薄膜不同, 等离子体处理后的薄膜阳极峰值与原始薄膜更接近, 这可能是因为等离子体处理未改变整体结晶态. 等离子体处理薄膜深度上表层更多的氧空位变化则体现在 CV 循环过程中等离子体处理薄膜有一个突出的还原峰, 该峰形成的原因是因为表层和内部氧空位浓度有着较为明显的差异. 电致变色过程中, 当表层被注入离子和电子填满后, 内部因氧空位浓度不同, 出现注入电子数量与速度的变化. 等离子体处理的薄膜也因此电致变色现象开始时有着更快的响应速度.

对于 CV 循环中电子注入和抽出的过程, 经过退火处理后, 电子抽出过程明显变慢, 并且在漂白过程中不能完全抽出注入的电荷, 这导致抽出电荷与注入电荷相比不足. 可以通过 CV 数据计算的氧化还原过程中注入和抽出电荷数量来评估这一点, 对于 WO_3 薄膜的不同 CV 电位范围内的注入/抽出电荷如图 10 所示. 由图 10 可以看出, 退火后薄

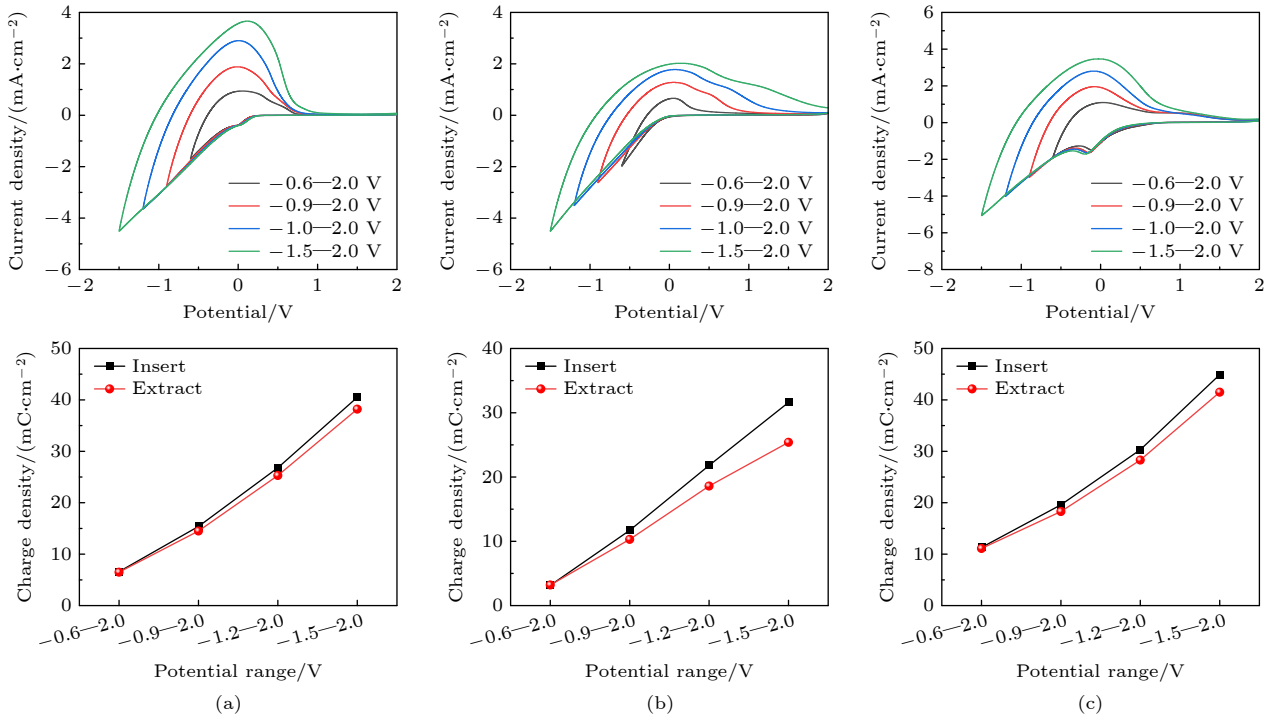


图 10 (a) 原始状态、(b) 退火处理后和 (c) 等离子体处理后 WO₃ 薄膜不同电位范围的 CV 测试和注入和抽出电荷数量

Fig. 10. CV tests and charge quantities inserted and extracted for (a) initial preparation, (b) after annealing and (c) after plasma treatment of WO₃ films at different potential ranges.

膜的抽出电荷数量相比于注入电荷在大 PR 下显示出下降趋势, 而对于原始薄膜, 这两个值大致相等. 这种现象是因为热处理后的结晶度上升减缓了离子抽出过程并导致注入/抽出电荷不平衡^[4]. 等离子体处理后的薄膜在电子注入和抽出的过程中, 因结晶态没有发生变化, 抽出与注入电荷数量基本相同. 同时, 因为氧空位浓度的增加, 等离子体处理后的薄膜电荷注入数量比原始薄膜更大, 有助于电致变色显色度的提升.

图 11(a)—(c) 中观察到的光谱结果之间的明显差异揭示了 WO₃ 薄膜在不同工艺处理前后电致变色性能的变化. 根据图 11(a)—(c) 可以看出: 氧空位调控前后, 退火薄膜的初始透过率为 79%, 与初始薄膜约 85% 的透过率相比有微弱的下降, 而等离子体处理薄膜的初始态透过率为 83%, 未产生太大变化. 定义着色状态和漂白状态之间的瞬态光学透过率的变化为光学调制. 原始的 WO₃ 薄膜, 光学调制在 PR 范围内超过 77%. 对于退火薄膜, 虽然着色态透过率有所下降, 但因为漂白状态的透过率同样有所下降, 光学调制变化不大. 对于等离子体处理后的薄膜, 660 nm 处薄膜光学调制度可达约 85%. 适量氧空位的引入可提高氧化钨基薄

膜的电导率, 有利于离子和电子的输运和扩散, 同时表面大量氧空位的引入使得变色阈值电压明显下降, -0.5 V 处的光学调制范围超过 70%, 远大于未处理前约 50% 和退火薄膜约 30% 的光学调制. 图 11(d)—(f) 中的时间切换特性光谱也明显揭示了 WO₃ 薄膜在不同工艺处理前后电致变色响应特性的变化. 相比于原始的 WO₃ 薄膜, 退火后的薄膜着色和漂白响应时间均有所增加, 分别增加至 7.2 s 和 17.3 s. 这一现象可能是由于热处理后结晶度和薄膜内部氧空位的增加, 对褪色过程中离子的抽出具有负面影响, 需要更高的电压和更长的时间来驱动退火薄膜中的氧化还原反应, 这一结果与图 10 中电荷注入和抽出数量结果一致. 与退火后薄膜不同, 等离子体处理后的薄膜着色和漂白响应时间均减短, 分别下降至 3.6 s 和 4.7 s, 这是因为等离子体处理后结晶度没有太大改变的同时在薄膜深度方向上有着从电极方向梯度增大的氧空位分布, 这一结构有利于着色过程中的离子注入和漂白过程中的离子抽出.

对于薄膜的循环耐久性的研究, 如图 12(a)—(c) 中显示了原始状态、退火及等离子体处理后 WO₃ 薄膜 500 个周期的循环伏安曲线. 原始薄膜表现出

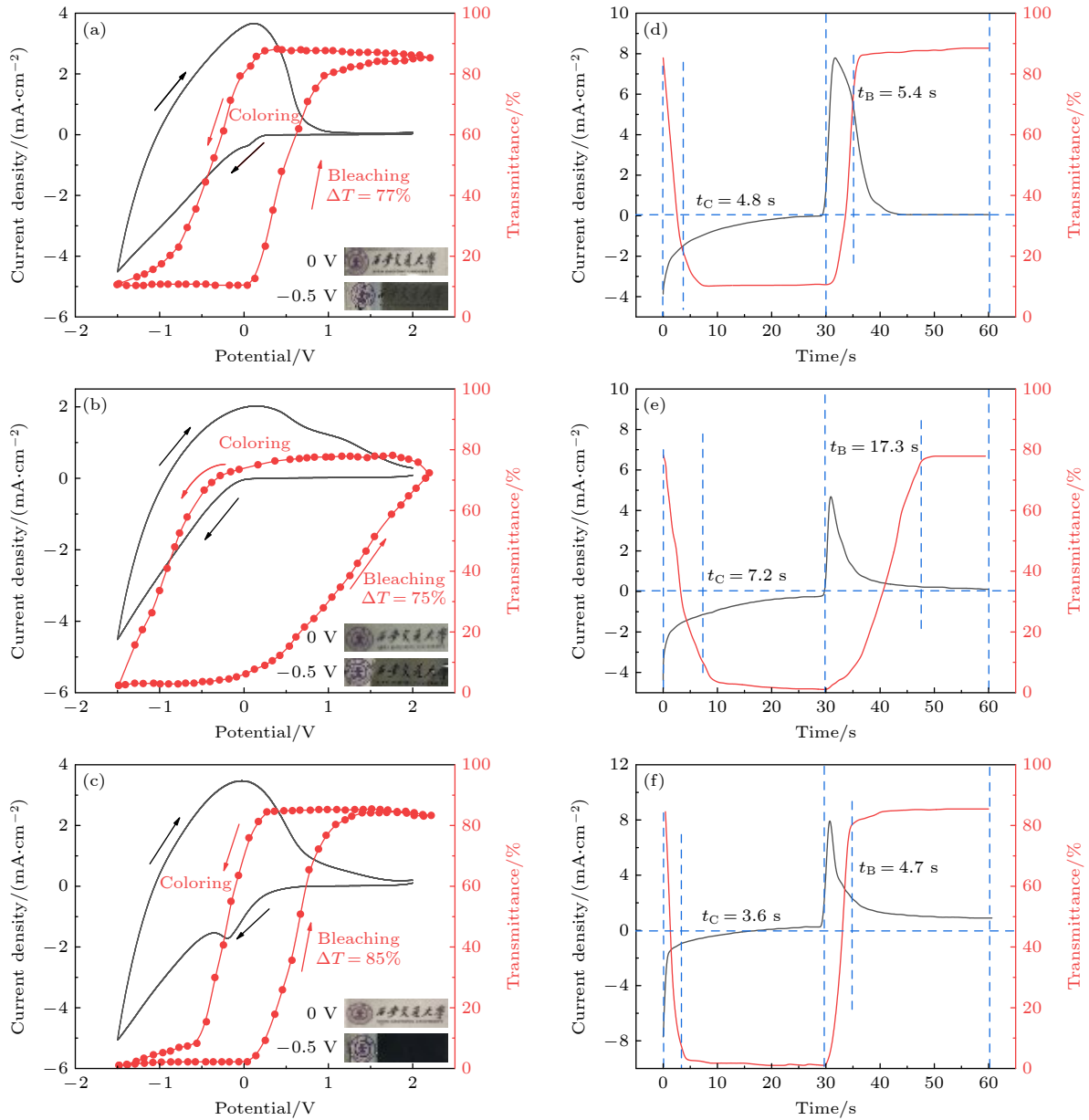


图 11 (a) 原始状态、(b) 退火处理后和 (c) 等离子体处理后 WO_3 薄膜的 CV 测试和实时光谱透过率以及施加不同电压后的薄膜照片; (d) 原始状态、(e) 退火处理后和 (f) 等离子体处理后 WO_3 薄膜在 -1.0 和 $+2.0$ V 电势下 30s 的电流密度变化 (黑色曲线)、透光率变化 (红色曲线) 以及在有色和漂白状态之间的切换时间特性

Fig. 11. CV test and real-time spectral transmittance of WO_3 films at (a) initial preparation, (b) annealing and (c) plasma treatment, and photographs of films at different voltages; (d) changes in current density (black curve), transmittance (red curve) and switching time between colored and bleached WO_3 films at -1.0 V and $+2.0$ V potentials for 30s after initial preparation, (e) annealing and (f) plasma treatment.

电荷密度的大幅损失. 退火后的 WO_3 薄膜表现出更好的循环稳定性, 这是因为结晶度的提高可以显著地提高 WO_3 薄膜结构的循环稳定性. 但薄膜内部大量氧空位的存在使得部分离子在漂白褪色过程中难以完全抽出, 因此在图 12(a)—(c) 中可以看出褪色半周的电荷密度损失逐渐增大. 等离子体处理后的薄膜表现出高于原始薄膜和退火薄膜的优良循环稳定性, 这是因为薄膜深度方向上梯度变

化的氧空位分布在循环过程中更有利于电子和离子的抽出和薄膜结构的循环稳定. 与之一致的是图 12(d)—(f) 中的长时透过率测试结果: 原始薄膜在 500 个周期的循环过程中光学调制都逐渐减小至 25% 以下; 退火处理薄膜的褪色态透过率逐渐下降至 50% 以下, 导致光学调制下降; 等离子体处理薄膜的褪色态透过率和着色态透过率虽均有轻微劣化, 但光学调制度仍保持在 75% 以上.

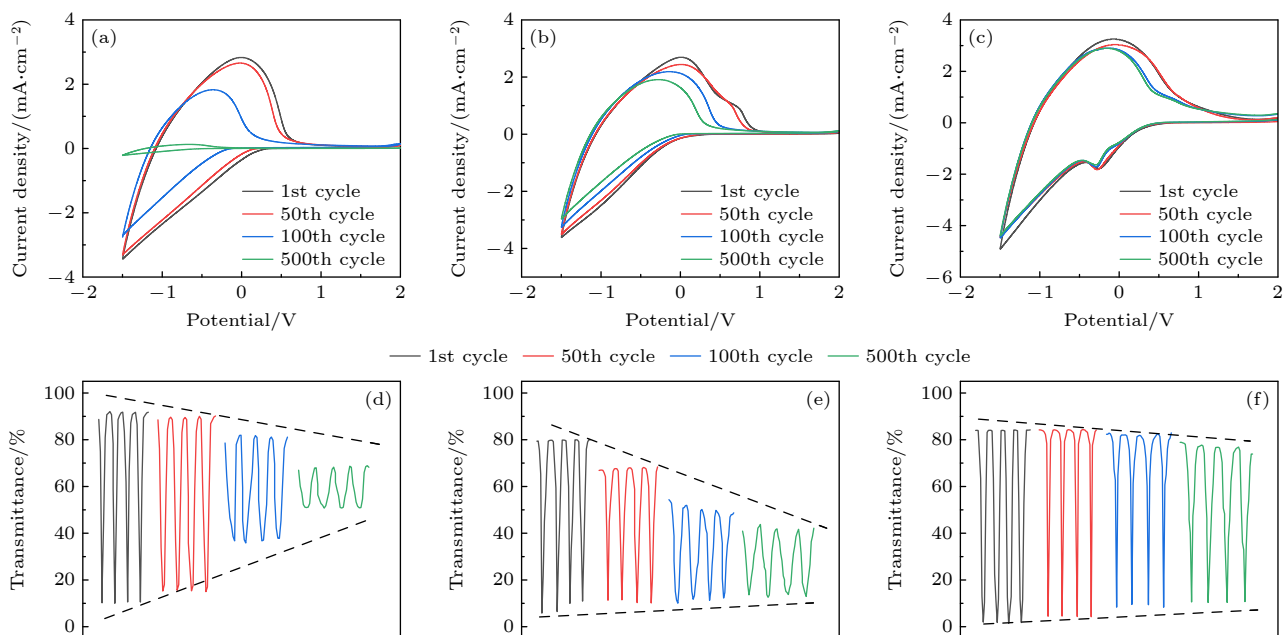


图 12 (a) 原始状态、(b) 退火处理后和 (c) 等离子体处理后 WO_3 薄膜的长时 CV 测试; (d) 原始状态、(e) 退火处理后和 (f) 等离子体处理后 WO_3 薄膜的长时透过率测试

Fig. 12. Long-term CV tests of WO_3 films (a) in their original state, (b) after annealing and (c) after plasma treatment; long term transmittance tests of WO_3 films (d) in their original state, (e) after annealing, and (f) after plasma treatment.

5 结论

本研究通过模拟和实验相结合的方法, 研究氧空位对 WO_3 薄膜电致变色的影响规律和作用机制, 并对原始薄膜、氩气氛退火薄膜和等离子体处理薄膜的晶体结构、氧空位分布、电化学特性和电致变色特性进行研究, 主要结论如下。

1) 采取第一性原理仿真, 构建了纯 WO_3 晶胞以及含有氧空位的 WO_3 晶胞, 分别在相同的基组参数下计算了能带结构与态密度信息, 发现在晶胞中引入受主能级, 降低带隙以及各个能级能量, 使得费米能级上移至导带底部, 改善了电子受激发后跃迁至导带的性能, 增强了电致变色中电子的注入和抽出能力。

2) 相比于退火薄膜, 等离子体处理后 WO_3 薄膜在结晶度未发生改变的同时, 表面粗糙度增大。非晶的结构和更大的比表面积为电荷传输提供路径, 促进了电荷的注入和抽出, 进而提升了电致变色的响应特性。通过 XPS 和 EDS 联立分析发现, 等离子体处理 WO_3 薄膜表面的产生大量氧空位。相比于原始薄膜和退火薄膜, 等离子体处理薄膜在薄膜深度方向上生成了梯度分布的氧空位。

3) 等离子体处理后, WO_3 薄膜的非晶微纳结

构和氧空位提供了更多的电荷存储位点, 提升了电荷和离子的注入能力。在相同的电压窗口内, 处理后薄膜具有更大的电荷存储能力和更好的电致变色特性。

4) 等离子体处理后, WO_3 薄膜深度方向梯度分布的氧空位有助于离子在电致变色过程中更快地注入和抽出, 提高了电荷的存储和释放效率, 处理后薄膜具有更好的电化学稳定性和变色稳定性。

参考文献

- [1] Thai L H, Thanh N, Le T, Hiep N M, Khan D T, Dat T N, Truong S, Le V T, Truong T Q, Sinh L H 2024 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **278** 113179
- [2] Invernale M A, Ding Y J, Sotzing G A 2010 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2** 296
- [3] Liu L, Wang T, He Z B, Yi Y, Wang M Y, Luo Z H, Liu Q R, Huang J L, Zhong X L, Du K, Diao, X G 2021 *Chem. Eng. J.* **414** 128892
- [4] Zhang D S, Wang J X, Tong Z F, Ji H B, Qiu H Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2106577
- [5] Shao G W, Yu R, Fu T, Chen N L, Liu X Y 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 028201 (in Chinese) [邵光伟, 于瑞, 傅婷, 陈南梁, 刘向阳 2022 物理学报 **71** 028201]
- [6] Fang C, Wang H, Shi S Q 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 168201 (in Chinese) [方成, 汪洪, 施思齐 2016 物理学报 **65** 168201]
- [7] Shi, Y D, Sun M J, Zhang Y, Cui J W, Shu X, Wang Y, Qin Y Q, Liu J Q, Tan H H, Wu Y C 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 32658
- [8] Wang X Q, Yang Y, Jin Q Y, Lou Q C, Hu Q Z, Xie Z L,

- Song W J 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2214417
- [9] Zheng Y F, Fu K X, Yu Z H, Su Y, Han R, Liu Q L 2023 *J. Mater. Chem. A* **10** 14171
- [10] Shi Y D, Sun M J, Zhang Y, Cui J W, Wang Y, Shu X, Qin Y, Tan H H, Liu J Q, Wu Y C 2020 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **212** 110579
- [11] Yu H, Guo J J, Wang C, Zhang J Y, Liu J, Dong G B, Zhong X L, Diao X G 2020 *Electrochim. Acta* **332** 135504
- [12] Li Z X, Liu Z F, Li J W, Yan W G 2022 *Colloids Surf. , A* **641** 128615
- [13] Qiao N, Wei P, Xing Y F, Qin X S, Wang X, Li X, Bu L J, Lu G H, Zhu Y W 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2200713
- [14] Qiu Y M, Wei P, Wang Z H, Lu W L, Jiang Y H, Zhang C F, Qu Y Q, Lu G H 2018 *Phys. Status Solidi RRL* **12** 1800297
- [15] Xing Y F, Qiao N, Yu J D, Zhang M, Dai J P, Niu T T, Wang Y H, Zhu Y W, Bu L J, Lu G H 2022 *Rev. Sci. Instrum.* **93** 073903
- [16] Chen J F, Zhu L F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 095201 (in Chinese) [陈锦峰, 朱林繁 2024 物理学报 **73** 095201]
- [17] Shen Z C, Jiang Y H, Yu J D, Zhu Y W, Bu L J, Lu G H 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2101476
- [18] Huang Y J, Li M, Pan F, Zhu Z Y, Sun H M, Tang Y W, Fu G T 2023 *Carbon Energy* **5** e279
- [19] Zhang G B, Xiong T F, Yan M Y, He L, Liao X B, He C Q, Yin C S, Zhang H N, Mai L Q 2018 *Nano Energy* **49** 555
- [20] Jiang P G, Wang Z B, Yan Y P 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 086801 (in Chinese) [姜国平, 汪正兵, 闫永潘 2017 物理学报 **66** 086801]
- [21] Zhu Y W, Qiao N, Dong S Q, Qu G, Chen Y, Lu W L, Qin Z Z, Li D F, Wu K N, Nie Y J, Li S T, Lu G H 2022 *Chem. Mater.* **34** 6505
- [22] Yang G M, Xu Q, Li B, Zhang H Z, He X G 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 127301 (in Chinese) [杨光敏, 徐强, 李冰, 张汉壮, 贺小光 2015 物理学报 **64** 127301]
- [23] Xue L, Ren Y M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 156301 (in Chinese) [薛丽, 任一鸣 2016 物理学报 **65** 156301]
- [24] Stampfl C, Van de Walle C 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5521
- [25] Arvizu M A, Qu H Y, Cindemir U, Qiu Z, Rojas-González E A, Primetzhofer D, Granqvist, C G, Österlund L, Niklasson G A 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 2908
- [26] Khong Y J, Niang K M, Han S, Coburn N J, Wyatt-Moon G, Flewitt A J 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 210049
- [27] Lee S H, Cheong M H, Han S, Tracy C E, Mascarenhas A, Czanderna A W, Deb S K 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1541

Improving electrochromic properties of tungsten trioxide by constructing gradient distribution oxygen vacancies through plasma treatment*

JIANG Yihang^{1)#} CAO Fenghua^{1)#} LI Haomiao^{1)#} NIE Yongjie²⁾
 LI Guochang³⁾ WEI Yanhui³⁾ LU Guanghao¹⁾⁴⁾
 LI Shengtao^{1)†} ZHU Yuanwei^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Electric Power Research Institute, Yunnan Power Grid Co., Ltd., Kunming 650217, China*)

3) (*College of Automation and Electronic Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China*)

4) (*Frontier Institute of Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054, China*)

(Received 29 November 2024; revised manuscript received 2 January 2025)

Abstract

In recent years, electrochromic materials have been extensively utilized in smart windows, displays, and dimmable devices. WO_3 , as a typical electrochromic material has received significant attention. Existing researches indicate that the concentration and distribution of oxygen vacancies in WO_3 are both important in determining electrochromic effect. However, it has been reported that traditional preparation methods such as annealing can significantly reduce the ability to modulate the crystallinity and optical performance. Hence, proposing a novel approach to enhance the electrochromic properties of WO_3 films holds important research significance and application prospects. In this work, the electrochromic properties of WO_3 thin films are enhanced by increasing the oxygen vacancy concentration and forming its gradient distribution on the surface through plasma treatment. Firstly, the oxygen vacancy concentration and distribution of the film are optimized by regulating the power and duration of the plasma treatment. Secondly, the structure and optical properties of the plasma treated WO_3 films are analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and UV-Vis spectroscopy. Finally, the stability and response speed of each film during the electrochromic cycle are evaluated via electrochemical tests. Through plasma treatment, the concentrations of oxygen vacancies on the surfaces of WO_3 films are all significantly increased, and a gradient distribution is formed, which is conducive to enhancing the ability to inject and extract electrons. The treated WO_3 films demonstrate better electrochemical stability and chromic stability during the electrochromic cycle, and their transparencies and electrochromic response speeds are also significantly enhanced. Additionally, by increasing the concentration of oxygen vacancies through plasma treatment, the band gap of the film decreases and the electrical conductivity increases, which further validates the effectiveness of modulating concentration of oxygen vacancies on the electrical conductivity of WO_3 film. Overall, these results indicate that plasma treatment is an emerging method of significantly improving the electrochromic properties of WO_3 films.

Keywords: WO_3 , oxygen vacancy, plasma, electrochromism

PACS: 82.47.Jk, 66.30.hp, 52.77.-j

DOI: [10.7498/aps.74.20241663](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241663)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241663](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241663)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52477028), the Open Research Fund of State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, China (Grant No. PPCL2023-13), the Youth Fund of State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, China (Grant No. EIPE23407), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant No. sxzy012023180).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: zhuyuanwei@xjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: sli@xjtu.edu.cn



等离子体处理构建梯度分布氧空位提升三氧化钨电致变色性能

江以航 曹俸华 栗浩淼 聂永杰 李国倡 魏艳慧 鲁广昊 李盛涛 朱远惟

Improving electrochromic properties of tungsten trioxide by constructing gradient distribution oxygen vacancies through plasma treatment

JIANG Yihang CAO Fenghua LI Haomiao NIE Yongjie LI Guochang WEI Yanhui LU Guanghao
LI Shengtao ZHU Yuanwei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 058201 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241663

CSTR: 32037.14.aps.74.20241663

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241663>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三氧化钨晶体拓扑结构生长行为及其电致变色性能

Growth behavior of WO_3 crystal topological structure and its electrochromic properties

物理学报. 2022, 71(2): 028201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211555>

基于辐射制冷与电致变色的可调节多层膜性能研究

Performance of adjustable multilayer film based on radiation cooling and electrochromism

物理学报. 2024, 73(21): 214401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240863>

富锂锰基三元材料 $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的氧空位形成

Formation of oxygen vacancies in Li-rich Mn-based cathode material $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.167}\text{Co}_{0.167}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$

物理学报. 2022, 71(17): 178202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220274>

非热等离子体材料表面处理及功能化研究进展

Recent progress of non-thermal plasma material surface treatment and functionalization

物理学报. 2021, 70(9): 095203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202233>

等离子体对石墨烯的功能化改性

Graphene modification based on plasma technologies

物理学报. 2021, 70(9): 095208 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202078>

等离子体-光子晶体阵列结构波导模型的电磁特性

Electromagnetic characteristics of waveguide model of plasma-photon crystal array structure

物理学报. 2024, 73(24): 245201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241300>