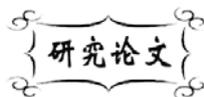


中图分类号: O484  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0142-08  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.11.002



## 工艺参数对磁控溅射 WO<sub>3</sub> 薄膜 电致变色性能的影响

汤全丰, 李海增, 王宏志, 张青红, 李耀刚, 陈 培

东华大学 材料科学与工程学院 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620

**摘 要:** 本文采用磁控溅射法制备了用于电致变色器件的 WO<sub>3</sub> 薄膜, 用 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电镜 (FE-SEM)、紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 对其物相组成、微观形貌以及电致变色性能进行了表征。结果表明: 在溅射压强为 2 Pa、氩氧比为 60: 20 时所制备的 WO<sub>3</sub> 薄膜厚度适中, 且有利于离子的嵌入/脱出, 而以此薄膜制备的电致变色器件光调制范围最大, 褪色时间最短, 着色效率达 82.9 cm<sup>2</sup>/C。

**关键词:** 磁控溅射; WO<sub>3</sub> 薄膜; 电致变色器件; 氩氧比

电致变色器件是一种在施加较小电压条件下就能实现其光学性质可逆变化的器件, 在显示器、可视化超级电容器以及智能窗等领域具有广泛的应用前景<sup>[1-4]</sup>。电致变色器件主要包括导电层、电致变色层、离子导体层以及对电极层<sup>[5,6]</sup>, 其中电致变色材料是最为重要的组成部分。电致变色材料主要分为有机电致变色材料以及无机电致变色材料。有机电致变色材料主要有聚吡咯<sup>[7]</sup>、紫罗精<sup>[8]</sup>、聚苯胺<sup>[9]</sup>等, 但大部分有机薄膜会出现紫外降解现象, 因此很少应用于长时间光照下的智能窗等相关部件<sup>[10]</sup>。无机电致变色材料多为过渡金属氧化物及其衍生物<sup>[11]</sup>, 其中宽带隙的金属氧化物——三氧化钨 (WO<sub>3</sub>) 由于可以改变可见光以及红外光透射率从而起到调节室内温度并实现室内照明情况的动态调节, 自首次被 Deb 报道以来<sup>[12]</sup>已经得到广泛研究并用于电致变色智能窗中<sup>[13]</sup>。WO<sub>3</sub> 可以通过交替施加较小的正负电压从而可逆地在无色与蓝色之间进行切换<sup>[3]</sup>, 具有较高的光调制范围、稳定的电化学性能以及良好的可逆性<sup>[14]</sup>。

目前, WO<sub>3</sub> 薄膜的制备方法主要有化学气相沉积法<sup>[15]</sup>、磁控溅射法<sup>[16]</sup>、电子束沉积法<sup>[17]</sup>、热蒸

收稿日期: 2016-11-02

收到修改稿日期: 2016-12-08

基金项目: 广东省科技计划 (2016B090932003)。

第一作者: 汤全丰 (1993 -), 男, 湖南长沙人, 硕士研究生。E-mail: tqf930412@163.com。

通讯作者: 王宏志 (1970 -), 男, 黑龙江哈尔滨人, 教授。E-mail: wanghz@dhu.edu.cn。

发法<sup>[18]</sup>、喷雾热解法<sup>[19]</sup>、电化学阳极氧化法<sup>[20]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[21]</sup>以及水热法<sup>[22]</sup>等。在这些方法中,磁控溅射是在大面积衬底上沉积高质量均匀薄膜的最有效方法之一,而通过此方法所沉积的  $\text{WO}_3$  薄膜的性质主要取决于所使用的沉积技术以及在沉积期间保持的溅射条件<sup>[23]</sup>。因此,通过调控工艺参数而实现所制备薄膜的优化是目前磁控溅射  $\text{WO}_3$  研究的重点。

磁控溅射法制备  $\text{WO}_3$  薄膜时主要是通过控制溅射过程中所通入的氩气和氧气的比例(氩氧比)以及溅射时间来控制所制备薄膜的形貌与厚度,以此改善薄膜的电致变色性能。因此,本文探讨了溅射过程中所通入的氩氧比对  $\text{WO}_3$  薄膜形貌的影响,并研究了其电致变色性能。

## 1 实 验

### 1.1 $\text{WO}_3$ 薄膜的制备

本研究所用的玻璃基底材料为掺杂氟的  $\text{SnO}_2$  (FTO) 透明导电玻璃 ( $14 \Omega/\square$ ,  $25 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ , 日本 Nippon Sheet Glass)。对 FTO 导电玻璃预先进行了清理,依次浸入清洁剂、去离子水、丙酮、酒精中超声清洗  $10 \text{ min} \sim 30 \text{ min}$ ,并在  $70^\circ\text{C}$  烘箱中烘干。

将 FTO 导电玻璃放入磁控溅射设备 (JGP-560C 型双室磁控溅射沉积系统,中国科学院沈阳科学仪器研制中心有限公司) 的溅射室中溅射沉积  $\text{WO}_3$  薄膜。靶材使用 W 靶 [99.95%, 中诺新材 (北京) 科技有限公司], 溅射时靶材与基底的距离为  $6 \text{ cm}$ , 溅射过程中通入的 Ar 与  $\text{O}_2$  的比例分别控制为 70: 10、60: 20 和 50: 30。溅射结束后,将所得到的  $\text{WO}_3$  薄膜在马弗炉中  $350^\circ\text{C}$  下进行热处理。

### 1.2 电致变色器件的封装

将一块镀有  $\text{WO}_3$  薄膜的 FTO 玻璃与一块干净的 FTO 玻璃通过玻璃胶带 (3M) 粘合在一起,然后注射 1 M 高氯酸锂 (阿拉丁试剂, 99.9%, 无水)/碳酸丙烯酯 (PC, 国药) 溶液作为电致变色器件的电解质,最后用 UV 固化胶对注射口进行密封处理。

图 1 为电致变色器件封装示意图。

### 1.3 样品的表征

采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对电致变色薄膜进行物相分析,射线源为  $\text{Cu-K}\alpha$  (管压  $40 \text{ kV}$ , 电流  $300 \text{ mA}$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), 扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $0.02^\circ/\text{s}$ 。采用日本 Hitachi 公司的 Model S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 观察  $\text{WO}_3$  薄膜的微观形貌。

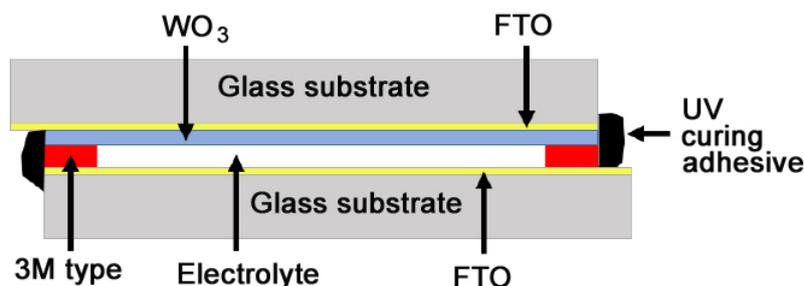


图 1 电致变色器件封装示意图

Figure 1 Schematic diagram of assembly of the electrochromic device.

电致变色性能测试的主要仪器为上海辰华公司的 CHI 760D 电化学工作站以及美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 紫外-可见分光光度计 (UV-Vis)。通常铂片为对电极, Ag/AgCl 为参比电极, WO<sub>3</sub> 薄膜为工作电极, 1 mol/L 高氯酸锂/碳酸丙烯酯溶液为电解液进行样品的电化学性能测试。采用 Lambda 950 紫外-可见分光光度计对器件的光学性能进行表征, 波长选择 300 nm ~ 800 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 WO<sub>3</sub> 薄膜的结构与形态表征

图 2 为 FTO 导电玻璃以及采用不同氩氧比制备的 WO<sub>3</sub> 薄膜在经过 350°C 热处理后的 XRD 图谱。图 2 (d) 为 FTO 导电玻璃 XRD 图谱, 这一图谱与二氧化锡标准图谱 (JCPDS no. 70-4176) 是一致的。图 2 (a) ~ (c) 分别对应于氩氧比为 70: 10, 60: 20 和 50: 30 时所制备的薄膜的 XRD 图谱。从图中可以看出, 氩氧比为 70: 10 时所制备的 WO<sub>3</sub> 薄膜与标准卡片 (JCPDS no. 20-1324) 的各个晶面衍射峰相符, 为斜方相 WO<sub>3</sub>, 氩氧比为 60: 20 和 50: 30 时所制备的薄膜的衍射峰与标准卡片 (JCPDS no. 43-1035) 相符, 为单斜相 WO<sub>3</sub>。

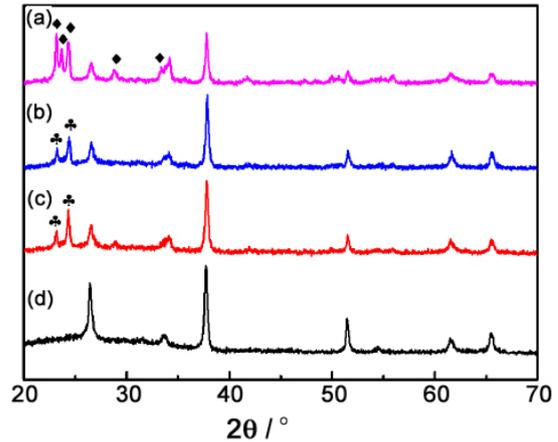


图 2 WO<sub>3</sub> 薄膜以及 FTO 导电玻璃的 XRD 图谱  
Figure 2 XRD patterns of WO<sub>3</sub> thin films and FTO conductive glass.: (a) Ar:O<sub>2</sub> = 70:10; (b) Ar:O<sub>2</sub> = 60:20; (c) Ar:O<sub>2</sub> = 50:30; (d) FTO

图 3 为不同氩氧比条件下所制备 WO<sub>3</sub> 薄膜的 SEM 照片。图 3 (a)、(c) 和 (e) 为薄膜的表面 SEM 照片, 可以看出不同氩氧比条件下制备的薄膜都比较致密, 这主要是因为使用的是传统溅射镀膜方法, 在溅射过程中, 溅射的方向和位置都没有发生变化, 因此沉积的薄膜较为致密。图 3 (b)、(d) 和 (f) 为相对应薄膜的断面 SEM 照片, 氩氧比为 70: 10、60: 20 以及 50: 30 所镀薄膜厚度分别约为

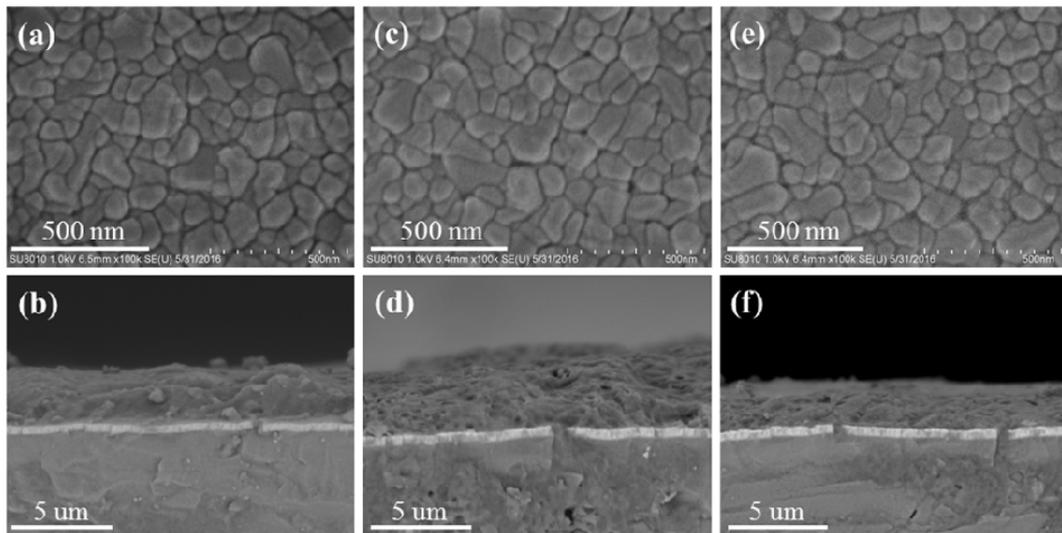


图 3 WO<sub>3</sub> 薄膜表面以及断面的场发射扫描照片  
Figure 3 FE-SEM image of the surface and cross section of WO<sub>3</sub> film  
(a, b) Ar:O<sub>2</sub> = 70:10; (c, d) Ar:O<sub>2</sub> = 60:20; (e, f) Ar:O<sub>2</sub> = 50:30.

3  $\mu\text{m}$ 、4  $\mu\text{m}$  和 2  $\mu\text{m}$ 。可以看出薄膜分布均匀, 且氩氧比为 70: 10 的薄膜相对更为致密, 主要原因是由于当氩气含量较高时, 溅射速率过快, 会造成颗粒的堆积, 因此整体比较致密; 当氧气含量增加到 20 sccm 时, 薄膜中间出现少量孔洞, 厚度也相应增厚; 当氧含量增加到 30 sccm 时, 由于氩气含量减少, 从而导致镀膜速率减小, 从而膜的厚度也相应减少。

## 2.2 电致变色性能

光调制范围是指电致变色薄膜在褪色态与着色态的光学透过率在 632.8 nm 或 550 nm 处的差值, 是衡量电致变色材料性能好坏的一个重要参数。图 4 是  $\text{WO}_3$  薄膜的紫外-可见光透过率曲线以及相应的数码照片, 薄膜的着色态与褪色态分别在 -2.5 V 和 3.5 V 时测得。氩氧比为 70: 10、60: 20 以及 50: 30 条件下制备的薄膜在 632.8 nm 处的光调制范围分别为 18.9%、32.5% 和 25.3%。从数码照片中可以看出, 在相同的施加电压作用下, 氩氧比为 70: 10 时所制备的薄膜在褪色态的透过率比较低, 这主要是因为薄膜完全致密, 施加负电压时锂离子嵌入薄膜使其发生颜色变化, 而施加正电压时无法脱出, 从而导致无法完全褪色, 并导致较低的光调制范围。随着氧气含量增加, 当氩氧比为 60: 20 时所制备的薄膜光调制范围较大, 这主要是因为它相对于氩氧比为 70: 10 时所制备的薄膜较为松散, 孔洞的产生更有利于离子的传输, 因此在施加正电压时褪色比较明显, 从而具有较大的光调制范围。而氧气含量增加到氩氧比为 50: 30 时光调制范围降低, 这是因为此时所制备的薄膜较薄, 在施加负电压时着色较差, 因此光调制范围较低。

同时, 响应时间也是一个重要的电致变色性能指标。图 5 为由不同氩氧比条件下所制备的薄膜

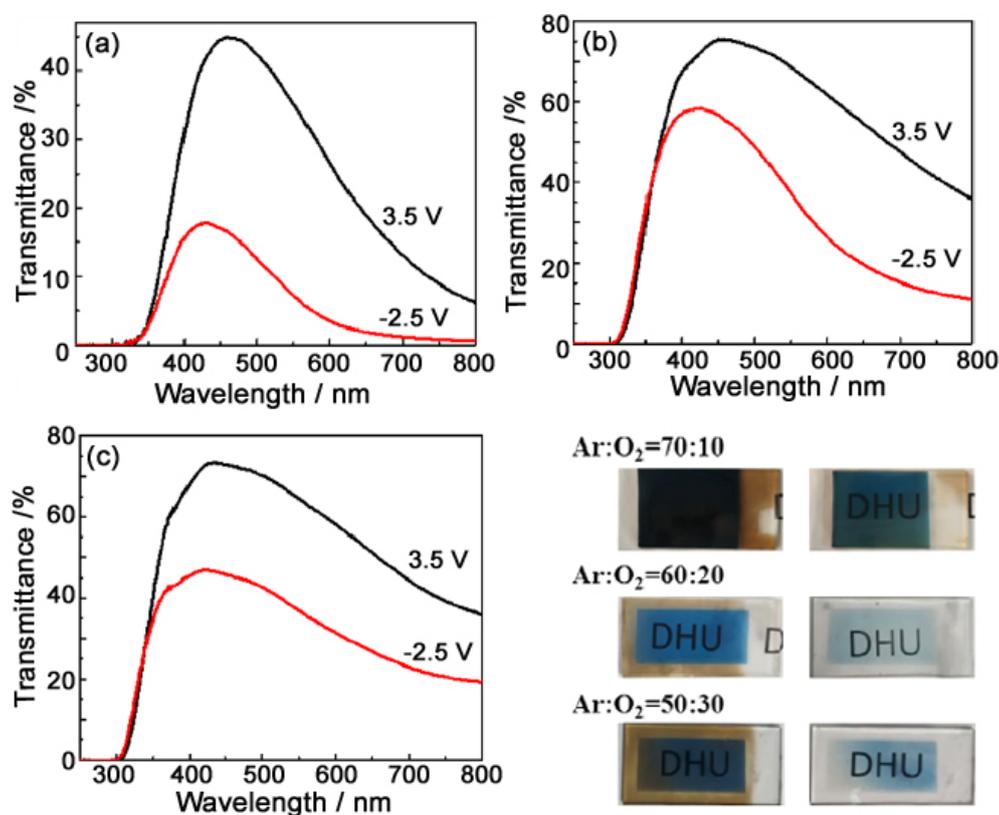


图 4  $\text{WO}_3$  薄膜在着色和褪色态的透过率光谱: (a) Ar:O<sub>2</sub> = 70:10; (b) Ar:O<sub>2</sub> = 60:20; (c) Ar:O<sub>2</sub> = 50:30。

插图为相对应数码照片

Figure 4 UV-vis transmittance spectrum of the  $\text{WO}_3$  thin film: (a) Ar:O<sub>2</sub> = 70:10; (b) Ar:O<sub>2</sub> = 60:20; (c) Ar:O<sub>2</sub> = 50:30. The insert shows the digital photographs of the ECDs.

组装成的电致变色器件在着色态和褪色态的原位透过率变化曲线图。采用的计时电流法的发波电压为  $\pm 3.5$  V (180 s), 以在 632.8 nm 处的透过率实现 90% 的变化所需的时间为响应时间<sup>[24]</sup>。结合图 5 的数据可以计算出所制备的薄膜的响应时间, 结果列于表 1。从表 1 中可以看出, 氩氧比为 70:10 时所制得的 WO<sub>3</sub> 薄膜的响应时间最长 ( $t_c=111.9$  s,  $t_b=117.0$  s), 而氩氧比为 60:20 时所制备的 WO<sub>3</sub> 薄膜褪色时间相对较短, 且随着氩气含量的减少, 着色时间也减少, 根据前文中 WO<sub>3</sub> 薄膜的结构分析, 其主要原因为氩气量较多时所制备 WO<sub>3</sub> 更为致密, 不利于离子的嵌入与脱出, 因此响应时间比较长。

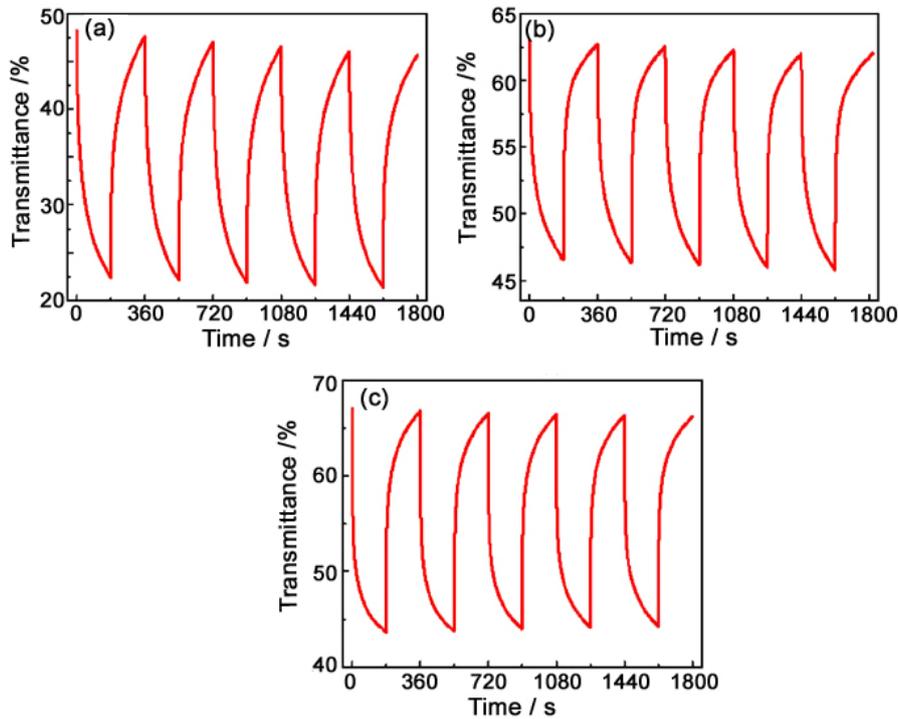


图 5 电致变色器件在着色和褪色态的原位归一化透过率变化曲线图

Figure 5 *In situ* normalized transmittance for electrochromic devices:

(a) Ar:O<sub>2</sub> = 70:10; (b) Ar:O<sub>2</sub> = 60:20; (c) Ar:O<sub>2</sub> = 50:30

表 1 所制备薄膜的响应时间  
Table 1 Response times for WO<sub>3</sub> films

	Ar : O <sub>2</sub> = 70 : 10	Ar : O <sub>2</sub> = 60 : 20	Ar : O <sub>2</sub> = 50 : 30
$t_c$ / s	111.9	109.7	78.5
$t_b$ / s	117.0	86.8	93.9

着色效率 CE 由以下公式计算得出:

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q/A}, \quad \Delta OD = \log\left(\frac{T_c}{T_b}\right) \quad (1)$$

式中,  $Q$  为通过电解质表面的电荷量,  $A$  为电解质的表面积,  $\Delta OD$  为光密度变化量,  $T_c$  和  $T_b$  分别为电致变色器件在某一波长下着色态和褪色态的透过率, 是评价电致变色材料的另一重要指标<sup>[25]</sup>。

图 6 为不同氩氧比条件下所制备的薄膜组装成器件的光密度变化值随注入电荷密度的变化曲线图。由此可根据着色效率计算公式分别计算出不同电致变色器件的着色效率。氩氧比为 70: 10、60: 20 和 50: 30 时制备的薄膜组成的器件着色效率分别为  $76.7 \text{ cm}^2/\text{C}$ 、 $82.9 \text{ cm}^2/\text{C}$  和  $54.2 \text{ cm}^2/\text{C}$ 。其中氩氧比为 60: 20 时所制备薄膜的着色效率明显高于其他两种薄膜所制备的电致变色器件, 这主要是因为在此条件下制备的薄膜较氩氧比为 70: 10 时所制备的薄膜要疏松, 而其厚度对比氩氧比为 50: 30 时所制备薄膜要厚, 因此在施加相同电压时锂离子更容易嵌入/脱出, 具有更大的锂离子储存能力, 同时也具备更大的光调制范围。

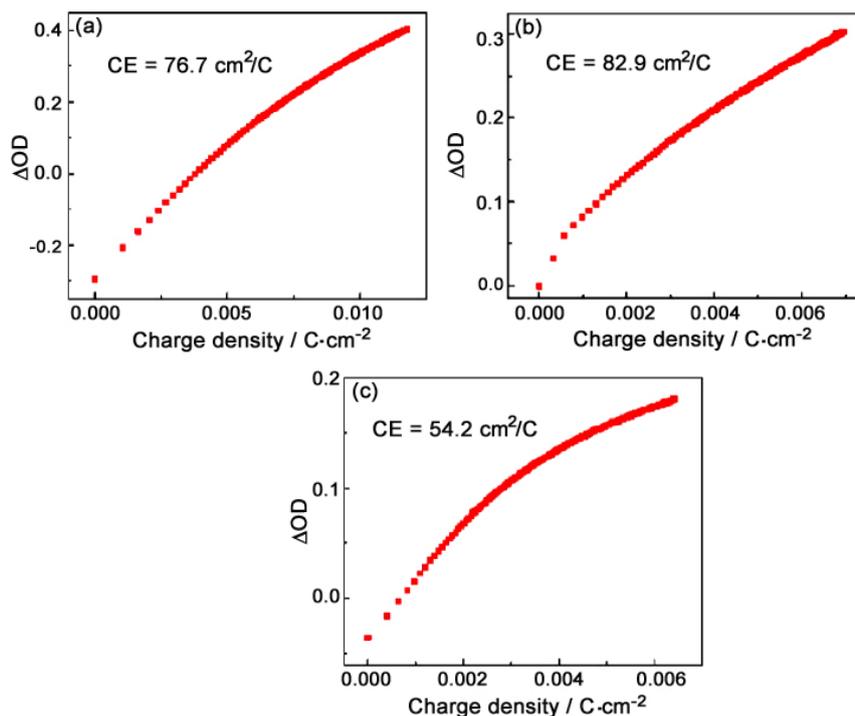


图 6 电致变色器件的光密度变化值随注入电荷密度的变化曲线图  
Figure 6 OD variation with respect to the charge density for electrochromic devices  
(a) Ar:O<sub>2</sub> = 70:10; (b) Ar:O<sub>2</sub> = 60:20; (c) Ar:O<sub>2</sub> = 50:30

### 3 结 论

本文通过控制氩氧比例, 利用反应溅射法制备了三种不同的  $\text{WO}_3$  薄膜, 并分别封装成电致变色器件, 对其性能进行了研究。实验表明: 在氩氧比控制为 60: 20 时, 所制备的  $\text{WO}_3$  薄膜结构比较疏松, 且厚度适中, 因此更有利于锂离子的嵌入/脱出; 组装成电致变色器件后具有更好的电致变色性能, 光调制范围为 32.5%, 褪色时间为 86.8 s, 着色效率为  $82.9 \text{ cm}^2/\text{C}$ , 是三者中最好的。因此, 用传统磁控溅射法制备  $\text{WO}_3$  薄膜时, 适当降低惰性气体的浓度更有利于薄膜的结构及性能优化。

### 参考文献

- [1] GRANQVIST CG. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials [M], Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [2] ZHU M, HUANG Y, HUANG Y, et al. An electrochromic supercapacitor and its hybrid derivatives: quantifiably determining their electrical energy storage by an optical measurement [J], Journal of Materials Chemical A, 2015, 3 (42): 21321-21327.

- [3] XIE Z, GAO L, LIANG B, et al. Fast fabrication of a  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  thin film with improved electrochromic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (37): 19904–19910.
- [4] HONG MC, LODGE TP, FRISBIE CD. Solution processable, electrochromic ion gels for sub-1V, flexible displays on plastic [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (4): 1420–1425.
- [5] GRANQVIST CG. Electrochromic devices [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25 (12): 2907–2912.
- [6] FERNANDES M, LEONES R, COSTA AMS, et al. Electrochromic devices incorporating biohybrid electrolytes doped with a lithium salt, an ionic liquid or a mixture of both [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 161: 226–235.
- [7] ABACI U, GUNAY HY, KADIROGLU U. Morphological and electrochemical properties of PPy, PANi bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/PANi–PEDOT, PANi/PPy–PEDOT) [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 96: 214–224.
- [8] 曹良成, 王跃川. 紫精类电致变色材料的制备和机理[J]. *化学进展*, 2008, 20 (9): 1353–1360.
- [9] ZHAO L, ZHAO L, XU Y, et al. Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 55 (2): 491–497.
- [10] BAETENS R, JELLE BP, GUSTAVSEN A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: a state-of-the-art review [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94 (2): 87–105.
- [11] SVENSSON J, GRANQVIST CG. Electrochromic coatings for “smart windows” [J]. *Solar Energy Materials*, 1985, 12 (6): 391–402.
- [12] DEB SK. A novel electrophotographic system [J]. *Applied Optics*, 1969, 8 (S1): 192–195.
- [13] THAKUR VK, DING G, MA J, et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (30): 4071–4096.
- [14] LI H, WANG J, SHI G, et al. Construction of hydrated tungsten trioxide nanosheet films for efficient electrochromic performance [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (1): 196–201.
- [15] LIN YS, WU SS, TSAI TH. Electrochromic properties of novel atmospheric pressure plasma jet-synthesized-organotungsten oxide films for flexible electrochromic devices [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94 (12): 2283–2291.
- [16] MUGLU GM, GUR E. Oxygen partial pressure effects on the magnetron sputtered  $\text{WO}_3$  films [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 707 (1): 012009.
- [17] MADHURI KV, BABU MB. Studies on electron beam evaporated  $\text{WO}_3$  thin films [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2016, 3 (1): 84–89.
- [18] ZHENG H, OU JZ, STRANO MS, et al. Nanostructured tungsten oxide—properties, synthesis, and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21 (12): 2175–2196.
- [19] LI H, CHEN J, CUI M, et al. Spray coated ultrathin films from aqueous tungsten molybdenum oxide nanoparticle ink for high contrast electrochromic applications [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4 (1): 33–38.
- [20] FERNANDEZ-DOMENE RM, SANCHEZ-TOVAR R, SEGURA-SANCHIS E, et al. Novel tree-like  $\text{WO}_3$  nanoplatelets with very high surface area synthesized by anodization under controlled hydrodynamic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 59–67.
- [21] ZHOU D, CHE B, KONG J, et al. A nanocrystalline tungsten oxide electrochromic coating with excellent cycling stability prepared via a complexation-assisted sol–gel method [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4 (34): 8041–8051.
- [22] LI H, SHI G, WANG H, et al. Self-seeded growth of nest-like hydrated tungsten trioxide film directly on FTO substrate for highly enhanced electrochromic performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (9): 11305–11310.
- [23] MADHAVI V, KONDAIAH P, HUSSAIN OM, et al. Structural, optical and electrochromic properties of RF magnetron sputtered  $\text{WO}_3$  thin films [J]. *Physica B*, 2014, 454: 141–147.
- [24] LI H, WANG J, SHI Q, et al. Constructing three-dimensional quasi-vertical nanosheet architectures from

