第 26 卷 第 6 期
2006 年 6 月

光 学 学 报
ACTA OPTICA SINICA

Vol. 26, No. 6
June, 2006

文章编号：0253-2239(2006)06-0938-5

中频孪生磁控溅射 WO_3 薄膜及变色性能研究

王丽阁 胡远荣 李国卿* 谢 为

（大连理工大学三束材料改性国家重点实验室，大连 116024）

摘要： 采用先进的中频孪生非平衡磁控溅射技术，以金属钨为靶材，制备非晶态 WO_3 电致变色薄膜。用 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、紫外分光光度计等测试手段分析薄膜的结构、表面形貌、成分以及透射光谱特性。研究了氧气流量比及热处理温度对 WO_3 薄膜变色性能的影响。结果表明，中频孪生非平衡磁控溅射技术是制备 WO_3 变色薄膜的一种有效方法；室温条件下沉积获得的原始态薄膜为非晶态 WO_3；提高氧气流量比和适当热处理温度能有效改善薄膜的电致变色性能。实验中在较高氧气流量比，200 ℃热处理条件下制备的薄膜在 380～780 nm的可见光范围内着色态和褪色态平均透光率差值高达 50%以上，表现出较好的电致变色性能。

关键词： 薄膜光学；电致变色；WO_3 薄膜；磁控溅射；非晶；中频

中图分类号：TB34　　文献标识码：A

Electrochromism of WO_3 Films Deposited by Mid-Frequency Dual-Target Magnetron Sputtering Method

Wang Lige　Hu Yuanrong　Li Guoqing　Xie Wei

(*State Key Laboratory of Material Modification by Laser, Electron and Ion Beams, Dalian University of Technology, Dalian* 116024)

Abstract: Amorphous WO_3 electrochromic films are deposited by advanced mid-frequency dual-target magnetron sputtering method using pure tungsten as targets. X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and ultra violet spectrophotometer are used to analyze the structure, morphology, composition and transmittance property of the films respectively. The effects of oxygen flow and heat treatment temperature on the electrochromism of the films are studied. The results show this method is available to deposit electrochromic films. The as-deposited films deposited at room temperature are amorphous. It can improve the electrochromic performance of films to raise oxygen content and keep appropriate heat treatment temperature. In the experiment, films deposited at high oxygen content show favorable electrochromic property after annealing at 200 ℃, and the variation of average transmittance difference between the bleached and colored state reaches 50% in the wavelength range 380～780 nm.

Key words: thin film optics; electrochromism; WO_3 film; magnetron sputtering; amorphous; mid-frequency

1 引　　言

电致变色是一种光学性能可变换性变色，一般指材料在外电场或电流作用下发生可逆的色彩变化，直观地表现为材料的颜色和透明度发生可逆变化的过程[1]。

从 1969 年 Deb 首次报道非晶 WO_3 薄膜的电致变色效应以来，随着对电致变色材料研究的不断深入，人们对电致变色材料的重视程度也越来越高。电致变色材料具有良好的记忆功能，可获得中间状态，能够控制光能，能量损耗低，符合未来智能材料的发展趋势，在大屏幕信息显示、“灵巧窗”、防眩目后视镜、电致变色显示器等方面都有非常广阔的应用前景，目前已有部分产品上市[2]。

对于 WO_3 薄膜，发现得最早，研究的也最为深入，它是典型的阴极电致变色材料，有较好的电致变色性能，且非晶态 WO_3 薄膜因具有着色效率高、可逆性好、响应时间短、寿命长、成本低、着色和褪色时的光学变化范围较宽等优点，被认为是最有发展前

王丽阁(1980～)，女，满族，吉林通化人，大连理工大学材料系博士研究生，主要从事电致变色材料的研究。
E-mail：wlge80@163.com

* 通信联系人。E-mail：liguoq@dlut.edu.cn

收稿日期：2005-06-02；收到修改稿日期：2005-12-02

景的电致变色材料之一。

WO_3 的电致变色机理存在多种假设和理论，其中已被广泛接受的理论是双注入理论，即离子与电子成对注入形成钨青铜化合物。电致变色反应方程为

$$WO_3 + xM^+ + xe^- \rightleftharpoons M_xWO_3, \quad (0 \leqslant x \leqslant 1) \qquad (1)$$

其中 M^+ 为 H^+、Li^+、Na^+ 等。M^+ 的注入使得部分 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。

WO_3 薄膜可以由多种沉积技术获得，如溅射[3]、化学汽相沉积（CVD）[4]、溶胶-凝胶（sol-gel）[5]等，其中磁控溅射具有沉积速率高、基体温升低、膜层均匀性好、膜基附着力强、工艺参量易于控制等优点。中频孪生非平衡磁控溅射技术，具有避免靶中毒、阴极消失以及靶面和阴极间打火等问题的优势，离子容易获得较高能量，溅射速度快，易形成质量均匀薄膜，是比较理想的工艺方法。

本文采用先进的中频孪生非平衡磁控溅射技术制备非晶 WO_3 薄膜，分析热处理温度以及氧气流量比对薄膜的结构和变色性能的影响。

2　实验及性能测试

2.1　设备及工作原理

中频孪生非平衡磁控溅射系统如图 1。真空室为圆柱形，两靶中心距离 8.5 cm，靶与基片台距离 7 cm，基板旋转以获得均匀薄膜，转速 13 r/min。溅射靶材为金属钨（纯度 99.99%），工作气体为高纯 Ar 气（纯度 99.999%），高纯 O_2（纯度 99.999%）为反应气体，基体是单晶硅片和 ITO（氧化铟锡）玻璃。

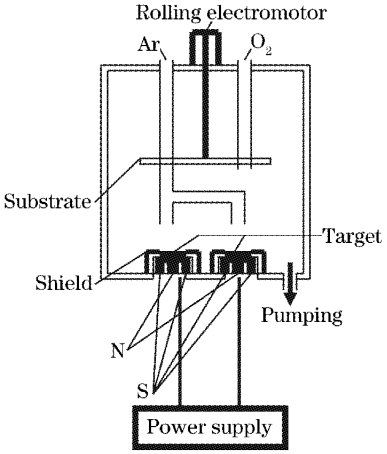

图 1　沉积设备示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the deposition device

Ar 气进气管口位于磁控溅射靶周围，由小孔均匀地向靶阴极附近输送气体，而 O_2 气进口靠近基板。惰性气体 Ar 一方面保护靶表面不被氧化，另一方面在高压电场作用下 Ar 辉光放电产生电离。电离产生的 Ar^+ 经电场加速后高速轰击靶面，溅射出的钨粒子在基板附近与 O_2 反应，生成氧化钨沉积到基体上形成薄膜。沉积薄膜的过程中发现，当氧气流量比份低于一定值时，薄膜呈暗灰色，变色性能较差。而随着氧气流量比份的增大，薄膜透光性逐渐增强。因此，沉积时尽可能提高氧气的流量比份，以获得透明态 WO_3 薄膜。

2.2　薄膜制备

实验前，将基片分别放入丙酮和酒精中超声波清洗10 min，去除表面污染物。真空室本底真空低于 5×10^{-3} Pa，沉积时真空度为 0.8 Pa，采用 D07-78/ZM型质量流量计送气，O_2 与 Ar 气体总质量流量为 100 cm^3/s，其中氧气百分比分别为 60%、80%、90%、大于 95%（适量 Ar 气的存在保证辉光放电正常进行）；靶工作电流 1.2 A，工作电压 850 V。以 ITO 玻璃为基体时，沉积时间为 90 min；以硅为基体时，沉积时间为 240 min，将沉积的薄膜分别在 100 ℃、200 ℃、300 ℃、400 ℃、500 ℃温度下退火处理 1 h。

2.3　性能测试

薄膜的变色反应是在自制两电极电化学槽中进行的，如图 2。以镀有 WO_3 薄膜的 ITO 玻璃为一个电极，取另一个 ITO 薄膜作对电极，使用 1 mol/L 的 $LiClO_4$-PC（丙烯碳酸酯）作为电解质，两电极之间加 3 V 电压，通过改变电压极性来控制薄膜的着色和褪色。采用津岛 XRD-6000X 射线衍射仪分析

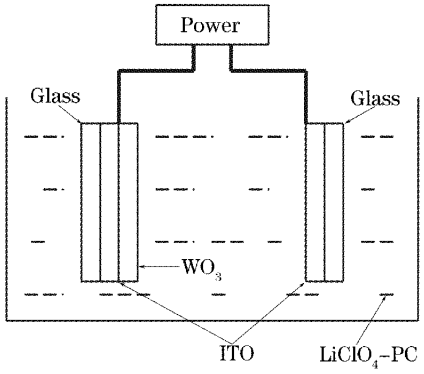

图 2　WO_3 薄膜变色装置示意图

Fig. 2　Schematic diagram of the coloring device for WO_3 films

薄膜相结构，CuK_α(波长 0.15406 nm)；用 X 射线光电子能谱(XPS)分析仪测定薄膜成分及钨的化合价态；利用 V-550 型紫外分光光度计测试薄膜的透射光谱特性。

3 结果与讨论

3.1 薄膜成分及结构分析

沉积获得的薄膜厚度约 600 nm。薄膜 X 射线衍射图谱如图 3。原始态薄膜和 300 ℃热处理后的薄膜除基体硅(400)衍射峰外，只在 20°～30°之间存在一个明显的非晶漫散射峰，表明原始态薄膜和热处理温度低于 300 ℃以下时薄膜均为非晶结构；试样经 400 ℃和 500 ℃热处理后，除基体峰外，还出现了 WO_3 的衍射峰，从低角度到高角度分别为(002)、(200)、(112)、(202)、(222)、(−140)、(142)，表明此时薄膜中有晶体形成，且随着热处理温度的升高，结晶程度增加。

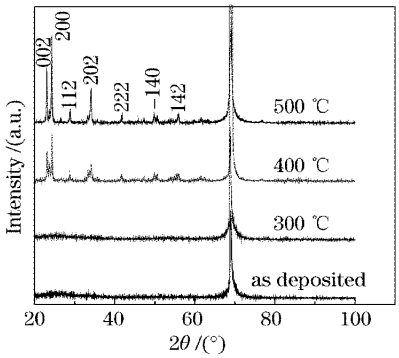

图 3 WO_3 薄膜热处理 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of WO_3 films annealed at different temperature

利用 X 射线光电子能谱分析薄膜成分及测定钨在薄膜中的化合价态，如图 4 所示。全谱(a)表明薄膜的主要成分为 W 的氧化物。其中的 C 是由于空气中的杂质引入的；图 4(b)中的峰值为 38.0 eV 和 36.0 eV，对应于 W^{6+} 的 $4f_{5/2}$ 和 $4f_{7/2}$ 峰，由此确定薄膜成分为 WO_3。

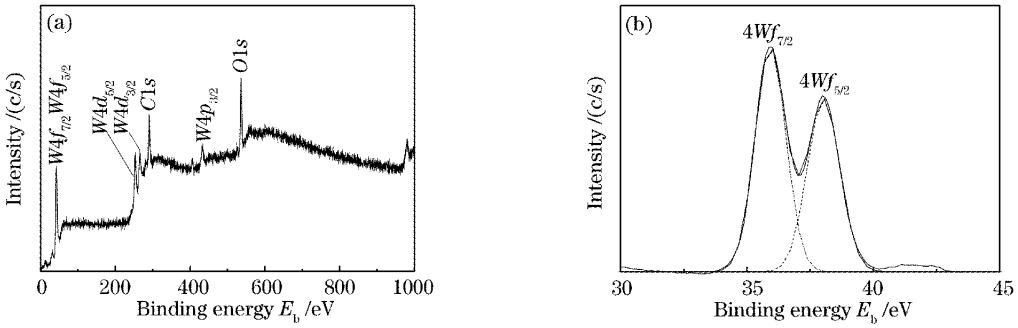

图 4 X 射线光电子能谱图。(a) XPS 全谱，(b) W 原子结合状态

Fig. 4 XPS spectrum. The whole XPS spectrum of the WO_3 (a) and W in the WO_3 films (b)

由以上分析可知，沉积获得的薄膜为非晶态 WO_3 薄膜。

3.2 氧流量比对薄膜电致变色性能的影响

WO_3 是具有类钙钛矿的结构 ABO_3，阳离子位 A 是空的，而 B 位被 W 占据，每个 W^{6+} 由 6 个 O 原子成八面体所包围，每个 O 原子为两个正八面体共用。资料表明[6]，薄膜的孔隙度与其颜色的变化和响应快慢密切相关。对于非晶态的薄膜，其八面体的排列是三维的无序网状结构，如图 5。形成多边形隧道，即金属小离子的快速传输通道。着色时，离子经过通道注入到 ABO_3 八面体中的 A 空位位置，在原有的能带上产生新的吸收能级，使电子能够吸收入射光而跃迁导致着色。因此，非晶薄膜或不良结晶薄膜比结晶的薄膜具有更高的着色效率。同时，电解质对薄膜的腐蚀作用及注入的 M^+ 的大小对薄膜的变色性能都有较大影响。注入的离子半径较大，进出薄膜时受到的阻碍较大，使薄膜变色困难。因此 Li^+ 是比较理想的注入离子选择。

原始态 WO_3 薄膜为淡黄色透明膜。变色过程

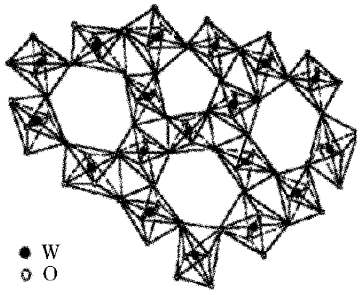

图 5 非晶 WO_3 网络结构示意图

Fig. 5 Hypothesized octaherdral structure for amorphous WO_3

中，着色时薄膜颜色逐渐变深，由浅蓝变为深蓝，褪色时重新恢复至透明状态。图 6 为氧气流量比接近纯氧(大于 95%)条件下制备的 WO_3 薄膜的透射光谱变化图。从图中可以看出，原始态薄膜在可见光范围内(380～780 nm)有较好的透光率。褪色态与原始态曲线几乎重合，表现出很好的可逆性。而着色后的薄膜对波长较小的可见光的透过率略高，波峰对应蓝光和紫光附近的波长位置。说明着色后的薄膜对蓝光附近的光吸收不高。因此薄膜的颜色显现为蓝色，而对红光到绿光的波段有较高的吸收，在 633 nm 处着色态与透射态透光率差值高达 63%，变色性能优异。由于红光附近的光是主要的热能光源，对这段光谱的吸收就能有效利用于调光窗的应用。

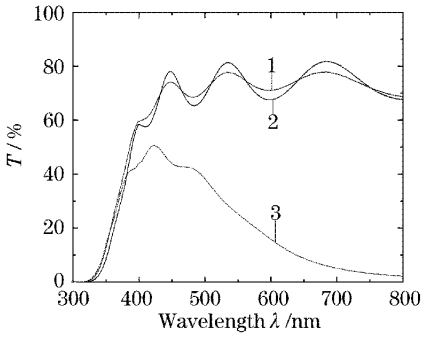

图 6　WO_3 薄膜透射光谱变化图。1：原始态，2：褪色态，3：着色态

Fig. 6　Transmittance for WO_3 films spectra as deposited 1, bleached 2, colored state 3

用 ΔT 表示薄膜在 380～780 nm 可见光谱范围内着色态和褪色态平均透光率差值。ΔT 与氧流量百分比关系如图 7 所示。可知随着氧流量比的增加，薄膜的变色性能不断提高。经过相同的循环周次后，氧流量低的薄膜褪色已经不完全，变色性能变差；而氧流量大于 95% 的薄膜，ΔT 可达 49%。尤其对于大于 500 nm 的绿光到红光范围，薄膜的透光率差值大于 60%，表现出较好的电致变色效果。

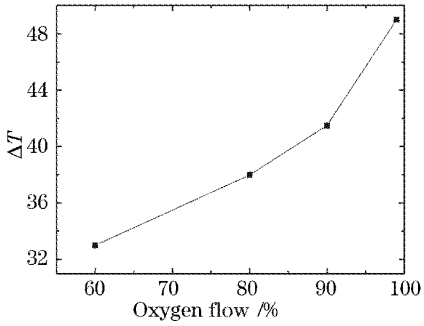

图 7　氧气流量百分比与 ΔT 关系曲线

Fig. 7　Transmittance difference between the bleached and colored state with oxygen concentration

当氧流量比较低时，真空室中氧分压较低，在沉积过程中溅射出的钨粒子与氧反应不完全，易造成薄膜缺氧而形成钨蓝，降低了薄膜的着色效率。而在较高氧气流量条件下，溅射出的钨粒子能够与氧气充分反应，使沉积的薄膜表现出较好的变色性能。

3.3　热处理对薄膜电致变色性能的影响

热处理可改变薄膜的结构，进而影响薄膜的变色性能。图 8 为氧气流量比大于 95%条件下制备的薄膜，再经不同热处理温度退火后，试样透射光谱曲线。

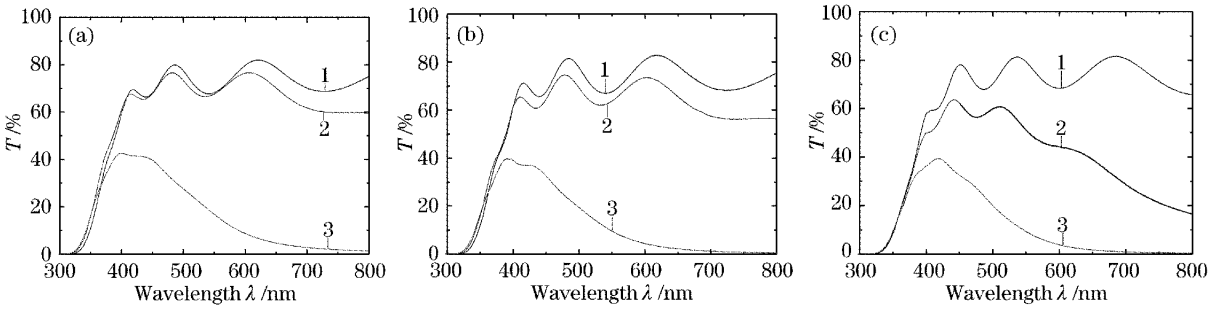

图 8　不同热处理条件 WO_3 薄膜透射光谱图。(a) 100 ℃，(b) 200 ℃，(c) 300 ℃. 1：原始态，2：褪色态，3：着色态

Fig. 8　Transmittance spectra for WO_3 films prepared at different annealing temperature (a) 100 ℃, (b) 200 ℃, (c) 300 ℃. in the as deposited 1, bleached 2, colored state 3

由图 8(a)、图 8(b)可知，100 ℃和 200 ℃的热处理都在一定程度上提高了薄膜的变色性能，使薄膜的着色能力增强，在 633 nm 处着色态与透射态透光率差值接近 70%. 但薄膜的褪色能力变差，当热处理温度超过 300 ℃[如图 8(c)]时，薄膜的变色能力迅速下降，薄膜热处理温度与 ΔT 关系曲线如图 9。即适当温度的热处理可以提高薄膜的变色性能。认为是由于薄膜的微观结构发生变化的结果。非晶态 WO_3 薄膜疏松多孔，是良好的离子导体，有利于离子的注入和抽取，而热处理会改变薄膜结构，

如前图 3 所示的热处理温度对薄膜结晶程度的影响规律。当热处理温度较低时，薄膜仍保持非晶态，薄膜中少量孔隙和通道塌陷，使薄膜结构趋于致密规整。这种改变对离子注入和抽取影响不大，但能提高薄膜的强度和对电解质的抗蚀能力。经过若干周次的循环后，薄膜仍能表现出较好的变色性能；当热处理的温度接近结晶温度时，薄膜中的孔隙和通道塌陷剧烈，结构致密，有向晶体转变的趋势，离子通道的减少使离子的注入和抽取困难，从而降低薄膜的变色性能，且结晶化程度越高，致色效率就越低。

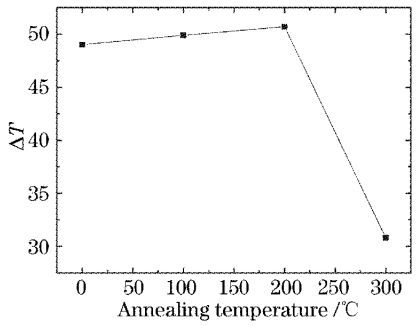

图 9 WO_3 薄膜热处理温度与 ΔT 关系曲线

Fig. 9 Transmittance difference between the bleached and colored state with annealing temperature

4 结 论

采用先进的中频孪生非平衡磁控溅射技术，以纯金属钨为溅射靶源，室温条件下制备得到非晶态 WO_3 薄膜。结果表明该技术是制备 WO_3 变色薄膜的一种有效方法；提高氧气流量比和适当热处理温度都能有效改善薄膜的变色性能。本实验中进气方式有利于提高氧气流量，制备的非晶 WO_3 薄膜经过 200 ℃热处理 1 h 后，在可见光范围内着色态和褪色态平均透光率差值高达 50%以上，具有较好的电致变色性能。

参 考 文 献

1 Chen Jie, Zhu Zhencai, Wang Ruli *et al.*. Study of the electrochromic properties of WO_3 thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(10): 1475～1478 (in Chinese)
陈 杰，朱振才，王汝笠 等. WO_3 薄膜的电致变色特性研究[J]. 光学学报, 1996, **16**(10): 1475～1478

2 C. G. Granqvist, E. Avendano, A. Azens. Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **442**(1～2): 201～211

3 E. Washizu, A. Yamamoto, Y. Abe *et al.*. Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO_3 films [J]. *Solid State Ionics*, 2003, **165**(1～4): 175～180

4 Z. Dimitrova, D. Gogova. On the structure, stress and optical properties of CVD tungsten oxide films[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**(2): 333～340

5 Ye Hui, Li Xiaoyan. Preparation of amorphous tungsten trioxide thin film and electrochromic device by the method of sol-gel process[J]. *Acta Optica Sinica*, 1999, **19**(4): 532～539 (in Chinese)
叶 辉，李晓艳. 溶胶-凝胶法制备电致变色薄膜及器件的研究[J]. 光学学报, 1999, **19**(4): 532～539

6 Lin Jian, Lin Yongzhong. Mix-oxide doped electrochromics[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2001, **30**(3): 364～368 (in Chinese)
林 坚，林永钟. 混合氧化物掺杂电致变色[J]. 光子学报, 2001, **30**(3): 364～368