

使薄膜导电率增加,其增加量与 H^+ 注入多少有关。在无定形薄膜中,当 $y \geq 0.32$ 时,钨青铜表现为一种金属性,其最小金属电导为 $5.1 \times 10^{-5} S$,当 $y < 0.32$ 时,表现为半导体性,这是由于离子注入引起内在晶格混乱的缘故。

3 实 验

实验采用KD-500箱式真空镀膜机热蒸发制备 WO_3 薄膜。光谱纯 WO_3 粉末压制成块状作为蒸发膜料,在不同的氧压和基板温度下制备 WO_3 薄膜。蒸发舟采用厚度为0.15 mm的钼片制成。基片为镀有ITO透明导电膜的K9玻璃(面电阻大约为 $30 \Omega/\square$),基片温度为 $25 \sim 200^\circ C$,背景真空度保持在 $(2 \sim 5) \times 10^{-3} Pa$,膜厚为400~500 nm,采用电子枪蒸镀Li对 WO_3 薄膜进行锂化。采用PE-Lambda2S分光光度计测量薄膜的光谱响应。ZC43型超高阻计测量 WO_3 薄膜的电阻率,X射线衍射分析(XRD)和X射线光电子谱(XPS)分析薄膜结构和化学组分。采用循环伏安法在 $1M LiClO_4 + PC$ 溶液中测试变色薄膜的电化学性能。

4 实验结果及讨论

4.1 WO_3 薄膜的物理特性

WO_3 薄膜的特性受蒸发条件的影响很大。为了得到具有更好化学计量比的 WO_3 薄膜,作者在不同的基板温度和不同的氧压下制备了 WO_3 薄膜样品。

不同的基板温度和氧压下制备的 WO_3 薄膜的光谱测量表明随着基板温度的降低和氧压的增大, WO_3 薄膜的折射率降低,如图1所示。这是由于蒸发过程中当基板温度达到一定程度时引起的失氧造成的。热处理增加了 WO_3 薄膜的牢固度,当热处理温度达到 $300^\circ C$ 时, WO_3 薄膜开始晶化。增加厚度可得到高的光密度,这是由于有足够的钨原子接受大量的电子和锂离子。基板温度和热处理温度影响 WO_3 薄膜的晶化,无定形 WO_3 薄膜具有较好的变色深度和变色速度,但牢固度较差,结晶的 WO_3 薄膜变色效应变差,牢固度得到提高。

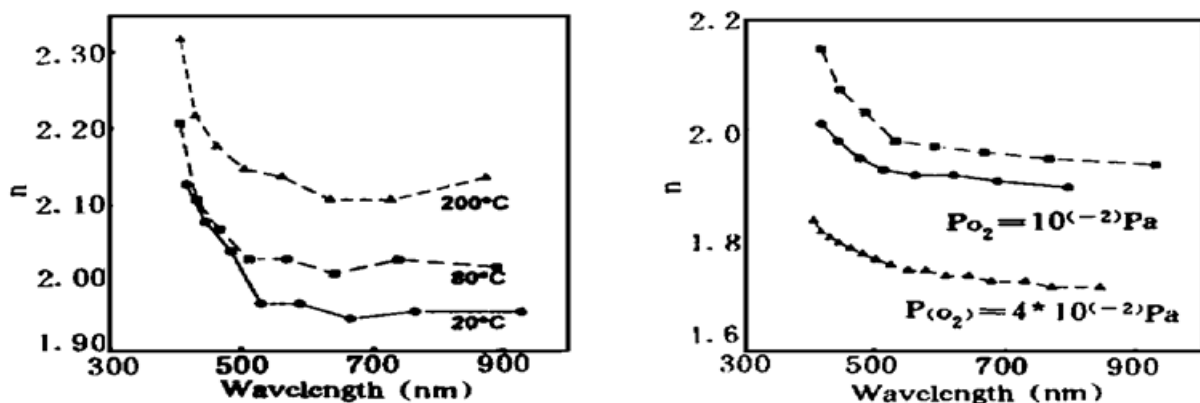


Fig. 1 The performance of the index of WO_3 film with different substrate temperature and oxygen pressure

WO_3 薄膜的电阻率分析如图2所示。当薄膜处于非晶态时,其电阻率在 $10^5 \Omega \cdot cm$ 量级左右。随着氧压的增大和基板温度的降低,薄膜的表面电阻率降低。

4.2 WO_3 薄膜的结构和组分分析

WO_3 薄膜的X射线衍射分析如图3所示。当基板温度小于 $200^\circ C$ 时, WO_3 薄膜表现出极弱的衍射峰,表明薄膜处于非晶态。随着基板温度的升高, $2\theta = 51.88^\circ$ 处的衍射峰强度增大,表明薄膜逐渐表现出结晶现象。 WO_3 薄膜的X射线光电子谱如图4所示,对其中的W 4f峰

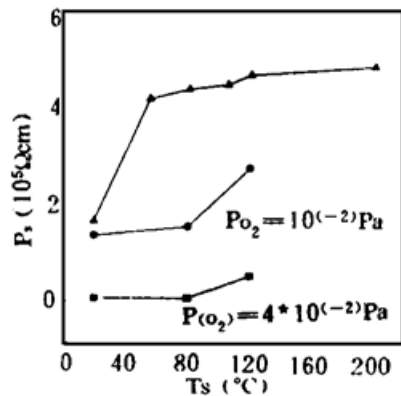


Fig. 2 The relationship of resistivity and substrate temperature of WO₃ film with different oxygen pressure

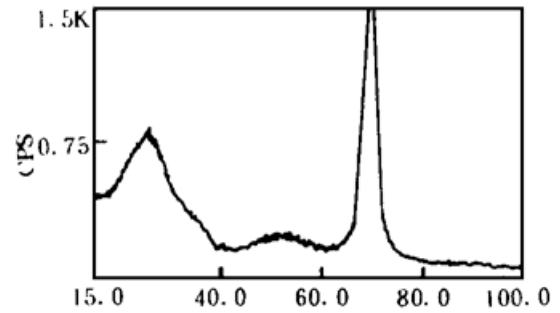


Fig. 3 XRD profiling of WO₃ film

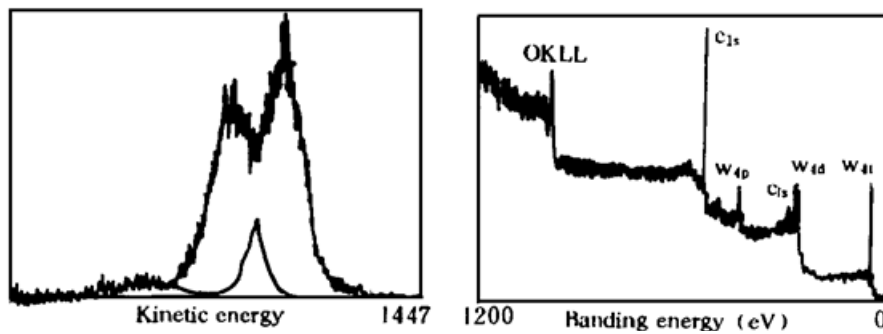


Fig. 4 XPS profiling of WO₃ film

进行高分辨率扫描后显示出双峰结构 $W 4f_{7/2}$ 、 $W 4f_{5/2}$ 。用结合能为 284.6 eV 的 C1s 峰定标, 得 $W 4f_{7/2}$ 的结合能为 $E = 35.5$ eV, 查 X 射线光电子谱手册可知薄膜中的钨+ 6价, 由此确定薄膜为 WO₃。不同氧压下制备的 WO₃ 薄膜的 X 射线光电子谱分析表明氧压对 WO₃ 薄膜的价态基本没有影响, 但随着基片温度的升高, 由于氧悬空键的产生, 氧压会对化学计量比产生影响。

4.3 WO₃薄膜的电化学特性

WO₃薄膜在 1M LiClO₄+ PC 溶液中的循环伏安特性如图5所示。由图5可知, WO₃薄膜没有相变发生, 正负两个电流峰值表明 Li⁺ 的抽取和注入速率最快, 且峰值电压和电流响应随循环周期的增大而增大, 电流值的增大反映了注入 WO₃薄膜的 Li⁺ 离子量的增大, 初始时 WO₃膜由于吸水, 通过氢键与钨原子结合的 H₃O⁺ 离子逐渐被 Li⁺ 代替, 从而导致注入离子量的逐渐增大。两种不同电压扫描速率下的循环伏安曲线可以看出, 电压扫描速率快时, 电流响应也较大, 这是由于电致变色为一扩散过程, 扫描速率小时, 电致变色容易达到稳定, 同时电流响应滞后小, 峰值电流时的电压小, 但注入电荷量较大。

4.4 WO₃薄膜的变色特性

WO₃薄膜镀制在镀有 ITO 膜的基片上, 以 ITO 膜和惰性金属片为两电极, 采用 1M LiClO₄+ PC 液体电解质, 施加电压使 WO₃薄膜变为深蓝色。图6为 G/ITO/WO₃的变色光谱特性。基片无烘烤条件下制备的薄膜更容易变色, 变色速度也较快, 这是由于基片温度低

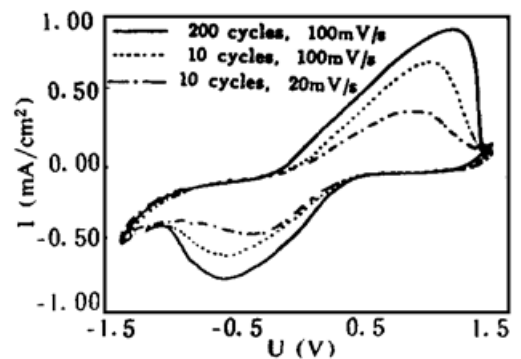


Fig. 5 The electrochemical performance of WO₃ film

时制备的 WO_3 薄膜结构较疏松, 阳离子较容易扩散到薄膜中去。热处理温度过高将导致 WO_3 薄膜的变色性能降低, 寿命缩短。

WO_3 薄膜经热蒸发蒸镀 Li 后不变色, 而经电子枪蒸镀 Li 后变为深兰色, 如图6所示。这表明发生了 Li^+ 注入。样品 G/ITO/ WO_3 /Li/ MgF_2 的二次离子质谱(SIMS) 分析如图7所示。在 WO_3 和 MgF_2 膜层之间无明显的 Li 层, 大量的 Li^+ 注入到 WO_3 薄膜中^[4]。将样品置于 PC 溶液中, 加电压后呈现着色和褪色效应, 表明经这种方法注入到 WO_3 薄膜中的 Li^+ 是可以迁移的。这种新的锂化方法对进一步研制全固态电致变色薄膜器件提供了关键技术。

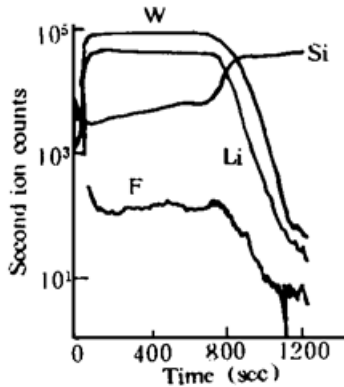


Fig. 6 The electrochromic performance of WO_3 film

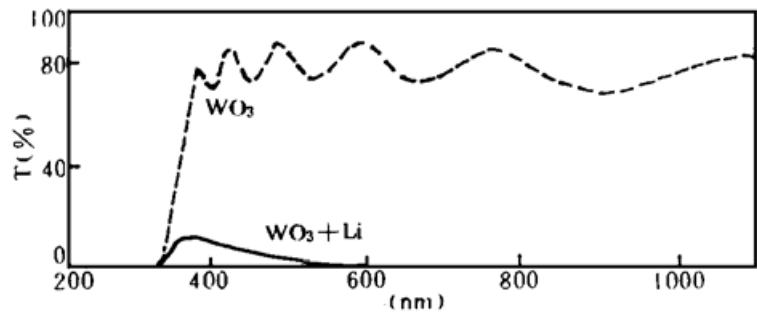


Fig. 7 SIMS depthprofiling of multilayers of G/ WO_3 /Li/ MgF_2

结 论 本文主要介绍了 WO_3 电致变色薄膜的制备工艺, 对 WO_3 薄膜的电阻率, 结构, 化学组分, 电化学特性和变色性能的研究表明随着温度降低和氧压增大 WO_3 薄膜的折射率和电阻率减小, WO_3 薄膜为非晶态, 其化学计量比与温度和氧压有关, 提出了电子枪蒸镀 Li 的一种新的 WO_3 薄膜锂化方法, 二次离子质谱分析和循环伏安法测试表明经这种方法注入到 WO_3 薄膜中的 Li^+ 是可以迁移的这对于进一步研制全固态电致变色薄膜器件是十分关键的。

参 考 文 献

- [1] Stephen E. Selkowitz, Carl M. Lampert, Application of large-area chromogenics to architectural glazings. *Proc. SPIE*, 1986, **IS4**·22~ 45
- [2] Tadatashi Kamimori, Junichi Nagai, Mamoru Mizuhashi, Electrochromic devices for transmissive and reflective light control. *Proc. SPIE*, 1986, **653**·2~ 9
- [3] A. M. Andersson, Claes G. Granqvist, J. R. Stevens, Electrochromic Li_xWO_3 /polymer laminate/ $\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_5$ devices: toward an all-solid-state smart window. *Appl. Opt.*, 1989, **28**(15)·3295~ 3302
- [4] Chen Jie, Zhu Zhencai, Wang Ruli *et al.*, All-solid-state electrochromic device: $\text{WO}_3/\text{LiAlF}_4 \cdot \text{Li}/\text{VO}_2$. *Proc. SPIE*, 1995, **2531**: 134~ 139

Study of the Electrochromic Properties of WO_3 Thin Films

Chen Jie Zhu Zhencai Wang Ruli Yan Yixun

(Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

(Received 31 October 1995)

Abstract The Electrochromism and preparation of WO_3 thin film were introduced. The resistivity, structure, chemical composition, electrochemical characterization and electrochromic properties were investigated. A new method of the lithiation of WO_3 thin film was proposed which was crucial for the preparation of all-solid-state electrochromic devices.

Key words WO_3 thin film, electrochromism, lithiation.