

掺有 TiO₂ 及纳米 Ag 的 WO₃ 薄膜的电致变色研究

吕 刚 吴永刚 伍和云 夏子奂 刘仁臣

(同济大学精密光学工程技术研究所, 上海 200092)

摘要 采用真空蒸镀的方式制备了电致变色氧化钨薄膜,采用直流磁控溅射方法镀制了银层,采用电子束蒸发以插入层及共生的方式对氧化钨薄膜进行二氧化钛掺杂。使用 UV757CRT 紫外可见分光光度计测量了各样品随时间变化的透射率光谱。在 CHI604C 电化学工作站上进行了电化学测试,致色过程中进行了原位的光谱测量。使用原子力显微镜(AFM)和扫描电镜(SEM)观察了复合氧化钨薄膜的形貌。实验结果表明共生复合薄膜具有良好的环境稳定性,掺有银纳米层的复合薄膜与基底附着紧密,结构稳定,致色效率相对单层氧化钨薄膜平均提高了 52.85%,漂白态和着色态的透射率差值达到了 87.64%($\lambda=600\text{ nm}$,致色时间 20 s)。

关键词 薄膜;氧化钨薄膜;二氧化钛;电致变色;致色效率

中图分类号 O484 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201131.1231001

Preparation and Characterization of WO₃ Thin Films Doped with TiO₂ and Ag Nano Layer

Lü Gang Wu Yonggang Wu Heyun Xia Zihuan Liu Renchen

(Institute of Precision Optical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract Tungsten-oxide thin films have been prepared by doped silver and titania in the manner of layers or symbiosis, respectively. Morphology and static optical properties of the composite films have been investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and atomic force microscope (AFM), ultraviolet-visible spectrophotometer (UV757CRT) respectively. Chronoamperometry (CHI604C) is carried out and spectral measurements are performed *in situ* when films are tested. Results show that the films are good in adhesion to substrate. They have relatively compact structure and high coloration efficiency, improved by an average of 52.85% compared with the original tungsten-oxide thin films, and the variation of transmittance (bleached/colored) can reach 87.64% ($\lambda=600\text{ nm}$, colored time 20 s).

Key words thin films; tungsten-oxide thin film; titania; electrochromics; coloration efficiency

OCIS codes 310.1860; 160.2100; 160.6990; 240.0310

1 引 言

氧化钨薄膜自被发现具有电致变色性质以来,受到了广泛的研究。但是单质薄膜的致色性能目前仍然无法达到实用的要求,因此很多研究者对电致变色薄膜进行了诸多的掺杂研究,以期改善电致变色薄膜的致色性能^[1~5]。有报道提出二氧化钛薄膜在基于氧化钨薄膜的电致变色器件中作为离子导体层来使用^[6],因此将其掺入氧化钨薄膜中,不会对离

子的注入与抽取产生不利的影 响。而大多研究者采用溶胶-凝胶法制备二氧化钛掺杂的氧化钨薄膜^[7~9],但存在成膜质量较差、易开裂以及掺杂量有限等问题。Bayati 等^[10]的工作指出,二氧化钛与氧化钨具有很好的共溶性,但很少有采用物理方式直接将二氧化钛掺杂到氧化钨电致变色薄膜中的报道,因此本文采用物理方式进行掺杂薄膜的制备,以验证此种掺杂方式对氧化钨薄膜的电致变色性能的

收稿日期: 2011-05-24; 收到修改稿日期: 2011-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(60977028)及上海市基础研究重点项目(09JC1413800)资助课题。

作者简介: 吕 刚(1977—),男,博士研究生,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: 0910103015@tongji.edu.cn

导师简介: 吴永刚(1957—),男,博士,教授,主要从事光学薄膜方面的研究。E-mail: ygwu@tongji.edu.cn(通信联系人)

影响。

使用物理方法将二氧化钛以插入层和共生的方式掺杂到氧化钨薄膜中,研究了不同掺杂方式及不同结构的各样品的形貌,环境稳定性及电致变色性能。尝试在氧化钨薄膜的外层加镀二氧化钛对薄膜进行保护,以抑制氧化钨薄膜与大气环境的相互作用。由于氧化铟锡(ITO)玻璃会因为电化学测试过程中的金属化还原效应而使薄膜的透射率减小,为此在 ITO 玻璃上镀制一薄层二氧化钛用以对导电层进行保护。为进一步提高薄膜的电致变色性能,实验中将银纳米层置入复合氧化钨薄膜体系,取得了良好的效果。

2 样品制备及测试

二氧化钛薄膜采用电子束蒸发的方式镀制,氧化钨薄膜采用电阻热蒸发的方式镀制,薄膜厚度由

台阶仪及电子扫描显微镜来确定。纳米银薄膜采用直流磁控溅射的方式镀制,厚度根据溅射功率及溅射时间来确定。电子束及热蒸发薄膜制备在 ZZSX-800(北京仪器厂)上完成,纳米银层在 D450-3 溅射镀膜机上完成。单质氧化钨薄膜厚度约为 300 nm,单层二氧化钛薄膜厚度约为 5 nm,纳米银层厚度约为 2 nm。分层蒸镀是在共生二氧化钛-氧化钨薄膜中间插入一层厚度约 20 nm 的二氧化钛薄膜。共生二氧化钛-氧化钨薄膜厚度约为 350 nm,通过控制二氧化钛和氧化钨薄膜的蒸发速率,使薄膜中二氧化钛的质量分数约为 15%。基片为 ITO 导电玻璃(表面方块电阻率为 60 Ω)。电子束蒸发及电阻热蒸发时沉积速率由晶振实时监控,通过控制电子束流以及蒸发电流来获得稳定的沉积速率,沉积完成后放置于干燥柜中保存(温度 25 ℃,湿度 30%)。各样品具体结构如表 1 所示。

表 1 薄膜样品具体结构

Table 1 Concrete structure of thin films

Sample	ITO	TiO ₂	Ag	Depositional styles of WO ₃ thin film			TiO ₂
				Pure WO ₃	WO ₃ and TiO ₂ layer by layer	WO ₃ and TiO ₂ co-deposition	
a	●	×	×	●	×	×	×
b	●	×	×	×	●	×	●
c	●	●	×	×	×	●	●
d	●	●	●	×	×	●	●

●——“Yes”, ×——“No”。

电化学测试在 CHI604C 电化学工作站上进行,将样品置于 1 mol/L 的 LiClO₄ 的碳酸丙烯酯溶液中,使用 Pt 为对电极及参比电极,氧化钨薄膜为工作电极。采用计时电流法,致色及消色时间为 20 s,正向电压为 2 V,负向电压为 -2 V。同时使用便携光谱测量计测量薄膜在致色循环过程中的透射率光谱变化。薄膜的静态透射率光谱使用 UV757CRT 紫外可见分光光度计测量。

复合氧化钨薄膜表面采用原子力显微镜(AFM, Veeco D3100)观察,薄膜的截面形貌用扫描电镜(SEM, JEOL JSM-6701F, Japan)观察。

3 测试结果及讨论

3.1 薄膜的环境稳定性

实验发现,样品 a 的透射率在 340~380 nm 处随时间变化明显,会出现一个小的透过峰,并且峰值随时间会出现明显的增大(如图 1 所示)。图 1 中 4 条曲线分别代表薄膜沉积完成时,完成后 1, 15 和 40 h 的透射率曲线。以分层方式掺杂二氧化钛的氧

化钨薄膜(样品 b)的透射率变化曲线如图 2 所示,图中 3 条曲线的测试时间间隔为 48 h 和 173 h。由图 2 看到,透射率曲线在 340~380 nm 处随时间变化趋于平缓,透射率明显增大。然而,可以看到以共生方式掺杂二氧化钛的共生薄膜(样品 c)在此位置经历 150 h 后仍然没有出现明显变化,如图 3 所示。图 4 为样品 d 的透射率随时间变化曲线,出现了类似于单层氧化钨薄膜的透射率变化,图中各曲线为沉积完成时,沉积完成后 24, 72 和 100 h 的透射率。

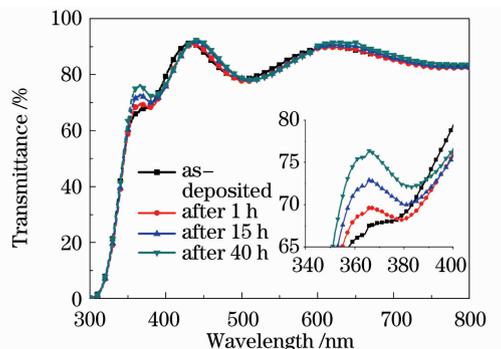


图 1 样品 a(ITO/WO₃)随时间变化的透射率曲线
Fig. 1 Transmittance changes of sample a with time

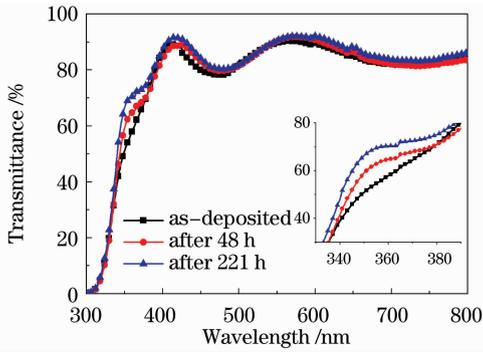


图2 样品 b(I_{TO}/TiO₂/WO₃/TiO₂/WO₃/TiO₂) 随时间变化的透射率曲线

Fig. 2 Transmittance changes of sample b with time

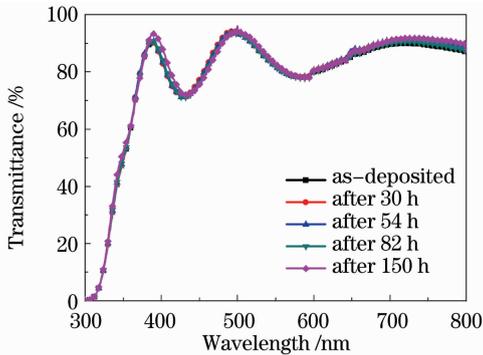


图3 样品 c(I_{TO}/WO₃ + TiO₂/TiO₂) 随时间变化的透射率曲线

Fig. 3 Transmittance changes of sample c with time

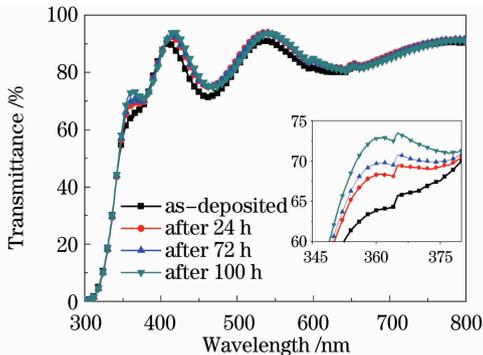


图4 样品 d(I_{TO}/TiO₂/Ag/WO₃ + TiO₂/TiO₂) 随时间变化的透射率曲线

Fig. 4 Transmittance changes of sample d with time

通过图 1~4,可以看出样品 a 在 340~380 nm 处的透射率随时间会迅速变化,样品 b 的变化趋缓,以共生方式掺杂的样品 c 在此位置处随时间则基本看不出变化,随着时间的增长,光谱透射率峰位均向长波方向移动。这可能是由于在大气环境下,薄膜与外界相互作用,引起厚度以及折射率的变化而出现的干涉峰及峰位变化^[11]。与样品 a 相比较,样品 c 没有出现明显的光谱变化,其原因可能是由于样品 c

内二氧化钛的存在,使得 WO₆ 八面体结构被 TiO₆ 取代,导致聚阴离子的结构无序,从而使掺杂薄膜具有稳定的非晶态^[12,13]。因此二氧化钛的掺杂具有稳定氧化钨薄膜的非晶态,提高氧化钨薄膜的环境稳定性的作用,使得薄膜的结构及化学性质变得更加稳固。同时由于二氧化钛的存在延迟或抑制了多聚钨酸阴离子的缩合,使得薄膜中的 W⁴⁺ 含量增多并随时间保持相对稳定,从而可以有效地提高掺杂薄膜的致色效率的稳定性^[14]。另外二氧化钛具有亲水性,样品吸附了空气中的水分,这种物理吸附的水会有利于离子的置入与抽出^[15],同时由于二氧化钛的光催化作用,可以使吸附在薄膜内的氧气及水分子激发成自由负离子,薄膜的导电性能有所提高,从而会使薄膜的致色性能有所提高。

从图 1 和图 4 可以看出,样品 a 与样品 d 的透射率变化相似,但变化的原因不同:薄膜内的低价态钨离子在空气中的氧化改变了薄膜厚度及折射率,使得样品 a 的透射率发生了变化,这种变化降低了薄膜中低价态钨离子的含量;样品 d 为二氧化钛与氧化钨的共生复合薄膜,环境对共生复合薄膜的影响非常微弱(如样品 c)。所以,变化的原因可能是由于纳米银层的存在引起的:银的存在减小了吸附氧对共生复合薄膜的氧化作用,增加了薄膜中 W⁴⁺ 的含量并可以维持其相对稳定,对薄膜的结构起到了很好的保护作用。

3.2 薄膜的表面及截面形貌

图 5 是样品 c 截面的 SEM 图。在图中可以发现最外层的 TiO₂ 与共生薄膜没有明显的界面存在。而在图 6 样品 d 截面的 SEM 图中,也很难分辨银与复合共生薄膜的界面(如图 6),因此各掺杂成分与氧化钨可以完好地融合在一起,所以共生复合薄膜

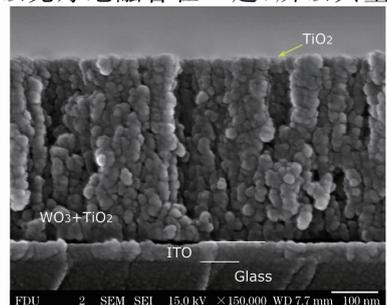


图5 样品 c(I_{TO}/TiO₂/WO₃ + TiO₂/TiO₂) 截面图(SEM)

Fig. 5 SEM crosssection of sample c(I_{TO}/TiO₂/WO₃ + TiO₂/TiO₂)

的结构均匀,不存在溶胶凝-胶法的二氧化钛过量析出及成膜开裂的问题。薄膜为柱状多孔结构,孔隙分布均匀,具有典型的非晶薄膜的特点。薄膜样品 c 的孔隙直径约为 40 nm(如图 5 所示),样品 d 结构相对致密(如图 6 所示),因此致色过程中相对于样品 c 的注入电荷量要小(如表 2 所示)。SEM 图像表明,共生复合薄膜 c 与基底有着明显的空隙,这会影响到薄膜的附着性,从而减小薄膜的循环寿命。而样品 d 的 Ag 层采用直流磁控溅射镀制,起到了钉扎层的作用,使得 Ag 层及二氧化钛薄层与 ITO 层结合的十分紧密,提高了薄膜和基底的牢固程度。因此在电解液中薄膜不易脱落,有助于提高薄膜的循环寿命。

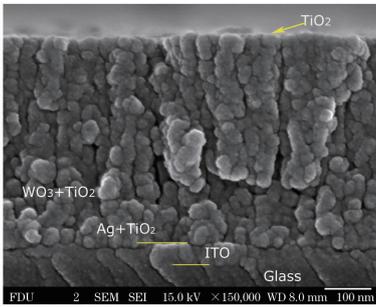


图 6 样品 d(ITO/TiO₂/Ag/WO₃+TiO₂/TiO₂) 截面图(SEM)

Fig. 6 SEM crosssection of sample d(ITO/TiO₂/Ag/WO₃+TiO₂/TiO₂)

采用原子力显微镜对样品的表面形貌进行观察(如图 7 所示)。测量结果显示样品 a, c, d 的粗糙度逐渐变大, $R_{q(a)}$ (0.82 nm) < $R_{q(c)}$ (1.03 nm) < $R_{q(d)}$ (1.2 nm)。随着粗糙度的增大,有利于锂离子的注入,从而获得更高的致色效率。

3.3 薄膜的致色效率

采用计时电流法对样品进行着色-漂白循环,获得样品在循环过程中的电荷注入量,由原位测试获得薄膜在着色态及漂白态的动态透射率,以此可以获得各样品的致色效率(表 2 所列为部分样品的测试数据及计算结果)。各样品的致色效率对比如图 8 所示。样品 b 的致色效率高于样品 a,表明二氧化钛的掺杂提高了薄膜的致色效率。由于样品 b 采用分层掺杂方式制备,不利于通畅的离子通道的形成,因此致色效率明显低于采用共生掺杂方式制备的样品 c。样品 d 的致色效率在各样品中是最高的,相对单层氧化钨薄膜 a,致色效率平均提高了 52.85%。这是由于:1)银层的掺杂,增大了薄膜的粗

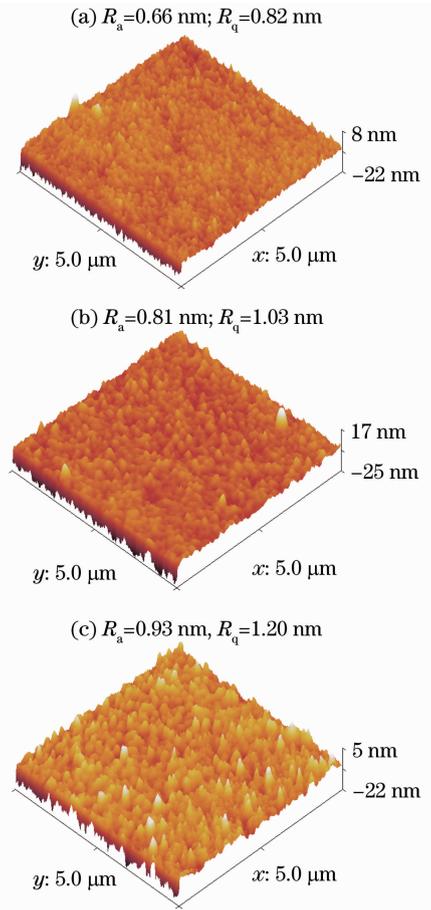


图 7 样品 (a) a(ITO/WO₃); (b) c(ITO/WO₃+TiO₂); (c) d(ITO/TiO₂/Ag/WO₃+TiO₂) 的 AFM 图像

Fig. 7 AFM images of sample (a) a(ITO/WO₃); (b) c(ITO/WO₃+TiO₂); (c) d(ITO/TiO₂/Ag/WO₃+TiO₂)

糙度。样品 a, c, d 的粗糙度逐渐增大,致色效率表现为 $\eta_a < \eta_c < \eta_d$; 2) 银纳米层除了吸附氧之外还具有协同增效效应以及银的电催化效应,提高了氧化钨薄膜的电致变色性能^[2]。

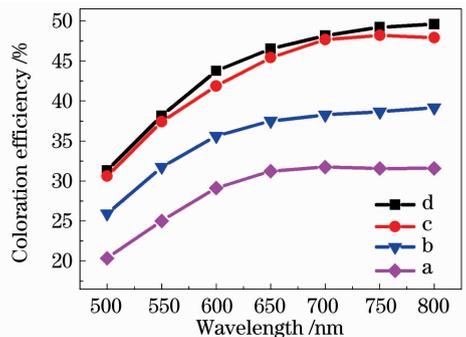


图 8 样品 a, b, c, d 致色效率比较

Fig. 8 Comparison of samples' coloration efficiency

表 2 各样品电致变色过程透射率变化及致色效率比较

Table 2 Transmittance change and comparison of coloration efficiency of tungsten oxide thin films in electrochromic process

Sample	Wavelength /nm	Transmittance /%		ΔT /%	Inserted charge /C	CE / (cm ² · C)
		Bleached	Colored			
c	500	89.835	14.923	74.912	0.204	30.612
	550	89.988	10.028	79.96	0.204	37.421
	600	85.841	7.377	78.464	0.204	41.852
	650	86.818	6.058	80.76	0.204	45.404
	700	89.078	5.446	83.632	0.204	47.659
	750	89.201	5.28	83.921	0.204	48.2101
	800	87.489	5.266	82.223	0.204	47.925
d	500	88.111	14.73	73.381	0.199	31.303
	550	94.045	10.629	83.416	0.199	38.154
	600	95.474	7.834	87.64	0.199	43.757
	650	90.888	6.37	84.518	0.199	46.516
	700	89.511	5.707	83.804	0.199	48.172
	750	91.041	5.471	85.57	0.199	49.208
	800	92.551	5.438	87.113	0.199	49.602

4 结 论

研究了掺有 TiO₂ 及纳米 Ag 层的 WO₃ 薄膜的环境稳定性以及电致变色性能。结果表明,对单纯氧化钨薄膜、分层掺杂以及共生掺杂的复合氧化钨薄膜,透射率曲线的环境稳定性逐步提高。薄膜的粗糙度随着二氧化钛的掺杂及银层的置入而变大。由于掺杂二氧化钛的存在,使得 WO₆ 八面体结构会被 TiO₆ 取代,导致聚阴离子的结构无序,使掺杂薄膜具有稳定的非晶态,增大了薄膜内 W⁴⁺ 的含量;同时粗糙度的增大增强了锂离子的注入能力,从而提高了薄膜的致色效率($\eta_a < \eta_c < \eta_d$)。此外由于银层采用磁控溅射方法镀制,增强了薄膜与基底的附着力,结构更加稳定。银层的置入也起到了提高了共生薄膜的电致变色效率的作用,相对单层氧化钨薄膜致色效率平均提高了 52.85%。

参 考 文 献

- 1 S. R. Bathe, P. S. Patil. Influence of Nb doping on the electrochromic properties of WO₃ film[J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(23): 7423~7431
 - 2 Y. Pang, Q. Chen, X. Shen *et al.*. Size-controlled Ag nanoparticle modified WO₃ composite films for adjustment of electrochromic properties[J]. *Thin Solid Films*, 2010, **518**(8): 1920~1924
 - 3 Tao He, Ying Ma, Yaan Cao *et al.*. Enhanced electrochromism of WO₃ thin film by gold nanoparticles [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2001, **514**(1-2): 129~132
 - 4 Fan Zhixin, Pan Liangyu, He Liangming. The theoretical calculation of optimum doping content in tungsten trioxide electrochromic films [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(11): 1303~1306
- 范志新, 潘良玉, 何良明. 三氧化钨电致变色薄膜最佳掺杂含量的理论计算[J]. *光学学报*, 2002, **22**(11): 1303~1306

- 5 Hu Yuanrong, Wang Lige, Li Guoqing *et al.*. Structure and properties of Ti-doped WO₃ films prepared by magnetron sputtering method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 559~562
- 胡远荣, 王丽阁, 李国卿 等. 磁控溅射法制备钛掺杂 WO₃ 薄膜结构和性能的研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 559~562
- 6 M. A. Macedo, M. A. Aegerter. Sol-gel electrochromic device [J]. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, **2**(1-3): 667~671
- 7 Esra Ozkan Zayim. Optical and electrochromic properties of sol-gel made anti-reflective WO₃-TiO₂ films[J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2005, **87**(1-4): 695~703
- 8 Wei Luo, Xiang Kai Fu, Li Hua Ma. The research on the high quality TiO₂, MoO₃-doped WO₃ electrochromic film[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, **18**(7): 883~886
- 9 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
- 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
- 10 M. R. Bayati, A. Z. Moshfegh. (WO₃)_x - (TiO₂)_{1-x} nano-structured porous catalysts grown by micro-arc oxidation method: characterization and formation mechanism [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **124**(1): 203~207
- 11 R. Azimirad, O. Akhavan, A. Z. Moshfegh. Influence of coloring voltage and thickness on electrochromical properties of e-beam evaporated WO₃ thin films [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**(2): E11~E16
- 12 J. Gottsche, A. Hinsch, V. Wittwer. Electrochromic mixed WO₃-TiO₂ thin films produced by sputtering and the sol-gel technique[C]. *SPIE*, 1992, **1728**: 13~25
- 13 Zhongchun Wang, Xingfang Hu. Electrochromic properties of TiO₂-doped WO₃ films spin-coated from Ti-stabilized peroxotungstic acid[J]. *Electrochim. Acta*, 2001, **46**(13-14): 1951~1956
- 14 Se-Hee Lee, Hyeonsik M. Cheong, Ji-Guang Zhang *et al.*. Electrochromic mechanism in a-WO_{3-y} thin films [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(2): 242~244
- 15 P. S. Patil, S. H. Mujawar, A. I. Inamdar *et al.*. Structural electrical and optical properties of TiO₂ doped WO₃ thin films[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**(5): 1643~1650