

文章编号: 0253-2239(2007)03-0559-4

# 磁控溅射法制备钛掺杂 $\text{WO}_3$ 薄膜结构和性能的研究

胡远荣 王丽阁 李国卿 刘振东

(大连理工大学三束材料改性国家重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 采用中频孪生非平衡磁控溅射技术制备钛掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜。运用 X 射线衍射(XRD), 拉曼光谱、紫外分光光度计、计时安培分析仪和原子力显微镜(AFM)等测试手段分析了钛掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜的结构和光学性能。实验结果表明, 掺杂后的薄膜在相同的热处理条件下晶化程度降低, 晶粒细化, 离子抽出和注入的通道大大增多, 钛掺杂原子数分数 0.051 的着色响应速度提高, 循环寿命提高了 4 倍以上, 但着色后透射率下降。

**关键词:** 薄膜光学; 钛掺杂氧化钨薄膜; 电致变色; 磁控溅射

中图分类号: TB43 文献标识码: A

## Structure and Properties of Ti-Doped $\text{WO}_3$ Films Prepared by Magnetron Sputtering Method

Hu Yuanrong Wang Lige Li Guoqing Liu Zhendong

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

**Abstract:** Ti-doped  $\text{WO}_3$  films were prepared by mid-frequency dual-target magnetron sputtering method. The Ti-doped  $\text{WO}_3$  films were characterized with X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, ultraviolet spectrophotometer, chronoamperometry and atomic force microscopy (AFM). The results indicate that after doping Ti, its crystallinity decreases at the same annealing temperature, and its surface roughness decreases dramatically with the increase of holes for ion injection and extraction. Accordingly, the response speed of the  $\text{WO}_3$  film doped with fraction of atom number 0.051 of Ti is greatly improved compared with the undoped film, and its cycle life is increased more than four times, but the spectral transmittance decreases after doping.

**Key words:** thin film optics; Ti-doped  $\text{WO}_3$  film; electrochromics; magnetron sputtering

### 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<sup>[1]</sup>。

自从 1969 年 Deb 发现  $\text{WO}_3$  具有电致变色效应以来<sup>[2]</sup>, 科学工作者对电致变色薄膜及其运用进行了广泛的研究。可用作制备各种电致变色装置和灵巧调光窗, 有着广阔的应用前景。

目前对氧化钨的研究主要集中在溶胶-凝胶<sup>[3]</sup>、真空蒸镀<sup>[4]</sup>和脉冲电镀<sup>[5]</sup>等。溶胶-凝胶途径制备无机氧化物薄膜的工艺因为具有设备简单、成本低、

适合制备大面积薄膜<sup>[6]</sup>的特点, 因此, 不少研究者通过溶胶-凝胶方法制备出  $\text{TiO}_2$  掺杂的  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜, 掺杂一定量的  $\text{TiO}_2$  可有效地稳定氧化钨溶胶, 提高薄膜的循环使用寿命, 同时也使薄膜的变色性能降低<sup>[7]</sup>。文献中<sup>[8, 9]</sup>也指出  $\text{TiO}_2$  对  $\text{WO}_3$  薄膜掺杂可以改善稳定性, 加快响应时间, 延长寿命, 有效改善滞色效应。王忠春<sup>[10]</sup>认为  $\text{TiO}_2$  的掺杂有利于  $\text{WO}_3$  薄膜吸收一定的水分, 具有更好的电致变色性能,  $\text{Li}^+$  进入  $\text{WO}_3$ - $\text{TiO}_2$  薄膜的电化学性能也有所研究<sup>[11]</sup>; 但溶胶-凝胶法制备的  $\text{WO}_3$  薄膜存在着使用寿命低<sup>[12]</sup>、膜附着力差、溶胶不稳定、着色不均匀等问题, 而磁控溅射具有沉积速

作者简介: 胡远荣(1982-), 男, 湖南衡阳人, 研究生, 主要从事电致变色材料的研究。E-mail: yangronghu@126.com

导师简介: 李国卿(1944-), 男, 山东莱州人, 教授, 主要从事薄膜材料方面的研究。E-mail: liguoq@dlut.edu.cn

收稿日期: 2006-06-26; 收到修改稿日期: 2006-09-01

率高、膜层均匀性强、膜基附着力好、工艺参量易于控制等优点<sup>[13]</sup>。本文通过中频孪生非平衡磁控溅射技术制备钛掺杂  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜,并研究 Ti 掺杂对  $\text{WO}_3$  薄膜的结构和电致变色性能的影响。

## 2 实验方法

### 2.1 薄膜制备

采用中频孪生非平衡磁控溅射系统。实验前,将基片分别放入丙酮和酒精中超声波清洗 10 min,以去除表面污染物。真空室的背底真空低于  $5 \times 10^{-3}$  Pa,沉积时真空度为 0.8 Pa,氧气与氩气总流量为  $100 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,二者的流量比为 95:5,靶工作电流 1.2 A,工作电压 850 V。靶材为金属钨(摩尔分数 99.99%)和金属钛(摩尔分数 99.99%)的组合靶。按照钛与靶的溅射面积之比由小到大制备三组样品,依次编号为 1#,2#,3#(未掺杂的记为 0#),基体是单晶硅片和氧化铟锡(ITO)导电玻璃,并将其分别在  $150^\circ\text{C}$ , $250^\circ\text{C}$ , $350^\circ\text{C}$  下热处理 1 h。

### 2.2 性能测试

薄膜的变色反应是在自制的两电极电化学槽中进行的。以镀有  $\text{WO}_3$  薄膜的氧化铟锡作为一个电极,氧化铟锡玻璃作对电极,1 mol/L 的  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  作为电解质,两电极之间加 3 V 电压,通过改变电压的极性来控制薄膜的着色和褪色。用 X 射线荧光光谱(XPS)分析仪测定掺杂后薄膜中钛的原子数分数。采用岛津 XRD-6000X 射线衍射仪分析薄膜相结构,采用 Invia 型 He-Ne 气体激光器拉曼光谱分析仪测定薄膜的拉曼光谱,激光器功率少于 5 mW,激光波长为 632.8 nm。利用 V-550 型的紫外分光光度计测试薄膜的透射光谱特性;计时安培分析仪测定响应时间;采用 Digital II a 型原子力显微镜观察薄膜表面形貌。

## 3 结果和讨论

### 3.1 薄膜成分及结构分析

对样品 1#,2#,3# 进行 X 射线荧光光谱测定。根据  $\text{Ti}2p$  和  $\text{W}4f$  的灵敏度因子及  $\text{Ti}2p$  和  $\text{W}4f$  对应峰的积分面积,可计算出不同掺杂含量 1#,2#,3# 样品中 Ti 的精确原子数分数分别为 0.024,0.051,0.093。

采用 X 射线衍射仪分析薄膜的相结构。纯  $\text{WO}_3$  和掺杂薄膜在热处理温度低于  $300^\circ\text{C}$  以下时薄膜除基体硅(400)衍射峰外,没有其他晶体峰出

现,均为非晶结构。

$350^\circ\text{C}$  热处理之后,由图 1 中曲线 a 可知,纯  $\text{WO}_3$  薄膜已经出现新的衍射峰,表明纯膜中有晶体形成,经标定为  $\text{WO}_3$  的衍射峰,从低角度到高角度分别为(002)、(200)、(202)、(222)、(-140)。图 1 中曲线 b 掺杂 0.024 薄膜并没有出现晶体峰,呈非晶态。实验表明,掺杂后薄膜非晶体程度增强,晶化温度升高。

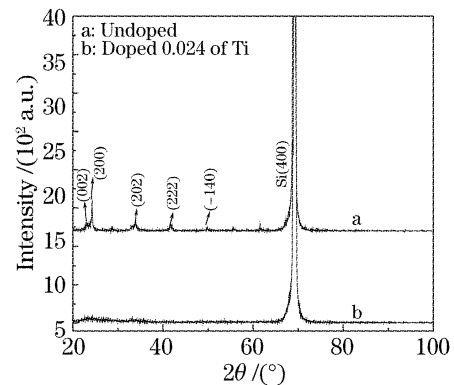


图 1 在  $350^\circ\text{C}$  热处理后的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of  $\text{WO}_3$  films annealed at  $350^\circ\text{C}$

### 3.2 拉曼光谱分析

图 2 中曲线 a、b、c 分别是  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Ti 掺杂 0.024 的  $\text{WO}_3$  薄膜的拉曼光谱。其中曲线 a、b、c 在  $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$  之间和  $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  之间的峰是基体峰(氧化铟锡玻璃)。纯  $\text{WO}_3$  薄膜曲线 a 在  $788.8 \text{ cm}^{-1}$ 、 $955 \text{ cm}^{-1}$  处有明显的峰, $788.8 \text{ cm}^{-1}$  对应的是  $\text{WO}_3$  的 W—O 伸缩振动频率, $955 \text{ cm}^{-1}$  对应于 W=O 的伸缩振动频率<sup>[14]</sup>。

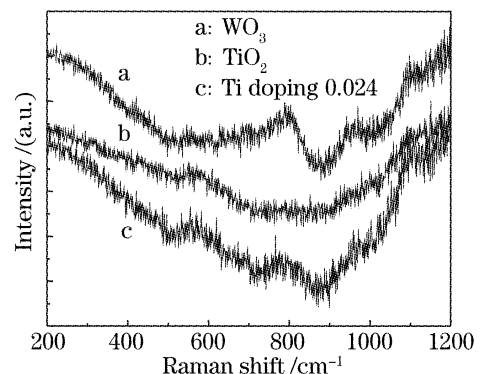


图 2 氧化钨,氧化钛,钛掺杂薄膜拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of  $\text{WO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , Ti doping 0.024

掺杂后曲线 c 在  $563.3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $771 \text{ cm}^{-1}$ ,  $955 \text{ cm}^{-1}$  处有峰, $563.3 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是由 Ti—O 的伸缩振动频率引起的,从曲线 b 中得到证实。 $771 \text{ cm}^{-1}$  对应的是 W—O 伸缩振动频率,与未掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜的  $788.8 \text{ cm}^{-1}$  相比,向低波数方向偏移了  $17.8 \text{ cm}^{-1}$ 。说明 W—O 的键长变得更长。

955 cm<sup>-1</sup>处的峰对应的是 W=O 伸缩振动频率,与曲线 a 中此峰相比明显变弱,说明 Ti 掺杂后薄膜中形成的 W=O 键减少。

图 3 中曲线 a 和 b 分别是纯 WO<sub>3</sub> 和掺杂 0.024 薄膜着色态的拉曼光谱。图 3 中曲线 a 中 955 cm<sup>-1</sup> 对应的 W=O 峰和原始态(图 2 中曲线 a)相比明显增强。在 600~900 cm<sup>-1</sup> 之间出现一个宽峰,中心位置在 788.8 cm<sup>-1</sup> 附近,这对应于 W-O-W 键,与原始态(图 2 中曲线 a)相比明显变弱。着色态时,955 cm<sup>-1</sup> 处峰的增强,788.8 cm<sup>-1</sup> 附近的峰的明显减弱,是因为 Li<sup>+</sup> 离子的注入使得网络结构的 W-O-W 键的被破坏,同时形成了大量终端键 W=O<sup>[15]</sup>。掺杂 0.024 的薄膜着色态(曲线 b)在 600~900 cm<sup>-1</sup> 之间几乎没有峰,说明掺杂薄膜着色态的 W-O-W 键被破坏的更多。

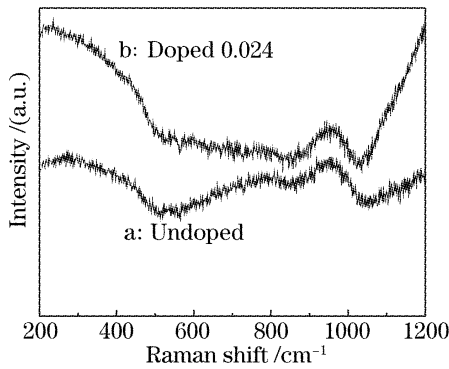


图 3 着色态的拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectra in the colored state

### 3.3 钛掺杂对 WO<sub>3</sub> 薄膜响应速度的影响

选取着色效率比较好的钛掺杂 0.024, 0.051 和纯 WO<sub>3</sub> 薄膜作响应速度比较。图 4 为在 -1.5~+1.9 V, 周期为 50 s 的方波电压驱动下经过循环 10 个周次之后的电流与时间的响应特性曲线。

由图 4 可知,退色的响应时间都比较快,但着色响应时间变化明显,曲线的峰值位于电流的最大值

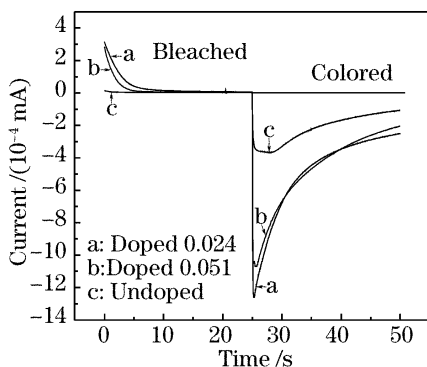


图 4 不同钛掺杂量薄膜的电流与时间曲线

Fig. 4 Curve of current and time when the film is doped with different concentrations

处,纯 WO<sub>3</sub> 薄膜的电流达到峰值的一半需要 10 s 左右,而掺杂 0.024, 0.051 薄膜只需 5 s,即响应速度大幅度提高,说明掺杂后薄膜结构更有利于离子的快速传导。

从拉曼光谱图 2 也可知,掺杂后 WO<sub>3</sub> 中的 W-O 键长更长,薄膜结构更加宽敞,与掺杂后薄膜响应速度大幅度提高一致。

掺杂后,薄膜响应速度的提高与它的结构和表面形貌的改变密不可分,图 5 为未掺杂 WO<sub>3</sub> 和钛掺杂 2.4% 薄膜的原子力显微镜扫描照片。图 5(a) 中可见纯 WO<sub>3</sub> 薄膜表面颗粒比较大,薄膜中的孔洞为 M<sup>+</sup> (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>) 注入和抽出的通道。图 5(b) 掺杂后颗粒粒径在纳米尺度范围,与纯 WO<sub>3</sub> 薄膜相比,具有更小的表面粗糙度和更难结晶,这从前面的 X 射线衍射实验也得以证实,这是由于异质材料晶界的相互干扰,使同质颗粒之间难于聚集而结晶长大,薄膜处于纳米晶或准晶态<sup>[16]</sup>。掺杂后,离子通道虽然变小,但是,表面颗粒细化,通道也大量的增加,所以响应速度提高。

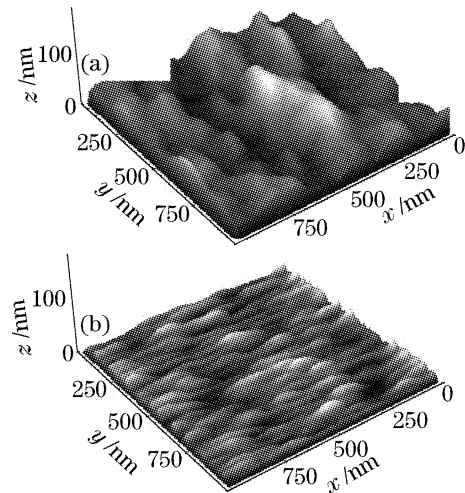


图 5 WO<sub>3</sub> 薄膜的原子力显微镜照片。(a)原始态, (b)掺杂 0.024  
Fig. 5 AFM image of WO<sub>3</sub> thin films. (a) Undoped, (b) doped 0.024

### 3.4 钛掺杂对 WO<sub>3</sub> 薄膜循环寿命和透射率的影响

图 6 分别是不同含量钛掺杂薄膜的循环寿命图和它们在着色状态下对应的透射光谱图。

实验发现,掺杂之后,薄膜的着色效率都有所降低[图 6(b)所示],在着色过程中,纯 WO<sub>3</sub> 薄膜虽然有比较好的着色效率。但是,着色不均匀,可逆性比较差,循环 1500 次左右,变色效率就明显下降。掺杂原子数分数为 0.051 时,仍然有比较好的着色效率,而且着色均匀,还不存在滞色现象,循环可达 6500 多次,增强为未掺杂的 4 倍以上。但当掺杂比

例进一步提高,着色效率降低,循环寿命减少。钛原子与钨原子的尺寸不同,一定量的钛掺杂后,造成点阵畸变,增加了位错运动的阻力,提高了寿命。随着

掺杂量的增多,同类原子易形成最近邻,发生同类原子偏聚,产生杂质堆积,从而影响了变色效果<sup>[17]</sup>。

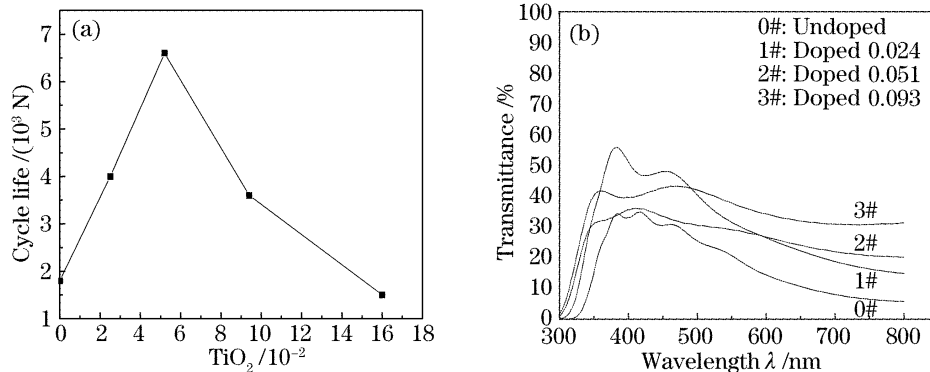


图 6 不同含量钛掺杂后的循环寿命(a),着色透射光谱(b)

Fig. 6 Curve of cycle life (a), spectral transmittance in colored state (b) when the film is doped with different concentrations of titanium

## 4 结 论

采用中频孪生非平衡磁控溅射技术制备了钛掺杂  $WO_3$  电致变色薄膜。钛掺杂后薄膜更易趋向于非晶态;掺杂后薄膜中的  $W=O$  键减少, $W-O$  向低波数方向偏移了  $17.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $WO_3$  的八面体结构中  $W-O$  键更长,同时,晶粒细化,离子通道大大增加,钛掺杂 0.051 后着色响应速度明显加快,着色均匀,还不存在滞色现象,循环寿命也大大提高了 4 倍以上,达到 6500 次以上,这些对  $WO_3$  薄膜在电致变色器件中的实际运用有很大的意义。

## 参 考 文 献

- 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.  $WO_3$  薄膜的电致变色特性研究[J]. *光学学报*, 1996, **16**(10): 1475~1478
- 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
- Zhang Xiuping, Chen Guoping. The display performance of  $MoO_3$  doping  $WO_3$  electrochromic thin films[J]. *Optoelectronic Technology*, 1997, **17**(1): 20~23 (in Chinese)  
张旭萍,陈国平. 氧化钼掺杂氧化钨电致变色薄膜的显示特性[J]. *光电子技术*, 1997, **17**(1): 20~23
- Norma R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, Kelly L. Wouters. Composite  $WO_3$ - $TiO_2$  films prepared by pulsed electrodeposition; morphological aspects and electrochromic behavior [J]. *J. Electroanalytical Chemistry*, 2004, **566**: 249~256
- Liu Mingzhi, Chen Jinshu, Yuan Jianwu. Study on preparation of  $WO_3$ - $TiO_2$  electrochromic films by sol-gel method [J]. *J.*

*Wuhan University of Technology*, 2000, **22**(3): 22~23 (in Chinese)

刘明志,程金树,袁坚武. 溶胶-凝胶法制备  $WO_3$ - $TiO_2$  电致变色薄膜的研究[J]. *武汉工业大学学报*, 2000, **22**(3): 22~23

- J. Gottsche, A. Hinsch, V. Wittwer. Electrochromic mixed  $WO_3$ - $TiO_2$  thin films produced by sputtering and the sol-gel technique: A comparison[J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1993, **31**(3): 415
- Zhongchun Wang, Xingfang Hu. Electrochromic properties of  $TiO_2$ -doped  $WO_3$  films spin-coated from Ti-stabilized peroxotungstic acid [J]. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**: 1951~1956
- Bouziane Yebka, Brigitte Pecquenard, Christian Julien *et al.*. Electrochemical  $Li^+$  insertion in  $WO_{3-x}TiO_2$  mixed oxides[J]. *Solid State Ionics*, 1997, **104**: 169~175
- Satoshi Hashimoto, Hideki Matsuoka. Lifetime of amorphous  $WO_3$ - $TiO_2$  thin films[J]. *Thin Films J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**(8): 2403~2408
- Duan Qian, Liu Dajun. Study on electrochromic of  $WO_3$  thin films under effect of annealing temperature[J]. *J. Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics*, 2000, **3**(23): 5~8 (in Chinese)  
段潜,刘大军.  $WO_3$  薄膜热处理效应下的电致变色特性研究[J]. *长春光学精密机械学院学报*, 2000, **3**(23): 5~8
- Y. A. Yang, J. N. Yao. Microstructural properties of an electrochromic  $WO_3$  thin film[J]. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**: 647~650
- P. Delichere, P. Falaras, M. Forment *et al.*. Electrochromism in anodic  $WO_3$  films 1: Preparation and physicochemical properties of films in the virgin and colored states[J]. *Thin Solid Films*, 1988, **161**: 35~46
- Zhang Naizhi. The study on the structure and properties of  $CeO_{<2>-TiO_{<2>}}$  films prepared by sputtering method[D]. M. S. paper, Wuhan University of Technology (in Chinese)  
张乃枝. 溅射法制备  $CeO_{<2>-TiO_{<2>}}$  薄膜的结构性能研究[D]. 硕士论文,武汉理工大学
- Huang Jiamu, Si Pingping, Lü Jia *et al.*. Study on structure and electrochromic performance of  $WO_x:Mo$  films[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**: 582 (in Chinese)  
黄佳木,施萍萍,吕佳等.  $WO_x:Mo$  薄膜的结构及电致变色性能研究[J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**: 582