

溅射气压对 WO_3 薄膜电致变色器件性能的影响

王 伟, 李合琴, 陶 磊, 张学科, 乔 恺, 周 矗, 黄依琴, 左 敏

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘要: 采用磁控溅射法, 以溅射气压为变量, 在 ITO 导电玻璃上制备了 WO_3 薄膜及 TiO_2 薄膜, 将 Li^+ 聚合物电解质涂覆于这两种薄膜之间封装成固态电致变色器件。采用 XRD、AFM 对 WO_3 薄膜进行结构表征和形貌观察; 采用直流稳压电源对器件进行电致变色测试, 并以分光光度计测定其着色/褪色态可见光透过率。结果表明: 1.5 Pa 溅射气压下原位沉积 WO_3 薄膜含较多的金属 W; 2.0~3.0 Pa 溅射气压下得到了非晶态 WO_3 薄膜; 2.0 Pa 溅射气压下得到的 WO_3 薄膜表面分布有狭长的颗粒团簇, 面积较大, 便于着色或褪色时 Li^+ 与电子的注入或脱出, 故其所封装器件的调制幅度最大, 响应最快; 随溅射气压的增大, WO_3 薄膜表面缺陷增多, 器件变色性能恶化。

关键词: WO_3 薄膜; 电致变色器件; 直流磁控溅射; 溅射气压; 表面形貌; 透过率

中图分类号: TB 34 文献标识码: A 文章编号: 1004-0536(2015)05-0030-04

Effects of Sputtering Pressure on Performance of WO_3 Thin Film Electrochromic Devices

WANG Wei, LI He-qin, TAO Lei, ZHANG Xue-ke, QIAO Kai, ZHOU Chu, HUANG Yi-qin, ZUO Min

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: WO_3 and TiO_2 thin films were prepared on ITO coated glass substrate by DC magnetron sputtering with sputtering pressure as the variable. And then Li^+ polymer electrolyte was coated between the two films to assemble solid state electrochromic devices. Phase composition and surface morphology of WO_3 thin film were characterized by XRD and AFM. Electrochromic performance of the devices was investigated with DC regulated power supply, and their colored/bleached state transmittance of visible light was determined by spectrophotometer. The results indicate that WO_3 film deposited at 1.5 Pa contains W metal. Amorphous state WO_3 film is achieved at the sputtering pressure of 2.0~3.0 Pa. WO_3 film deposited at 2.0 Pa has long and narrow particle clusters distributed on the surface and relatively large surface area benefiting injection/ejection of Li^+ and electron during coloration/bleaching, and thus its packaged device achieves the largest modulation amplitude and the fastest response. As sputtering pressure increasing, WO_3 films have more surface defects resulting in the electrochromic performance of the devices worsened.

Keywords: WO_3 thin film; electrochromic device; DC magnetron sputtering; sputtering pressure; surface morphology; transmittance

1 前 言

电致变色是指在外电场的作用下, 某些材料的反射率、透光率等光学属性发生可逆变化的现象^[1]; 过渡金属氧化物成为此类材料的代表, 其中又以

WO_3 薄膜最为典型, 相关研究最为充分^[2]。目前, WO_3 电致变色薄膜的研究集中在制备方法对其性能的影响^[3]。在其制备方法中真空蒸镀成膜快, 但膜基结合力差; 阳极氧化、电化学沉积法制备的薄膜应力大、易脱落; 磁控溅射法所制薄膜附着力强、表

收稿日期: 2014-12-03; 修订日期: 2015-06-26

基金项目: 安徽省高校自然科学基金(KJ2009A091, KJ2012A228); 中央高校基本科研业务费专项资金(103-4115100010)

通讯作者: 李合琴(1956-), 女, 博士, 教授, 博导, 主要从事功能薄膜材料研究, E-mail: lhqjs@hfut.edu.cn

面均匀、质量较好^[4]。气压是磁控溅射工艺的一项重要参数,关系到成膜的质量和薄膜表面形态,进而影响薄膜的最终性能^[5]。电致变色器件的结构一般为玻璃/透明电极层/对电极层/离子导体(电解质)层/电致变色层/透明电极层/玻璃^[6]。在较低的直流外电压(一般低于5 V)下,电子、金属小离子M⁺(如H⁺、Li⁺等)分别从透明电极层和离子导体层进入WO₃薄膜,形成M_xWO₃钨青铜结构^[7],入射光的透过率降低,器件呈现蓝色,为着色态;反之,施加逆向电压,电子、金属小离子从WO₃薄膜脱出,器件恢复无色透明,为褪色态^[8]。本实验选用ITO导电玻璃作透明电极层,TiO₂薄膜为对电极层,一种聚合物为Li⁺电解质层,WO₃薄膜为电致变色层,按次序封装成固态电致变色器件,进行变色测试,考察溅射气压与器件变色性能之间的关系。

表1 WO₃及TiO₂薄膜的制备工艺参数Table 1 Preparation parameters of WO₃ and TiO₂ thin films

薄膜	溅射气压/Pa	溅射电源	本底真空度/Pa	O ₂ /(Ncm ³ ·min ⁻¹)	Ar/(Ncm ³ ·min ⁻¹)	功率/W	沉积时间/h	靶基距/mm
WO ₃	1.5、2.0、2.5、3.0	DC	2.0×10 ⁻⁴	5	25	100	0.5	60
TiO ₂	1.0	RF	2.0×10 ⁻⁴	5	20	100	0.5	60

片上按同样工艺制备WO₃薄膜及TiO₂薄膜,并以D/MAX2500VL/PC型X射线衍射仪测试其结构;采用CSPM5500A型原子力显微镜观察薄膜的表面形貌特征。器件的电致变色测试是在WYJC-5型直流稳压电源上完成的,致色电压选择±3 V,并以CARY5000型分光光度计测量着色/褪色透光谱,以秒表记录响应时间。图1为器件的结构及变色测试示意图。

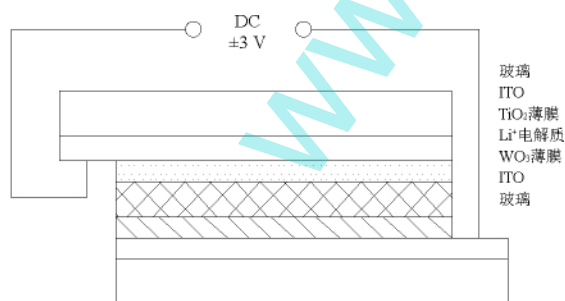


图1 电致变色器件结构及测试示意图

Fig. 1 Structure and testing schematic diagram of electrochromic device

3 结果与分析

2 实验

以纯度达99.999%的W、Ti为溅射靶材,通入高纯Ar、O₂,在FJL560B1型超高真空磁控与离子束联合溅射设备中,采用直流磁控溅射技术在ITO玻璃基底上制备WO₃薄膜及TiO₂薄膜,制备工艺参数见表1。聚合物Li⁺电解质的合成:称取10 g一水合柠檬酸,于60℃下保温10 h烘干去除结晶水,将其与20 mL无水乙醇混合15 min,再加入5 mL正硅酸四乙酯及1.25 g Li₂CO₃搅拌反应15 min;加入5 mL乙二醇促进聚合,充分反应后过滤,得到溶胶态Li⁺电解质^[9]。将此电解质涂覆于WO₃薄膜和TiO₂薄膜之间,并于60℃下保温24 h,最终固化成电致变色器件^[10]。

为避免ITO基底干扰薄膜的衍射信息,在载玻

从薄膜外观观察,1号试样原位沉积态外观呈黑色、不透明、薄膜导电,说明含有较多的金属W。这主要是因为1.5 Pa溅射气压较低,气氛中氧不足,从W靶溅射出的粒子未能充分氧化,沉积到基底上形成W与WO的混合物^[11]。2、3、4、5号薄膜皆是无色透明的。

3.1 WO₃及TiO₂薄膜的物相

在2.0~3.0 Pa溅射气压下沉积的WO₃薄膜以及在1.0 Pa溅射气压下沉积的TiO₂薄膜的XRD谱如图2(a)所示。由图2(a)可见,原位沉积态的WO₃薄膜以及TiO₂薄膜均为非晶态。选择2号试样于Ar保护气氛中进行退火处理(450℃下保温1 h),其退火态的XRD谱如图2(b)所示。经过检索,退火后的薄膜为立方系WO₃相,证明采用本实验的镀膜参数成功制得了WO₃薄膜。有报道指出,相比于晶态WO₃,非晶态WO₃薄膜内部的无序结构为H⁺、Li⁺的迁移提供了更多的通道,即非晶态WO₃薄膜的电致变色性能优于结晶态的电致变色性能^[12]。本文后续器件均采用非晶态WO₃薄膜进行封装。

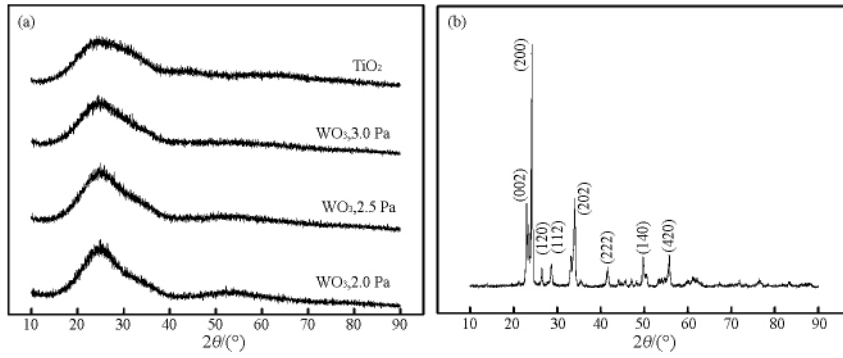


图 2 沉积态 WO₃ 和 TiO₂ 薄膜(a)及 2 号样退火态(b)的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of deposited WO₃ and TiO₂ films (a) and annealed 2# sample (b)

3.2 WO₃ 薄膜的表面形貌

图 3 为 2、3、4 号 WO₃ 薄膜的原子力表面形貌。从图可知,当溅射气压为 2.0 Pa 时,薄膜表面林立着狭长颗粒团簇,团簇间隙成为 Li⁺ 注入和脱出的通道;当溅射气压为 2.5 Pa 时,团簇变短,出现小孔

洞;溅射气压为 3.0 Pa 时,缺陷更多,孔洞尺寸增大,数量增多,薄膜表面质量变差。在薄膜沉积过程中,溅射气压增大,从靶材溅射出的粒子受气体原子的碰撞散射效应增强,溅射粒子能量损失更多,沉积到基底上后,聚集长大倾向减弱,缺陷增加^[13]。

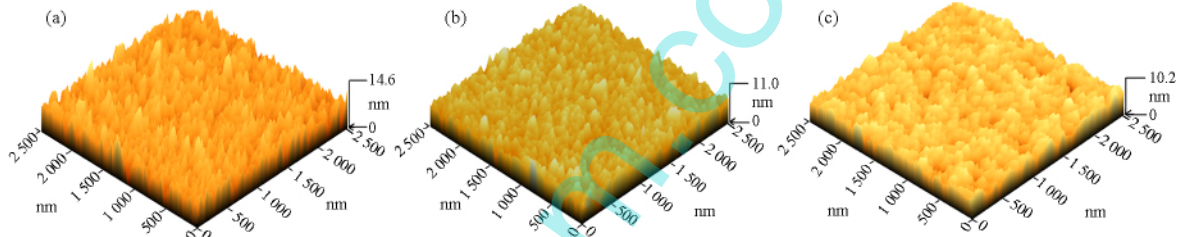


图 3 2.0 Pa(a)、2.5 Pa(b)和 3.0 Pa(c)溅射气压下沉积的 WO₃ 薄膜的原子力表面形貌

Fig. 3 AFM surface morphology of WO₃ films deposited at 2.0 Pa (a), 2.5 Pa (b) and 3.0 Pa (c) sputtering pressure

3.3 器件的电致变色性能

对用 WO₃ 薄膜封装的电致变色器件进行变色测试,各器件着色与褪色时在可见光区(390~780 nm)的透过率 τ 见图 4(a),着色、褪色态透过率差值 (Δτ=τ_{褪色态} - τ_{着色态})见图 4(b)。各器件着色、褪色时在可见光区的平均透过率与相应的 Δτ 以及变色响应时间见表 2。

从图 4 和表 2 可看出,随着溅射气压的加大,器件在可见光区的褪色态透过率降低,而着色态透过率上升,两种状态间的差值减小,即器件的调制幅度降低;溅射气压增大后,器件响应变慢,变色性能下降。从上述的 WO₃ 薄膜表面形貌可知,气压的增加导致薄膜表面缺陷增多,在褪色态下,入射光穿越薄膜时受到更多的散射,因而褪色态的透过率下降;此

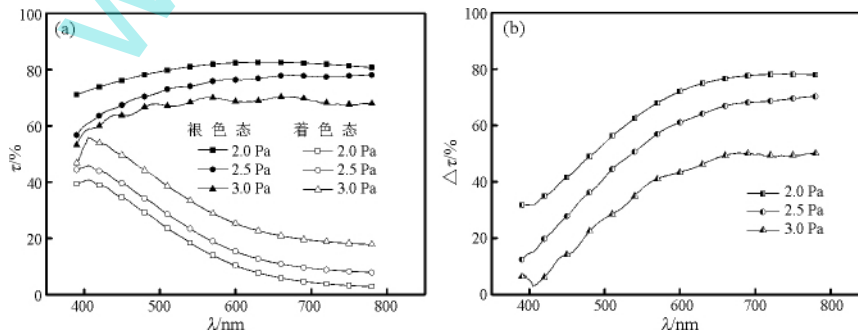


图 4 各器件着色、褪色态的透过率(a)及透过率差值(b)

Fig. 4 Transmittance (a) and transmittance variation (b) of each device in bleached and colored states

表2 各器件的平均透过率及变色响应时间

Table 2 Average transmittance and electrochromic response time of each device

溅射气压/Pa	透过率/%			响应时间/s	
	褪色态	着色态	$\Delta\tau$	着色	褪色
2.0	79.8	16.6	63.2	3.0	11.3
2.5	73.5	21.6	51.9	4.2	11.9
3.0	67.0	31.4	35.6	4.6	13.1

外,相比于2.5、3.0 Pa,2.0 Pa 溅射气压下沉积的WO₃薄膜表面存在大量的便于Li⁺注入和脱出的通道,因此,变色响应较快,并且这种狭长团簇具有更

大的表面积,使得着色时进入WO₃薄膜的Li⁺和电子更多,器件在着色态的透过率更低、着色更深。

杨海刚等^[14]的研究认为在2.5~4.5 Pa 范围内增大溅射气压会使沉积的薄膜表面疏松多孔,有利于变色反应的进行。本文基于薄膜表面形态和实际变色透过率的相关数据,发现在2.0 Pa 溅射气压下沉积的WO₃薄膜对可见光的调制性能最佳,2.5、3.0 Pa 溅射气压下沉积的WO₃薄膜调制性能却逐步下降。出现这种差异的原因可能是本文的镀膜工艺参数与前人的不同所致,例如溅射功率的选取、通入气体中Ar与O₂流量的确定、腔室的本底真空度等。图5为本实验2.0 Pa 溅射气压下沉积WO₃薄膜封装电致变色器件的变色效果图。

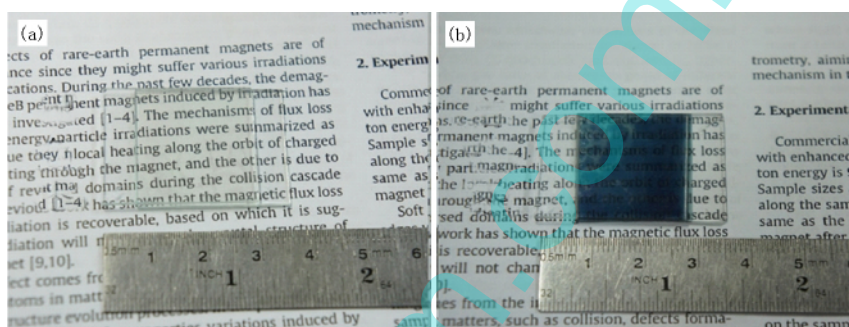


图5 电致变色器件褪色态(a)及着色态(b)的变色效果

Fig. 5 Color effects of the electrochromic device in bleached (a) and colored (b) states

4 结论

本文采用直流反应磁控溅射法,以溅射气压为变量,在ITO导电玻璃基底上制备了WO₃薄膜;结合射频溅射法制备的TiO₂对电极薄膜,聚合物Li⁺电解质封装成固态电致变色器件。结果表明:

(1)1.5 Pa 溅射气压下,气氛中氧含量不足,沉积的薄膜不透明,含较多的金属W;2.0~3.0 Pa 溅射气压下沉积的薄膜无色透明,为WO₃薄膜。

(2)自2.0 Pa 溅射气压起,原位沉积的WO₃及TiO₂薄膜皆为非晶态结构;2.0 Pa 溅射气压下沉积的薄膜经退火后得到立方系WO₃相。

(3)2.0 Pa 溅射气压下原位沉积的WO₃薄膜表面分布大量的狭长团簇,表面积较大,便于Li⁺注入和脱出,因此所封装的器件调制幅度大,响应快,变色性能最佳。

(4)随着溅射气压加大,WO₃薄膜表面缺陷增多,褪色时入射光受较多的散射,器件透过率下降,

且着色态透过率上升,响应变慢。因此,加大溅射气压限制了WO₃薄膜的变色调制能力。

参考文献:

- [1] Deb S K. Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008,92(2):245-258.
- [2] 常光,许旻. WO₃电致变色薄膜的研究进展[J]. *真空与低温*, 2013,19(3):182-186.
- [3] Chen H C, Jan D J, Chen C H, *et al.* Bond and electrochromic properties of WO₃ films deposited with horizontal DC, pulsed DC, and RF sputtering[J]. *Electrochimica Acta*, 2013,93:307-313.
- [4] 姚妍,王琳瑛,丁毅,等. WO₃变色薄膜材料制备方法及应用进展[J]. *有色金属*, 2010,62(3):43-46.
- [5] Chapelle A, Younsi I E, Vitale S, *et al.* Improved semi-conducting CuO/CuFe₂O₄ nanostructured thin films for CO₂ gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B:Chemical*,

(下转第38页)

(1)采用熔盐电解法对 V-Ti-Fe 合金进行脱氧处理,可去除合金中的大部分氧。电解起始阶段氧含量下降较快,之后下降趋势逐渐减缓,电解 2 h 后合金氧含量变化已不明显,基本维持在 0.2%左右。

(2)经熔盐电脱氧处理后,V-Ti-Fe 合金的吸放氢性能有所改善,随着电解时间的延长,最大吸氢量和有效放氢量均有所增加。

参考文献:

- [1] Lototsky M V, Yartys V A, Zavaliy I Y. Vanadium-based BCC alloys: Phase-structural characteristics and hydrogen sorption properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 404-406: 421-426.
- [2] Itoh H, Arashima H, Kubo K, *et al.* The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332: 287-291.
- [3] Okada M, Kuriiwa T, Tamura T, *et al.* Ti-V-Cr b. c. c. alloys with high protium content[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330-332: 511-516.
- [4] 黄太仲, 吴 铸, 冯尚龙, 等. V 取代 TiCr 基储氢合金中部分 Cr 对储氢性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(1): 141-144.
- [5] Santos S F, Huot J. Hydrogen storage in $TiCr_{1.2}(FeV)_x$ BCC solid solutions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 472(1-2): 247-251.
- [6] Nomura K, Akiba E. H_2 absorbing-desorbing characterization of the Ti-V-Fe alloy system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 231(1-2): 513-517.
- [7] 杨绍利. 钒钛材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007. 1-10.
- [8] 王 斌, 刘奎仁, 高腾跃, 等. 氧化物原料配比对金属热还原法制备 V-Ti-Fe 合金的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2012, 40(3): 23-27.
- [9] Yan Y G, Chen Y G, Liang H, *et al.* Effect of Al on hydrogen storage properties of $V_{3.0}Ti_{35}Cr_{2.5}Fe_{10}$ alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 426(1-2): 253-255.
- [10] 蒋春丽, 白 彬, 李 嵘, 等. $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 储氢合金氧化前后吸放氢性能研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(1): 43-46.
- [11] 彭述明, 周晓松. 含氧贮氢合金的研究现状[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(2): 164-172.
- [12] Tsukahara M, Takahashi K, Lsomura A, *et al.* Influence of oxygen on hydrogen storage and electrode properties for micro-designed V-based battery alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 265(1-2): 257-263.
- [13] 王 斌, 刘奎仁, 高腾跃, 等. V-Ti-Fe 中间合金的精炼工艺[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2012, 33(5): 689-693.
- [10] 张 俊. 三氧化钨基电致变色薄膜与器件研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2012. 104.
- [11] Wang C K, Lin C K, Wu C L, *et al.* Characterization of electrochromic tungsten oxide film from electrochemical anodized RF-sputtered tungsten films[J]. Ceramics International, 2013, 39(4): 4 293-4 298.
- [12] 邓 检, 叶 勤, 于明泽. WO_3 薄膜退火温度与 Li^+ 致色性能关系的研究[J]. 真空, 2010, 47(2): 44-47.
- [13] 肖定全, 朱建国, 朱基亮, 等. 薄膜物理与器件[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011. 15-20.
- [14] 杨海刚, 宋桂林, 张基东, 等. WO_3 薄膜的电致变色与响应时间机理研究[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(5): 1 316-1 321.

(上接第 33 页)

2014, 204: 407-413.

- [6] Avendano E, Berggren L, Niklasson G A, *et al.* Electrochromic materials and devices: Brief survey and new data on optical absorption in tungsten oxide and nickel oxide films[J]. Thin Solid Films, 2006, 496(1): 30-36.
- [7] 牛 微, 毕孝国, 孙旭东. 电致变色机理的研究现状与发展[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 107-110.
- [8] 吕淑媛, 梁 猛. 磁控溅射 WO_3 薄膜的电致变色机理研究[J]. 铸造技术, 2009, 30(9): 1 153-1 156.
- [9] Souza F L, Bueno P R, Longo E, *et al.* Sol-gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices[J]. Solid State Ionics, 2004, 166: 83-88.