

$a\text{-WO}_x$ 薄膜电致变色反应中的结晶性能

王晓光 江月山 杨乃恒

(东北大学)

袁磊 庞世瑾

(中国科学院北京真空物理实验室)

摘要 用 XRD 和 STM 研究了反应溅射沉积 WO_x 薄膜在电致变色过程中的物相结晶性及表面形貌。结果表明：着色反应使非晶 WO_x 薄膜向有序化方向转变，表现为薄膜非晶胞衍射特征减弱。这种转化与薄膜着色反应程度密切相关。饱和着色态 WO_x 膜层由平均晶粒尺寸为 20nm 的颗粒组成，且表面出现空洞疏松；而不饱和着色态 WO_x 膜层由平均晶粒尺寸为 110nm 的团簇组成，表面形貌相对致密。

关键词 非晶 WO_x 着色反应 晶粒尺寸

非晶氧化钨($a\text{-WO}_x$)薄膜主要以吸收部分波段的可见光能量，改变可见光透射光谱分布的变化，从而导致电致变色效应；晶态氧化钨($c\text{-WO}_x$)薄膜主要以膜层中自由载流子密度，调整其对红光和红外光波段的反射强度，从而产生电致变色效应^[1,2]。研究表明：在电致变色反应中注入的阳离子，其在晶化的 WO_x 膜层中扩散系数小、着色程度不彻底及薄膜受注入离子进出的应力冲击较大，会导致膜层循环寿命短、易脱落等现象。因此控制 WO_x 膜层结晶性，可得到以反射方式为主，同时又具有良好电致变色特性的 WO_x 电致变色薄膜。但有关电致变色反应过程中 $a\text{-WO}_x$ 膜层结晶性能作用的研究还很少，而这一作用与薄膜的电致变色特性密切相关，本文报道了有关研究结果。

实验 WO_x 薄膜由 DC 磁控溅射方法制得。溅射靶为钨(99%)，工作气体为高纯 O_2 和 Ar 混合气体，基片为镀有 $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$ (FTO)膜的玻片(方阻值 $30\Omega/\square$)。 WO_x 膜厚 $\sim 300\text{nm}$ 。着色反应应用 Polarographic Analyzer 174 A 型恒电位仪，在 1mol HCl 溶液中进行。以饱和甘汞电极为参比电极，Pt 片为对电极，镀有 WO_x 薄膜的基片为工作电极，用三角波电压扫描，范围在 $-900\sim +800\text{mV}$ 之间，扫描速率为 $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。透射光谱用 Leng-Guang 721 型分光光度计测定，做法是将已着色(或退色)的试样，从电解液中取出，用去离子水冲洗，烘干后，置于分光光度计测量，波长范围 $360\sim 800\text{nm}$ 。XRD 测试条件为：Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ (波长 0.1548nm)。用 CSPM-930a 型扫描隧道显微镜，以机械剪切的铂-铱丝为针尖，采用恒流扫描模式，在大气、室温状态下进行表面形貌测量。扫描时的偏压和偏流值随样品的处理条件不同而不同。试样被扫描前进行净化处理，方法同试样进行透射光谱测试前的处理步骤相同。

结果与分析 由反应溅射原始沉积态 WO_x 薄膜的 XRD 谱(图 1d)可知：除基体 FTO 膜的衍射峰外，在 $23.15^\circ\sim 33.50^\circ$ (即晶态 WO_x 三强值 2θ 的峰位区间)处出现非晶包衍射特征，说明原始沉积态 WO_x 为非晶态物相。用上述电化学反应条件，对 $a\text{-WO}_x$ 薄膜进行着色循环处理 20 次，薄膜的着色程度不再变化。此时 $a\text{-WO}_x$ 薄膜着色时透射率最大差值 $\Delta T(\%)$ 可达 53%(图 2, $\lambda=560\text{nm}$)，且着色反应进行的十分彻底，无进入离子退不完全而产生的色滞现象。随着着色循环次数由 5 次(图 1c)增加到 30 次(图 1b)， $a\text{-WO}_x$ 膜层的非晶包衍射特性变弱，晶化趋势增强。从峰强对比可知，着色反应使 $a\text{-WO}_x$ 薄膜向有序化转变。表现

1996年7月24日收到初稿；1997年6月9日收到修改稿。

本文联系人：王晓光，北京市 100080，北京 2724 信箱真空物理实验室

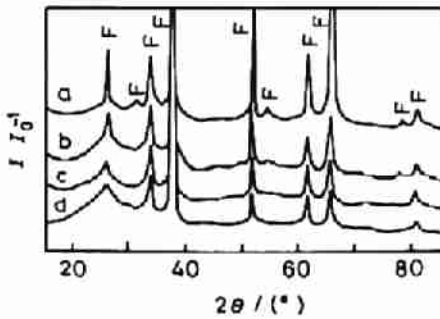


图 1 WO₃薄膜与基体FTO薄膜的XRD谱
Fig.1 The XRD spectra of WO₃ films and FTO substrate. (a) FTO substrate, (b) saturated coloring (after 30 cycles) (c) unsaturated coloring(after 5 cycles) (d) as-deposited

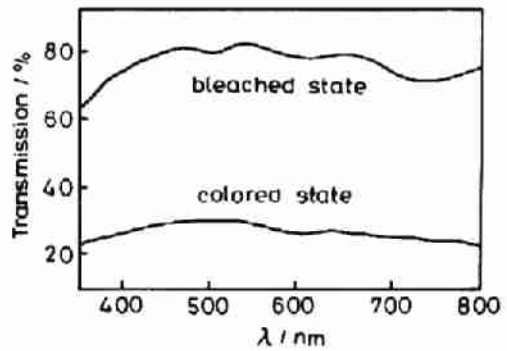


图 2 WO₃薄膜饱和着色退色状态透射光谱
Fig.2 Spectral transmittances of WO₃ film with saturated coloration

为：基体 FTO 膜衍射峰增强，而 a-WO₃ 膜层的非晶衍射减弱，且在大角度衍射区出现新的基体衍射峰位。经 5 次着色退色循环反应后，着色态 a-WO₃ 膜层基本上由平均 110nm、呈柱状堆积方式排列的团簇组成(图 3a)，且比较致密；而经 30 次着色退色循环反应后，则由许多平均粒度为 20nm 的微小颗粒组成，且膜层具有许多孔洞(图 3b)。对于晶态 c-WO₃ 薄膜，退色态时为三斜晶胞结构，而着色态为四方晶胞结构。退色态向着色态转变，导致晶胞棱长变小、键角转动及伴随晶胞体积收缩，使晶胞内原子堆积更加致密^[3,4]。虽然 XRD

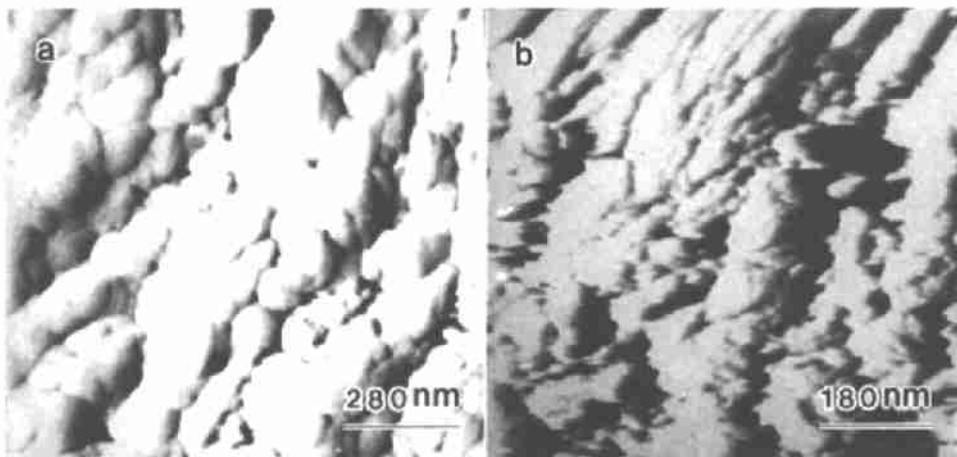


图 3 非饱和与饱和着色处理态的 WO₃ 薄膜 STM 表面形貌像
Fig.3 STM images of unsaturated and saturated coloring WO₃ films (a)unsaturated coloring, V_{bia} = 0.585 V, I_{ref} = -1.04 nA, (b) saturated coloring, V_{bia} = 0.341 V, I_{ref} = -1.12 nA

谱表明反应溅射得到的 WO_x 薄膜为非晶结构, 但电子衍射花样是微晶衍射环^[5], 因此, 反应溅射生成的 WO_x 薄膜, 实际上是极细小的微晶, 同样遵循晶态 WO_x 电致变色的物相结构变化规律, 可以导致 a- WO_x 薄膜的大尺寸团簇. 在着色反应时, 由于区域结构重组, 晶胞体积收缩而分裂为小团簇, 同时宏观形貌上出现许多孔隙, 并随薄膜着色反应的程度不同而不同(图 3b). 由于着色反应使 H^+ 进入 WO_x 膜层, 形成间隙离子, 生成 H_yWO_x ^[6], 使原始沉积态 a- WO_x 膜层由不规则、高能态的原子团簇堆积方式向较规则堆积方向转变, 降低体系总能量, 这种转变相当于非晶态向晶态转变过程中的低温弛豫及部分扩散生成亚稳相的结构调整阶段, 因此, XRD 谱中无晶体 WO_x 膜层的衍射峰出现, 仅表现为非晶衍射特性的降低.

参 考 文 献

1. A.Agrawal, P.C.Cronin, R.Zhang, Sol.Energy Mater.Solar Cells, **31**, 9(1993)
2. J.S.E.M.Svensson, C.G.Granqvist, Thin Solid Films, **126**, 31(1985)
3. T.C.Arnoldussen, J.Electrochem.Soc., **128**, 117(1981)
4. Q.Zhong, S.A.Wessel, B.Heinrich, K.Colbow, Sol.Energy Mater.Solar Cells, **20**, 289(1990)
5. W.Estrada, A.M.Andersson, C.G.Granqvist, J.Appl.Phys., **64**, 3678(1988)
6. F.Benkhelifa, A.G.Ashrit, F.E.Girouard, V.Truong, J.Appl.Phys., **74**, 4691(1993)

THE CRYSTALLINE PROPERTY CHANGES OF a- WO_x FILMS CAUSED BY ELECTROCHROMIC REACTION PROCESS

WANG Xiaoguang JIANG Yueshan YANGNaiheng
(Northeastern University)

YUAN Lei PANG Shijun

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, The Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT The crystalline property of reaction sputtering deposition WO_x films, caused by electrochromic reaction, are studied with XRD and STM techniques. The XRD results indicate that electrochromic reaction makes the as-deposited a- WO_x film amorphous property reduced and ordering property increased. The changes degree of this process connects with the electrochromic reaction degree of a- WO_x film deeply. STM analyses reveal that the morphology of colored WO_x film consist of very fine grains (the average sizes are about 20nm) and have some cavernous rarefaction when the WO_x film with saturated electrochromic reaction treatment; but the morphology of unsaturated colored WO_x film consist of big cluster grains (the average size sare about 110nm) and is of relative compactness.

KEY WORDS amorphous WO_x coloration reaction grains size

Correspondent: WANG Xiaoguang, Beijing Laboratory of Vacuum Physics, P.O.Box 2724, Beijing 100080