

基底沉积温度对 WO₃ 薄膜电致变色特性的影响

张金伟¹ 刁训刚¹ 王怀义¹ 黄俊¹ 舒远杰²

(1 北京航空航天大学,北京 100083)

(2 中国工程物理研究院化工材料研究所,绵阳 621900)

文 摘 分别在室温和基片温度低于 223 K 的条件下,采用直流反应磁控溅射法制备 WO₃ 薄膜。对两种条件下制备的薄膜晶体结构、透射光谱特性及电致变色性能进行对比分析。结果表明,低温沉积有利于 WO₃ 薄膜非晶化,使得 Li⁺ 的抽取更加容易,进而显示出良好的变色性能。低温制备的 WO₃ 薄膜在可见光 400 ~ 800 nm 范围内着色态和漂白态平均透光率差值达 70% 以上,在 690 nm 处的着色系数达到了 48.7 cm²/C,具有良好的变色效率。

关键词 低温,三氧化钨,电致变色,非晶态

Influence of Deposition Temperature Upon Electrochromic Property of WO₃ Films

Zhang Jinwei¹ Diao Xungang¹ Wang Huaiyi¹ Huang Jun¹ Shu Yuanjie²

(1 Beihang University, Beijing 100083)

(2 Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900)

Abstract WO₃ electrochromic films are deposited by DC reactive magnetron sputtering at room temperature and low temperature (< 223 K) respectively. The structure, transmittance and electrochromic performance of the two samples are compared. Results reveal that the WO₃ films deposited at low temperature are amorphous that are beneficial for Li⁺ to inject and eject. The average transmittance variation of WO₃ film deposited at low temperature between bleached and colored state can reach 70% at 400 - 800 nm and the coloration efficiency reaches 48.7 cm²/C at 690 nm.

Key words Low temperature, WO₃, Electrochromic, Amorphous

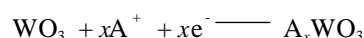
1 引言

电致变色是指物质在电化学的作用下颜色发生改变的现象。它是指在外加电压的感应下,物质的光吸收或光散射特性发生变化的现象,由于电场的原由,物质发生氧化-还原反应,引起其颜色的变化,而这种颜色的变化能够可逆地响应电场的变化,且具有开路记忆的功能。利用电致变色材料来制备变色的玻璃窗、大面积屏幕、“灵巧窗”、防炫目后视镜等方面都有非常广阔的应用前景,目前已有部分产品上市。

WO₃ 薄膜是目前研究最多的电致变色材料,它可由多种沉积技术获得,如溅射^[1]、化学气相沉积(CVD)^[2]、溶胶-凝胶(sol-gel)^[3]等,其中磁控溅

射法具有成膜速率快,致密性好,强度高,结合性好等优点,可通过控制气氛,溅射压强和温度来获得高性能的 WO₃ 薄膜。本文选用直流反应磁控溅射法制备 WO₃ 薄膜。

无机变色材料如 WO₃、V₂O₅、NiO_x、MoO₃ 等,主要通过离子(Li⁺、Na⁺或 H⁺等)注入和抽出,使其化学价态或晶体结构发生变化,从而实现着色和退色的可逆变化。其中 WO₃ 的变色是通过 W 的变价引起光的吸收,电子和离子同时注入到晶格间隙产生着色,用方程式表示为^[4]:



式中, 0 < x < 1, A⁺ 为 Li⁺、H⁺、K⁺、Na⁺ 等。A⁺ 的注

收稿日期: 2007-06-25; 修回日期: 2007-08-01

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(90305026); 中国工程物理研究院双百人才基金(2005R0504)

作者简介: 张金伟, 1983 年出生, 硕士研究生, 主要从事功能薄膜的研究工作

入使得部分 W^{6+} 还原为 W^{5+} , 电子 e^- 吸收光子能量而处于激发态, 在 W^{5+} 与 W^{6+} 离子能级之间迁移, 电子迁移时吸收光子能量导致着色^[5]。

WO_3 薄膜的非晶化有利于电致变色效果的实现^[6], 而目前国内为了获得非晶态薄膜大多采取降低溅射功率、成膜速率, 加大溅射压力和靶基距等手段使成膜时尽量降低基片的热升温效应, 以此来获得非晶态或纳米微晶态的薄膜结构。在温度很低、气压较高的条件下, 入射粒子的能量较低, 原子的表面扩散能力有限, 形成的薄膜组织明显疏松^[7]。因此我们选择用直流反应磁控溅射法, 并在常温和使用液氮控制基片在低温下沉积非晶态的 WO_3 薄膜, 对比两种不同条件下制备的薄膜的电致变色特性。

低温制备溅射前基片的温度可以低于 173 K, 而溅射过程中由于离子、电子的轰击作用, 在基片表面的温度大约维持在 223 ~ 203 K 之间。而常温下制备时, 基片表面在离子、电子的作用下表面温度高于 373 K, 这样两种不同条件下, 溅射时基片温度可以相差 150 K 以上, 因此研究基片温度对薄膜结构、性能的影响是很有意义的。

2 实验

2.1 WO_3 电致变色薄膜的制备

采用纯钨靶为溅射靶材, 以镀有 ITO 透明导电薄膜的玻璃为基底 (方块电阻为 $30 \Omega/\square$), 靶基距为 6 cm, 用 Ar (纯度 >99.999%) 和 O_2 (纯度 >99.999%) 混合气体为工作气体, 流量分别为 70 和 30 sccm, 溅射气压为 3 Pa, 基底温度分别为室温和低于 223 K, 溅射功率为 110 W, 溅射时间为 20 min。

2.2 性能测试

配制浓度为 0.1 mol/L 的 LiCl 液体电解质。以 WO_3 薄膜作为工作电极, 饱和甘汞电极作参比电极, 铂片作对电极, 在三电极恒电位移上测得其伏安特性曲线。用日本理学 X 射线衍射仪 (Cu K 为射线源) 测定薄膜的结构; 用 HITACHI U-3010 分光光度计测量可见光范围内的透射率。

3 结果与讨论

3.1 XRD 结构分析

图 1 为两种不同条件下样品的 XRD 图谱, 可以看出常温制备的 WO_3 薄膜为晶态的, 在 $2\theta = 25.8^\circ$ 存在一个展宽的非晶漫散射峰, 表明基底上形成单一的非晶结构。而非晶态 WO_3 的 $[WO_6]$ 八面体是以共顶角和共边两种连接方式构成的, 它是既具有四边形隧道, 又具有五边、六边形隧道的无规则网络结构, 这种结构比较松散, 离子的注入与抽出都很容易, 电致变色

性能较好^[8]。

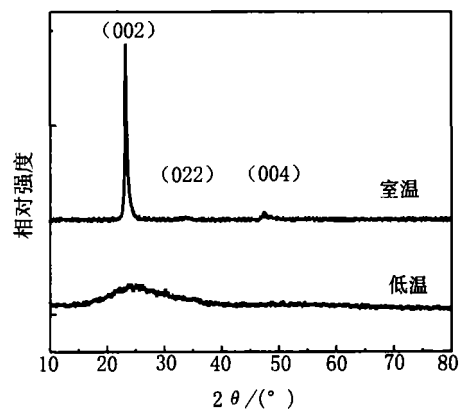
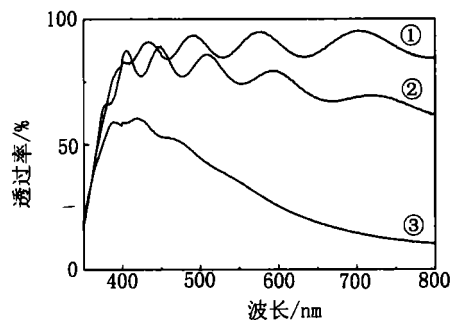


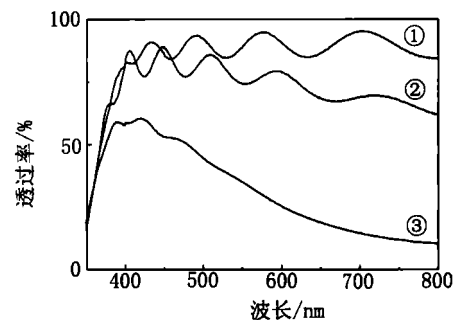
图 1 室温、低温制备 WO_3 薄膜的 XRD 图
Fig 1 XRD spectra of WO_3 film deposited at room temperature and low temperature

3.2 光学性能分析

图 2 是室温、低温条件下制备的 WO_3 薄膜在 0.1 mol/L 的 LiCl 溶液电解质中测得的原始态、着色态和漂白态的可见光透射光谱曲线, 其中着色电压为 -2.0 V, 漂白电压为 +2.0 V。



(a) 室温



(b) 低温

图 2 室温、低温制备 WO_3 薄膜的可见光透射光谱曲线

Fig 2 Spectral transmittance for WO_3 films prepared at different deposition temperature
- 原始态; - 漂白态; - 着色态。

总体可以看出, 室温制备的 WO_3 薄膜在 350 ~

800 nm的可见光范围内漂白态和着色态的平均透射率差 T 可以达到 45%, 而低温条件下的平均透射率差 T 可以达到 70%以上, 表现出更好的变色效率。这是因为在低的沉积温度下, 薄膜的临界核心尺寸很小, 同时原子的扩散能力又很低, 使得晶粒内缺陷密度高, 沉积组织明显疏松^[9]。这些孔隙非常有利于 Li^+ 的拉入抽出。当在电极两端加上电压后, Li^+ 会穿过 WO_3 表面的孔隙, 与 WO_3 反应, 继而使薄膜颜色变为蓝色。

低温条件下 WO_3 薄膜着色后对红光到绿光的波段有较高的吸收, 可见光透过率低于 10%, 而红光附近的光是主要的热能源, 因此低温制备可以使 WO_3 薄膜更加有效地利用于调光窗的应用中。

3.3 循环伏安曲线

将 WO_3 薄膜在浓度为 1 mol/L 的 LiCl 溶液中进行电化学循环反应, 循环曲线在 -1.5 ~ 1.0 V 内以 20 mV/s 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 3 为对应于室温、低温条件下制备的 WO_3 薄膜的伏安特性曲线。图中低温条件的循环伏安曲线的面积大于室温条件, 表现出更好的电致变色效果。

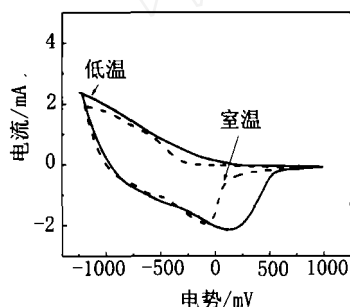


图 3 室温、低温制备 WO_3 薄膜的伏安特性曲线

Fig 3 Cyclic voltammograms of WO_3 films deposited at room temperature and low temperature

着色系数 是一个衡量电致变色材料变色能力的重要参数。在一个固定的波长下, 着色系数 可以定义为^[9]:

$$\left(\right) = \frac{\text{OD}(\lambda)}{(q/A)} = \lg \frac{(T_b/T_c)}{(q/A)}$$

式中, T_b 、 T_c 分别为薄膜在某一波长下漂白态和着色态的可见光透过率, q 为注入的电荷总量, A 为电致变色区域的面积。经计算, 实验中获得的室温获得的 WO_3 薄膜的着色系数在 690 nm 为 23.2 cm^2/C , 而低温制备的 WO_3 薄膜的着色系数为 48.7 cm^2/C , 表明低温制备的薄膜具有较好的电变色性能。

4 结论

(1) 在低温条件下磁控溅射制备的 WO_3 薄膜为非晶态, 薄膜中疏松的孔洞有利于 Li^+ 的拉入和抽出。

(2) 在 0.1 mol/L 的 LiCl 溶液中测试发现, 低温制备的 WO_3 薄膜漂白态与着色态在可见光范围内的平均 T 达到 70%以上, 在 690 nm 处着色系数达到了 48.7 cm^2/C , 具有良好的变色效率。

(3) 低温沉积的 WO_3 的循环伏安曲线面积大于室温沉积的, 表现出更好的变色效果。

参考文献

- 1 Washizu E, Yamamoto A, Abe Y et al. Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO_3 films. Solid State Ionics, 2003; (14): 175 ~ 180
- 2 Dimitrova Z, Gogova D. On the structure, stress and optical properties of CVD tungsten oxide films. Materials Research Bulletin, 2005; (2): 333 ~ 340
- 3 叶辉, 李晓艳. 溶胶 - 凝胶法制备电致变色薄膜及器件的研究. 光学学报, 1999; 19(4): 532 ~ 539
- 4 Fanghan B W et al. R C S Rev, 1975; 36: 177
- 5 王丽阁, 胡远荣, 李国卿等. 中频李生磁控溅射 WO_3 薄膜及变色性能研究. 光学学报, 2006; (6): 26
- 6 G A de Wijs, R A de Groot. Amorphous WO_3 : a first-principles approach. Electrochimica Acta, 2001; (46): 1 989 ~ 1 993
- 7 唐伟忠编著. 薄膜材料制备原理、技术及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 121
- 8 孙燕, 马珩, 段潜等. 溶胶 - 凝胶法制备三氧化钨电致变色薄膜的研究. 光学仪器, 2004; 26(2): 128 ~ 131
- 9 Chen Linchi, Ho Kuochuan. Design equations for complementary electrochromic devices: application to the tungsten oxide-Prussian blue system. Electrochimica Acta, 2001; (46): 2 151 ~ 2 158

(编辑 任涛)