

氧化钨薄膜电致变色状态下物相组份 及表面形貌变化的研究

王晓光 江月山 杨乃恒

(东北大学真空工程系, 沈阳 110006)

袁磊 庞世瑾

(中国科学院北京真空物理开放实验室, 北京 100080)

文 摘: 通过对直流磁控溅射方法得到 WO_x 膜层的电化学和光学性能测试, 以及 XRD 和 STM 的物相、形貌分析, 发现该 WO_x 膜层具有良好的电致变色性能, 原始沉积态 WO_x 膜层为非晶态, 其着退色状态仍为非晶特性, 而晶态 WO_x 膜层在着色态和退色态之间发生物相组份的可逆变化, 且表面形貌有很大差异。

关键词: 电致变色 (EC), 物相组份, 表面形貌

0 引 言

电致变色 (Electrochromics, 简称 EC) 薄膜由于具有可连续改变可见光在薄膜中透射率的性能, 因此在无视角差显示器件、汽车后视防眩镜, 以及有自动调节光强和热屏蔽节能要求的车、船、飞机及建筑用玻璃窗领域具有广范应用前景, 其研究开发工作正日益深入^[1,2]。然而, 由于对薄膜电致变色机理尚不十分清楚, 因此给制备实用的 EC 薄膜器件带来困难。薄膜电致变色状态的可逆变化应与薄膜所属物相的变化相关联。研究表明, WO_x 薄膜的 EC 效应是由于薄膜晶体化合物中的氧离子缺损, 导致电场作用下的电子空位填充, 形成色心^[3,4]。Cranqvist 在有关金属氧化物 EC 薄膜价带理论模型的研究中指出, 如将物相晶体结构和晶体场理论与已有的研究结果相结合, 将会使人们对电致变色机理的认识进一步深入^[5]许多研究报告亦对有关技术制备的 EC 薄膜的相关性能进行了讨论^[6-8]。但是在 EC 薄膜的组份及形貌研究上, 尤其是 EC 过程中, 着色态与退色态可逆转变所相关的薄膜物相组份和表面形貌性质的研究仍不多见。由于 WO_x 薄膜具有很高的变色效率, 本文以其为对象, 用 X-ray 衍射 (XRD) 和扫描隧道显微镜 (STM) 技术, 对其着退色状态的物相组份, 所属晶系及相应表面微形貌进行了研究。

1 实验方法

1.1 样品制备

WO_x 薄膜用直流磁控溅射方法制得, 平面靶为纯度 99.9% 金属钨, 面积 180cm^2 , 真空室

本底真空优于 3×10^{-3} Pa 工作压强 2Pa, 工质气体为高纯 O_2 和高纯 Ar, $P_{O_2} : P_{Ar} = 8 : 2$, 靶极功率为 375W; 基片是镀有 FTO ($SnO_2 : F$) 膜的玻璃片, 方阻值 $2\Omega/\square$, 可见光透过率为 80%, 基片面积 $3cm^2$, WO_x 薄膜沉积厚度约 2×10^{-7} m。

1.2 电化学性能与光学性能测试

WO_x 薄膜试样的电致变色化学反应是参照文献 [9] 的方法在两极电解槽中进行, 镀有 WO_x 薄膜的试片为工作电极, 高纯石墨片为对电极, $0.25M$ HCl 溶液为电解液, 在两电极间施加 IV 和 -1 V 的交变方波电压 (周期为 98s), 进行 WO_x 薄膜的着色和退色反应。当经过 200 次循环后, 将着色态 (或退色态) 试样从电解液中取出, 用去离子水冲洗干净, 经热风吹干, 放到 Leng -Gang 721 型分光光度计测量室, 以镀有 FTO 膜的基片为参比片, 进行可见光透射光谱测量, 波长范围为 360nm—800nm (见图 1)。

1.3 物相组份的 XRD 测定及表面形貌的 STM 分析

用 X-ray 衍射膜层分析法, 对 FTO 基片和着色退色状态的 WO_x 膜层进行物相分析, X-ray 为 Cu 靶 Ka_1 标识线, 波长为 0.1548nm, 各试样膜层及相关状态的 X-ray 衍射谱见图 2—4。用 CSTM -9000 型扫描隧道显微镜, 对有关样品进行表面微形貌分析, 采用恒流扫描模式, 在大气、室温状态下进行测量, 以机械剪切的铂-铱丝为针尖, 所加偏压与隧道电流随样品的电致变色状态不同而不同。试样表面在扫描前经过净化处理, 方法与试样进行透射光谱测试前的步骤相同。

2 实验结果与讨论

图 1 所示是原始沉积态 WO_x 薄膜试样和经加热后处理 (200 °C, 1 h) 的 WO_x 薄膜试样的着色态和退色态可见光透射光谱曲线。从图 1 可知, 原始沉积态 WO_x 和经加热后处理的 WO_x 薄膜均具有电致变色效应, 但前者的着色退色态透射率变化值 ($\Delta T\%$) 大于后者的同类性能指标。图 2 所示是 FTO 基片的 XRD 图谱。

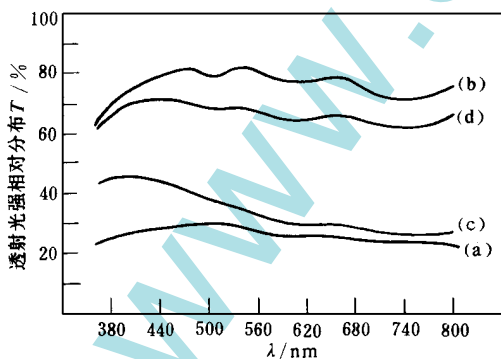


图 1 WO_x 膜层的着色态与退色态透射光谱曲线
(a)、(b) 原始沉积态 (c)、(d) 经加热后处理

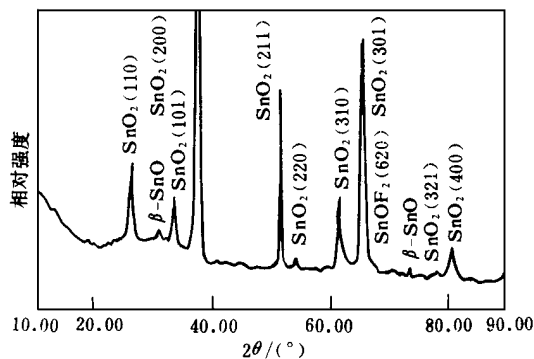


图 2 基片 FTO 膜的 XRD 谱

图 3 所示是原始沉积态 WO_x 薄膜的着色态和退色态的 XRD 图谱 (其中原始沉积态 WO_x 的 XRD 图谱与其退色态时相同)。从图 3 可见, 原始沉积态 WO_x 膜层为非晶物相 ($a-WO_x$), 其着色退色状态时亦为非晶特性。将原始沉积态 WO_x 薄膜试样加热后处理, 得到晶态 WO_x (c-

WO_x) 膜层, 见图 4 (a)。从该图可知, 加热后的薄膜为晶态化学计量三斜晶系的WO₃, 将其进行着色处理后, 其 XRD 谱为图 4 (b), 它主要与晶态非化学计量四方晶系的H_{0.33}WO₃ 相对应, 如将已着色的H_{0.33}WO₃ 膜层处理成退色状态, 其 XRD 图谱同图 4 (a), 即又转变为化学计量三斜晶系的WO₃, 这种物相组份的可逆转化随晶态 c-WO_x 膜层的着退色状态的变化而变化。

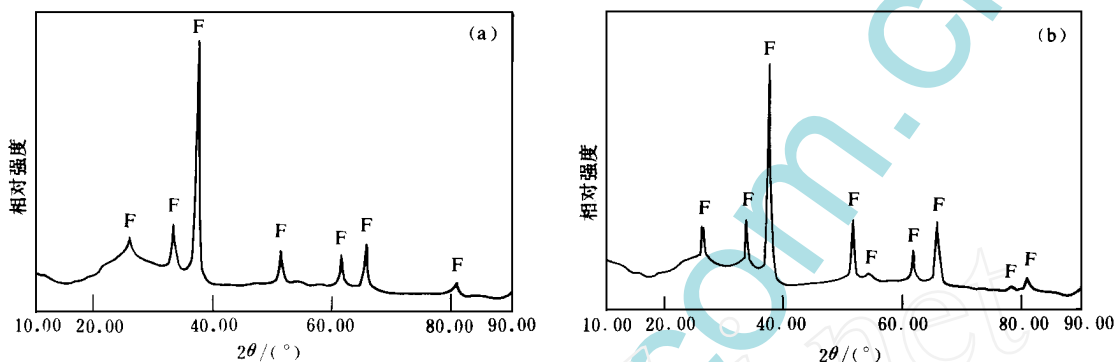


图 3 原始沉积态WO_x 薄膜试样在着色状态的 XRD 谱

(a) 着色态 (b) 退色态

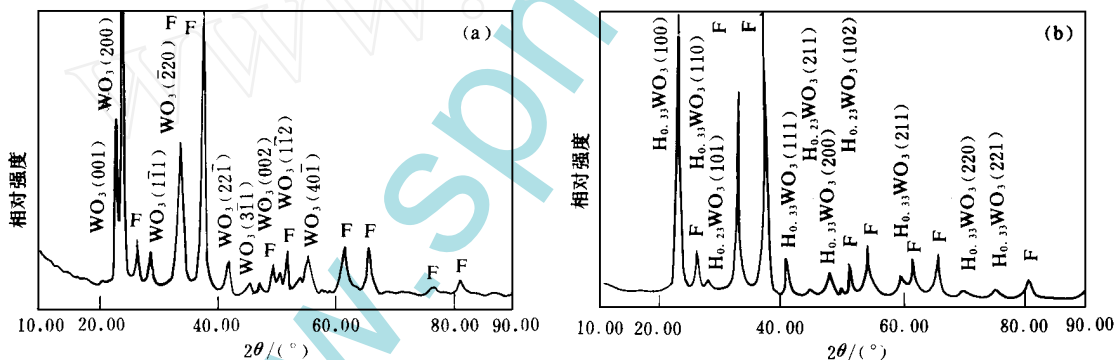


图 4 加热处理后的WO_x 试样着色状态的 XRD 谱

(a) 着色态 (b) 退色态

通过 XRD 图谱的晶面间距, 计算出相应的点阵参数。对退色态化学计量WO₃ 薄膜: $a=7.2944 \times 10^{-10}$ m, $b=7.4855 \times 10^{-10}$ m, $c=3.7958 \times 10^{-10}$ m, $\alpha=89.38^\circ$; $\beta=90.42^\circ$; $\gamma=90.8^\circ$; 对着色态非化学计量H_{0.33}WO₃ 薄膜, $a=b=5.33 \times 10^{-10}$ m, $c=3.7882 \times 10^{-10}$ m, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。实际上, WO_x 膜层着退色状态的物相组份应为混合相, 在退色处理后的WO₃ 膜层中会有微量H_xWO_x ($0 < x < 0.1$) 相, 但并未引起WO₃ 膜层的物相衍射峰变动; 在着色处理后的H_{0.33}WO₃ 膜层中亦有H_{0.23}WO₃ 物相存在, 这从相应的 XRD 谱图中可以看出。本实验着色处理后的H_xWO₃ 物相中, 主要为H_{0.33}WO₃ 相, 经过着色膜层的RBS 分析及三电极伏安曲线测试, 得出膜层的相对密度和着色退色反应时的进出电荷量 Q , 结合文献[10]的方法,

计算得出 H_xWO_3 中的 $x=0.323$ 。

由于晶态 $c\text{-WO}_x$ 薄膜具有这种物相组份及点参的可逆变化, 因此用 STM 技术对其表面微形貌进行分析。图 5 所示是着色态 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ 膜层的表面微形貌像 ($V_{\text{bia}}=0.275 \text{ V}$, $I_{\text{ref}}=-1.20 \text{ nA}$)。图 6 所示是退色态 WO_3 膜层表面微形貌像 ($V_{\text{bia}}=0.332 \text{ V}$, $I_{\text{ref}}=-1.17 \text{ nA}$)。从图 5 和图 6 可以看出, 着色态 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ 膜层是由许多十分细小的晶粒组成, 并呈柱状排列, 平均晶粒度为十几个纳米; 退色态 WO_3 膜层是由平均晶粒度为几十个纳米的晶粒组成, 亦呈柱状排列。STM 图像亦表明, 着色态 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ 膜层与退色态 WO_3 膜层比较, 其表面构造较疏松, 这种排列结构可能对电致变色反应中, 进入 $c\text{-WO}_x$ 膜层的 H^+ (或 Li^+) 离子在晶格间隙的注入或晶界间隙的停留效应有利^[1]。由于 WO_x 膜层着色态和退色态的导电性相差很大^[12,13], 因此 $c\text{-WO}_x$ 薄膜着色态和退色态的微形貌像的差异, 也可能是膜层电导率不同所致, 而这种特性直接与膜层的物相组份晶体结构和晶体场效应相关联。薄膜着色态的不同物相属不同的晶系, 这种变化使原子致密性有所改变, 将引起晶体中电子密度分布的变化, 这也将导致膜层表面微形貌 STM 图像的变化。



图 5 着色态 $c\text{-WO}_{2.9}$ 膜层的表面微形貌
扫描面积: $330 \text{ nm} \times 230 \text{ nm}$

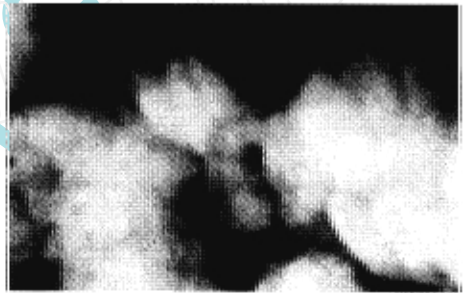


图 6 退色态 $c\text{-WO}_3$ 膜层的表面微形貌
扫描面积: $370 \text{ nm} \times 270 \text{ nm}$

3 结 论

通过以上实验分析得出如下结论:

1. 实验中得到的 WO_x 膜层试样均具有电致变色效应。
2. 非晶态 $a\text{-WO}_x$ 膜层的着色态和退色态仍为非晶结构。
3. 晶态 $c\text{-WO}_x$ 膜层退色态为化学计量三斜晶系的 WO_3 , 着色态主要为非化学计量四方晶系的 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$, 这种物相组份的变化随 $c\text{-WO}_x$ 膜层着色态的变化而变化。
4. 着色态 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ 膜层是由平均晶粒度为十几个纳米的小晶粒组成, 呈柱状排列; 退色态 WO_3 膜层是由平均晶粒度为几十个纳米的小晶粒组成, 亦呈柱状排列。退色态 WO_3 膜层表面形貌比着色态 $\text{H}_{0.33}\text{WO}_3$ 膜层表面形貌更致密。

参 考 文 献

- 1 Lampert C M, Omstead T R, Yu P C. Sol. Energy Mater., 1986, 14: 161 -174
- 2 Donnadieu A, Davazoglou D, Abdellaout A. Thin Solid Films, 1988, 164: 333 -338
- 3 Deb S K. Phil. Mag., 1973, 27: 801 -822

- 4 Crandall R S, Faughnan B W. Appl. Phys. Lett.,1976,28:95 -97
- 5 Granqvist C G Sol Energy Mater. Solar Cells,1994,32:369 -382
- 6 Green M, Karamkang. Displays,1988,10:166 -173
- 7 Agnihotry S A, Rashmi, Ramchandran R, Chandra S Sol Energy Mater. Solar Cells,1995,36:289 -294
- 8 殷志强, 安妮, 克劳斯. 电子学报,1994,22 (8):76 -81
- 9 Estrada W, Andersson A M, Ganqvist C G J. Appl. Phys.,1988,64:3678 -3683
- 10 Nagai Junichi. Sol Energy Mater. Solar Cells,1993,31:291 -299
- 11 Zhang Q, Wessel S A, Heinrich B, Colbow K. Sol Energy Mater.,1990,20:289 -296
- 12 Svensson J S E M, Granqvist C G Thin Solid Films,1985,126:31 -36
- 13 Randin J P, Viennet R. J. Electrochem. Soc.,1982,129:2349 -2354

**STUDY ON THE PHASE, COMPOSITION
AND SURFACE MORPHOLOGY CHANGES
OF WO_x FILM IN ELECTROCHROMIC STATES**

Wang Xiaoguang Jiang Yueshan Yang Naiheng

(Vacuum Engineering Department, Northeastern University, Shenyang 110006)

Yuan Lei Pang Shijin

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract: WO_x electrochromic (EC) films obtained by DC magnetron sputtering technique were investigated by XRD and STM measurements. The reversible phases changes of c-WO_x film between the bleached and colored states are revealed. The study results indicate that the amorphous as-deposited WO_x film (a-WO_x) is of amorphous microstructure both in the bleached and colored states. However, the crystal WO_x (c-WO_x) is stoichiometric triclinic lattice WO₃ in bleached state, and would change into nonstoichiometry tetragonal lattice H_{0.33}WO₃ in colored state. The surface morphology of colored c-H_{0.33}WO₃ film is very different from that of the bleached WO₃ film.

Key words: electrochromism (EC), phases and composition, surface morphology