

钛掺杂三氧化钨薄膜结构与电致变色性能研究

彭明栋^{1,2}, 章俞之¹, 宋力昕¹, 尹小富^{1,2}, 王盼盼^{1,2}, 吴岭南¹, 胡行方¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 通过射频溅射法, 常温下制备了纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜, 采用 XRD、SEM、Raman、电化学工作站、紫外-可见-近红外分光光度计等对薄膜的微观结构、循环稳定性、光学性能进行了表征和分析。研究发现: 钛掺杂对 WO_3 薄膜的表面形貌和光学常数影响不明显, 但使薄膜的晶化温度升高。电化学测试结果表明, Ti 掺杂可以提高离子在薄膜中注入/抽出的可逆性, 提高薄膜的循环稳定性, 同时薄膜的响应速度和光学调制性能也得到提高, 掺杂后薄膜着色态和漂白态的响应时间分别由 9.8、3.5 s 减小为 8.4、2.7 s, 因此 Ti 掺杂 WO_3 薄膜具有更好的电致变色性能。

关 键 词: 电致变色; 钛掺杂; 氧化钨薄膜; 结构

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Structure and Electrochromic Properties of Titanium-doped WO_3 Thin Film by Sputtering

PENG Ming-Dong^{1,2}, ZHANG Yu-Zhi¹, SONG Li-Xin¹, YIN Xiao-Fu^{1,2},
WANG Pan-Pan^{1,2}, WU Ling-Nan¹, HU Xing-Fang¹

(1. The Key laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pure and Ti-doped WO_3 thin films prepared by RF (radio-frequency) magnetron at room temperature were determined by XRD, Raman and SEM to analyze the micro-structure and the morphology of the films. In addition, electrochemical workstation and UN-Vis-NIR spectrophotometer were used to measure their cycling stability and optical property. Research results showed that Ti doping had little interference with the surface morphology and optical constants, but the film crystallization temperature could be increased by Ti doping. Electrochemical test results showed that Ti doping could improve reversibility of ion injection and extraction, and improve cycling performance of films. Meanwhile, the switching speed and optical modulation performance of films were enhanced. In detail, the switching time of colored and bleached states were shortened from 9.8 s and 3.5 s to 8.4 s and 2.7 s, respectively. Therefore, Ti doped WO_3 thin films has better electrochromic properties.

Key words: electrochromic; titanium-doped; WO_3 thin films; structure

WO_3 薄膜是目前为止发现最早、应用最为广泛、最具有应用前景的电致变色材料^[1-6]。除了在电

致变色方面有着广泛的用途之外, WO_3 薄膜在气致变色^[7-8]、光致变色^[9]、滤波片^[10]、染料敏化太阳能

电池等方面也有着广泛的应用。但是 WO_3 薄膜在使用过程中,伴随着离子的注入与抽出,会出现薄膜溶解和离子残留,电致变色性能会有明显的衰退,从而限制了电致变色器件的广泛使用。有研究表明,纳米复合氧化钨电致变色材料可以提高器件的稳定性,缩短响应时间,提高器件寿命^[11-12]。 TiO_2 由于具有优异的稳定性,且在很宽的波段具有极好的透过率,因此常被用做 WO_3 电致变色薄膜的掺杂物。 Ti 掺杂 WO_3 薄膜可以结合两种材料的优势,使 WO_3 薄膜具有更好的循环稳定性^[13-17],从而提高其电致变色性能^[18]。Kalidind 等^[12]研究发现 Ti 掺杂 WO_3 薄膜比纯相 WO_3 薄膜具有更优越的质子传导性能,但对 Ti 掺杂 WO_3 薄膜结构及性能的相关性研究得很少。因此,研究 Ti 掺杂 WO_3 薄膜微观结构功能的演变与 W-Ti-O 结构性能之间的关系,可为设计所需器件的微观结构和光学性能提供依据,有利于智能窗的实用化发展。本工作采用射频溅射方法制备了纯相和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜,研究 Ti 掺杂对三氧化钨薄膜结构的影响,以及结构与电致变色性能的关系。

1 实验方法

1.1 薄膜制备

采用金属钨和钨含量为 5%(质量分数,下同)的钨钨合金为靶材,利用 MSP-3200 三靶磁控溅射镀膜机用射频方法制备纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜。薄膜衬底分别选用氧化铟锡(ITO)导电玻璃(方阻为 $15\sim 20\ \Omega$, $T_{\text{vis}} > 80\%$)和单晶硅片($<100>$ 取向),镀膜前,ITO 导电玻璃和单晶硅片分别经过丙酮、无水乙醇和去离子水超声清洗 20 min。通入气体前将沉积室预抽真空至 1×10^{-5} Pa,用高纯氩气(Ar)作为工作气体,高纯氧气(O_2)作为反应气体,基压 0.5 Pa, O_2/Ar 为 0.15,靶基距为 8 cm,溅射功率为 300 W,溅射时间为 40 min。

在氮气气氛保护下,制备的 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜分别在 200、300、400、500℃退火 2 h,备用。

1.2 结构分析和测试

采用场发射扫描电子显微镜(MAGELLAN 400)观察薄膜的表面形貌;使用 X 射线衍射仪(BRUKER AXS D2 PHASER)表征沉积在单晶硅片上的薄膜晶体结构;通过拉曼光谱仪(XPLORA ONE 532)研究薄膜结构;使用椭圆偏振光谱仪(J.A.Woollam M2000)对纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的光学常数进行测量,用紫外-可见-红外分光光度计(PERKINELMER LAMBDA

950)测试薄膜着色态和漂白态的透过率。

分别以制备的纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜为工作电极, Pt 电极为对电极,饱和氯化钾(KCl)电极为参比电极,1 mol/L 高氯酸锂(LiClO_4)的碳酸丙烯酯(PC)溶液为电解质,采用三电极法在电化学工作站(Solartron Analytical)上做循环伏安测试,其中扫描速度为 50 mV/s,工作电压为 $-1.2\sim 0.5\ \text{V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$ 。

1.3 椭圆偏振光谱理论和光学模型

椭圆偏振光谱是根据线偏振光反射后相位(Ψ)和振幅(A)的变化,根据公式(1)关系,建立模型拟合得到薄膜的光学常数 n 、 k 。

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan \Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (1)$$

其中 R_p 和 R_s 分别为平行和垂直入射面的线偏振光的复数反射系数。在椭圆偏振光谱分析中,为获得有意义的物理信息,需要建立一个样品的堆积模型。本实验样品的模型如图 1 所示,这个模型从上到下依次包括粗糙的表面层(1~5 nm)、 Ti 掺杂 WO_3 薄膜层(约 200 nm)、ITO 层(约 100 nm)及玻璃衬底层。

模型中包括粗糙的表面层主要是提高实验数据的拟合精度。最后采用 Tauc-Lorentz 模型拟合 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的光学常数(n 、 k)和薄膜厚度。

2 结果与讨论

2.1 薄膜表面形貌与结构

图 2(a)为 WO_3 薄膜的表面形貌照片,从图中可以看到常温下制备的薄膜表面均匀平整,由微小的纳米颗粒组成,但存在细小的裂纹;从图 2(b)中可以看出掺杂后薄膜的形貌也没有明显的变化。

采用 XRD 对纯相 WO_3 薄膜和 Ti 掺杂 WO_3 薄

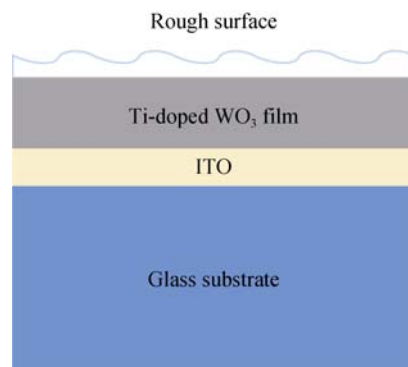
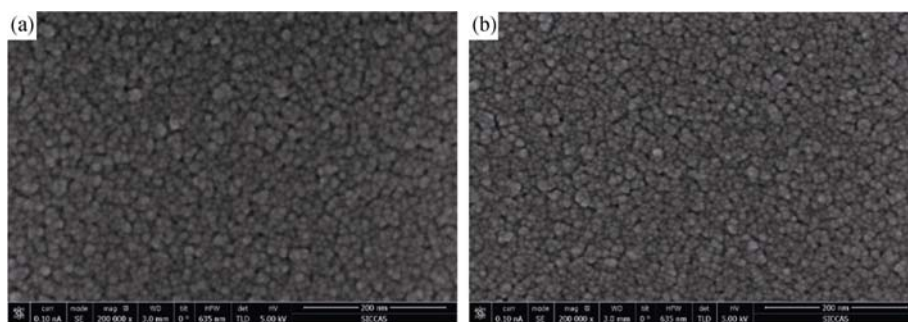


图 1 薄膜的椭圆偏振光谱分析模型

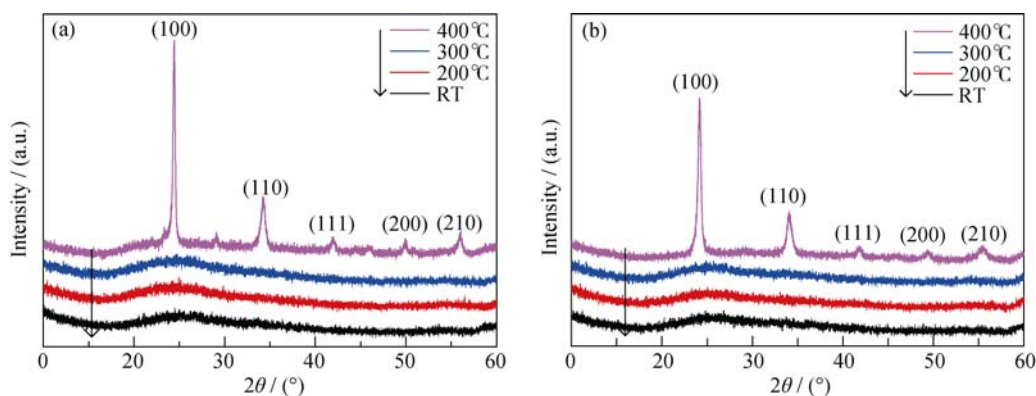
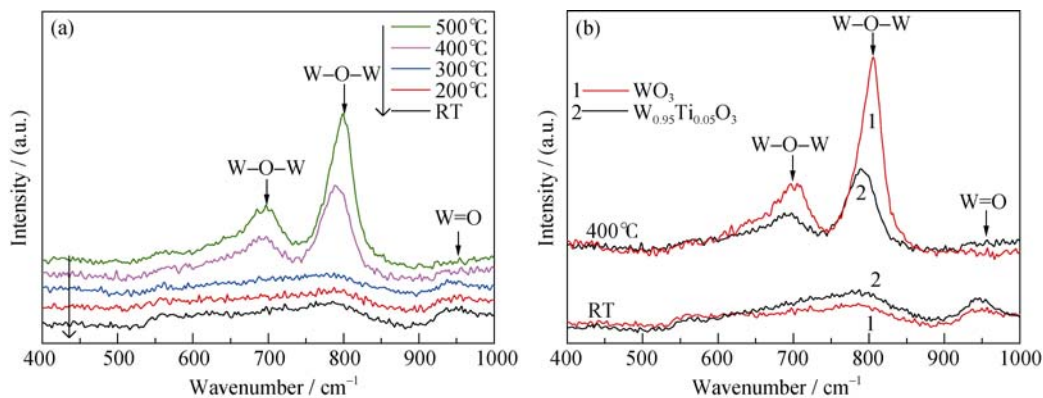
Fig. 1 Stack model of the sample constructed for ellipsometry data analysis

图2 纯相 WO_3 (a)和钛掺杂 WO_3 薄膜(b)的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of pure WO_3 (a) and Ti-doped WO_3 thinfilms(b)

膜结构进行分析, 从 XRD 图谱(图 3)中可以发现, 常温下制备的薄膜没有明显的结晶峰, 呈现出非晶态。在 400°C 退火处理后的 WO_3 薄膜出现尖锐的结晶峰, 且为正交晶系, 而在 400°C 退火处理钛掺杂 WO_3 薄膜衍射峰的半高宽比纯相 WO_3 薄膜大, 结晶程度比 WO_3 薄膜低, 这说明钛掺杂可以阻碍 WO_3 薄膜晶化, 提高 WO_3 薄膜的晶化温度。采用 X 射线光电子能谱(XPS)对制备的薄膜样品元素含量进行分析, 实际测得的 Ti 掺杂量为 4.78%, 略低于靶材

中的 Ti 含量(5%), 这可能是不同金属元素的溅射产额不同而造成的^[19]。

图 4(a)是在不同温度条件下退火处理 2 h 的纯相 WO_3 薄膜的 Raman 光谱图, 从图中可以看出, 常温下制备的薄膜 W-O-W 键的峰很弱, 并有 W=O 的峰, 此时薄膜呈现出非晶态; 随着退火温度升高, 薄膜的结晶程度也在增强, W-O-W 键的峰强逐渐加强, 400°C 退火处理的薄膜在 800 cm^{-1} 和 698 cm^{-1} 处出现明显的 W-O-W 键的峰, 同时在 955 cm^{-1} 处

图3 不同温度退火纯相 WO_3 (a)与 Ti 掺杂 WO_3 薄膜(b)的 XRD 图谱Fig. 3 XRD patterns of pure WO_3 (a) and Ti-doped WO_3 thin films (b) annealed at different temperatures图4 不同温度退火的纯相 WO_3 (a)与 Ti 掺杂 WO_3 薄膜(b)的 Raman 光谱图Fig. 4 Raman spectra of pure WO_3 (a) and Ti-doped WO_3 (b) thin films annealed at different temperatures

W=O 的峰强逐渐减弱, 经 500℃退火处理后完全消失。图 4(b)是经 400℃退火处理后纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的 Raman 图, 从图中可以看出, 在经 400℃退火处理后的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜 W-O-W 键的峰强明显弱于 WO_3 薄膜的峰强, 这说明经 400℃退火后的 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的结晶程度小于 WO_3 薄膜, 可见 Ti 掺杂可以阻止 WO_3 薄膜晶化, 这与前述 XRD 的结果一致。此外, 掺杂后薄膜 W-O-W 键的峰分别从 800 cm^{-1} 和 698 cm^{-1} 处偏移至 790 cm^{-1} 和 692 cm^{-1} 处, 这是由 Ti 掺杂后薄膜 W-O-W 键键长变长导致, 此结论与 Felicia 的研究一致^[15]。

2.2 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的光学常数

图 5 是纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的光学常数(消光系数 k 、折射率 n)曲线, 从图 5(a)中可以看出, 在可见光波段, 薄膜的消光系数接近于 0, 光学吸收较少, 所以外观上表现为透明。而在短波区域消光系数明显增加, 这是由于带隙的功能性吸收导致^[20]。此外, 且从纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜光学常数(n 、 k)曲线可以发现, 薄膜光学常数曲线基本

一致, 说明 Ti 掺杂对薄膜在紫外、可见光、近红外波段光学常数(n 、 k)的影响不大。

2.3 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的电致变色性能

图 6 为纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜在 $-1.2\sim 0.5\text{ V}(\text{vs. Li}^+/\text{Li})$ 不同循环次数的循环伏安曲线。从图 6(a)中可以看出, 在前 100 次 WO_3 薄膜的 CV 曲线包围的面积迅速减少, 薄膜交换的电荷量迅速减少, 说明薄膜电致变色性能在前 100 次下降明显; 而从图 6(b)中可以看出, 在经过 200 次循环后, Ti 掺杂 WO_3 薄膜的 CV 曲线面积和形状仍然维持得很好, 说明 Ti 掺杂量的 WO_3 薄膜具有较好的循环稳定性。

图 7 是纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜注入抽出的电荷量图, 从图中可以看到, 薄膜在最初的 Ti 掺杂 WO_3 注入的电荷量达到 18.54 mC/cm^2 , 而纯相 WO_3 薄膜最初注入的电荷量为 16.70 mC/cm^2 , 小于 Ti 掺杂 WO_3 注入的电荷量, 这是由于掺杂扭曲了 WO_3 薄膜的结构, 形成更大的离子通道, 可以为离子的迁移运动提供更自由的空间, 从而提高薄膜注入和抽出的电荷量。此外, 从图 7 可以看出, 抽出的

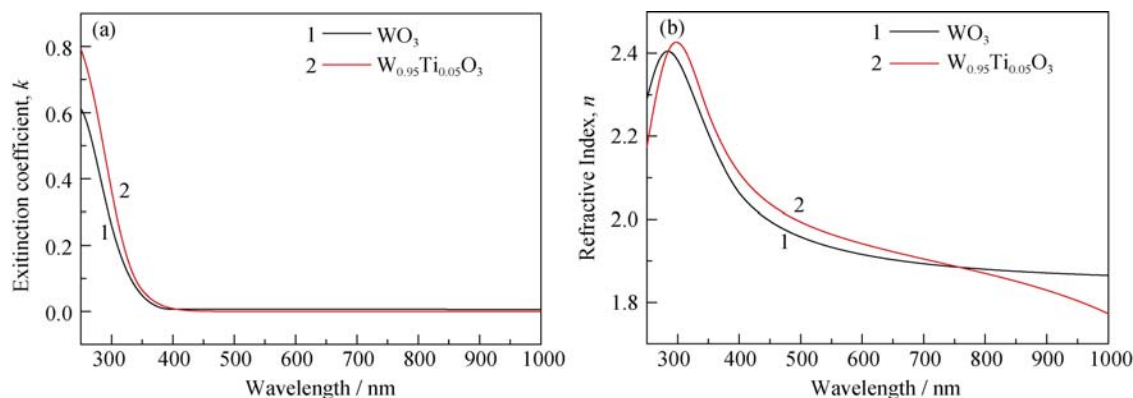


图 5 纯相 WO_3 与 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的光学常数曲线

Fig. 5 Optical constant curves of pure WO_3 and Ti-doped WO_3 thin films

(a) Extinction coefficient; (b) Refraction index

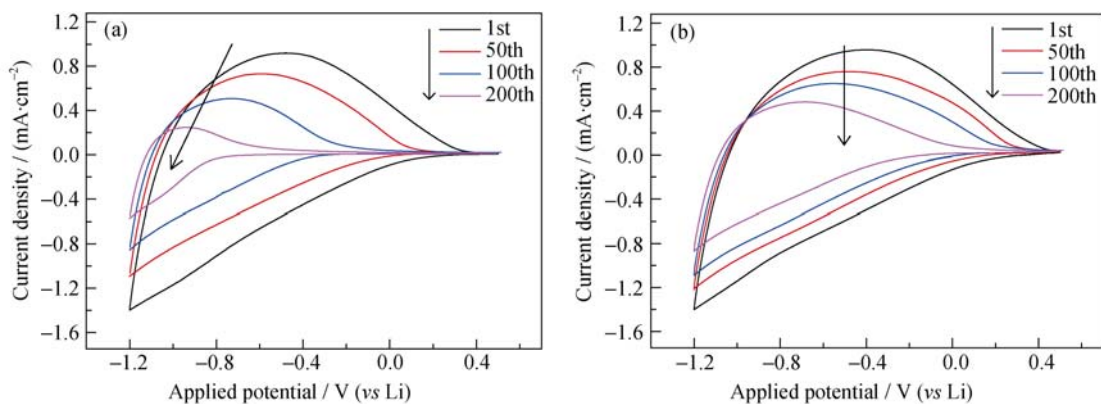


图 6 纯相 WO_3 (a) 与 Ti 掺杂 WO_3 薄膜 (b) 的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammograms for pure WO_3 (a) and Ti-doped WO_3 thin films (b)

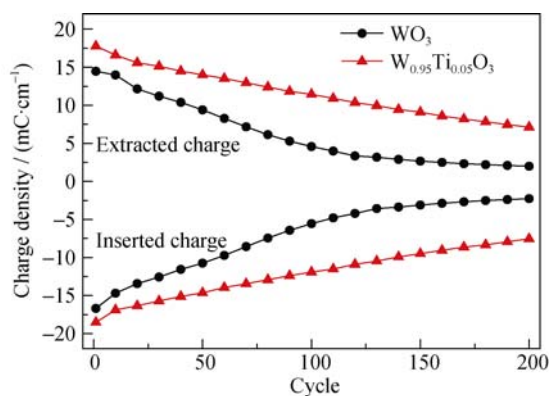


图7 纯相 WO_3 与 Ti 掺杂 WO_3 薄膜的注入与抽出的电荷量
Fig. 7 Inserted and extracted charge density of pure WO_3 and Ti-doped WO_3 thin films during voltammetric cycling times

电荷量, 明显小于注入的电荷量, 这是由于随着循环次数的进行, 会有一部分离子限制在结构里, 导致离子发生嵌入和抽出过程的可逆性变差, 所以通过掺杂扭曲 WO_3 薄膜的结构可以为离子的迁移运动提供更自由的空间, 提高离子在薄膜中注入/抽出的可逆性, 进而可以提高薄膜电化学循环稳定性。

图8是相同厚度的纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜在着色态和漂白态的透过率曲线, 从图中可以看出, 在可见光波段, 纯相 WO_3 和 Ti 掺杂 WO_3 薄膜在漂白态都具有较好的透过率, 达到 80%。对于着色态, 由于 Ti 掺杂 WO_3 薄膜注入的电荷量较多, 根据电化学反应方程(2), Li^+ 与 WO_3 反应形成更多的钨青铜结构, 从而使薄膜具有更好的光学调制性能。同时, 掺杂后薄膜的着色态和漂白态的响应时间也分别由 9.8 s、3.5 s 减小为 8.4 s、2.7 s。

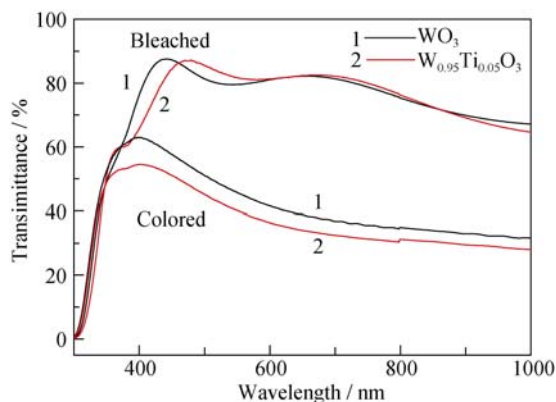
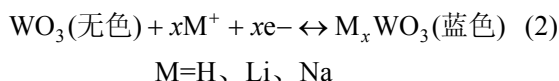


图8 纯相 WO_3 与 Ti 掺杂 WO_3 薄膜着色态和漂白态透过率曲线
Fig. 8 Optical transmittance spectra of pure WO_3 and Ti-doped WO_3 thin films at different states

3 结论

在室温条件下通过射频反应溅射制备了非晶态的纯相 WO_3 和 5%Ti 掺杂 WO_3 薄膜(质量分数), 制备的薄膜表面是由微小的纳米颗粒组成, 均匀平整, 且 Ti 掺杂对薄膜的表面形貌没有影响。常温下制备的薄膜呈现非晶态, 随着退火温度升高, WO_3 薄膜的 W-O-W 键强度逐渐增强, W=O 峰减弱, 薄膜的结晶程度增强。薄膜经过 400℃退火处理后 XRD 图谱出现结晶峰, Raman 图谱显示在 800 cm^{-1} 和 698 cm^{-1} 处出现明显的 W-O-W 峰, 而在 955 cm^{-1} 处 W=O 峰基本消失; Ti 掺杂后 XRD 结果显示 Ti 掺杂可以阻止 WO_3 薄膜晶化, 提高其晶化温度, Raman 图谱中薄膜的 W-O-W 键向短波方向偏移, 表明掺杂使 W-O-W 键的键长增加。根据椭圆偏振光谱研究结果表明, Ti 掺杂对 WO_3 薄膜的光学常数(n, k)影响不大。由电化学测试结果可以得出, Ti 掺杂可以提高离子在薄膜中注入/抽出的可逆性, 进而可以提高薄膜电化学循环稳定性, 薄膜的循环寿命和光学调制性能也得以提高, 同时掺杂后薄膜的着色态和漂白态的响应时间也分别由 9.8、3.5 s 减小为 8.4、2.7 s。因此, Ti 掺杂 WO_3 薄膜具有更优异的电致变色性能。

参考文献:

- [1] TANG YI-KE, XU YAN, XU JING, *et al.* Current status and developmental trend of preparation of WO_3 thinfilms. *Journal of Chongqing University of Science and Technology*, 2005, **1**(7): 1-4.
- [2] ZHENG HAIDONG, OU JIANZHEN, MICHAEL S STRANO, HAIDONG, *et al.* Nanostructured tungsten oxide properties, synthesis, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**: 2175-2196.
- [3] THAKUR V K, DING G, MA J, *et al.* Materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications. *Advanced Materials*, 2012, **24**(30): 4071-4096.
- [4] GRANQVIST C G. Electrochromic tungsten oxide films: review of progress 1993-1998. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2000, **60**(2000): 201-262.
- [5] KIM J, ONG G K, WANG Y, *et al.* Nanocomposite architecture for rapid, spectrally-selective electrochromic modulation of solar transmittance. *Nano Lett.*, 2015, **15**(8): 5574-5579.
- [6] LLORDÉS A, GARCIA G, GAZQUEZ J, *et al.* Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites. *Nature*, 2013, **500**(7462): 323-326.
- [7] TESFAMICHAEL T, PONZONI A, AHSAN M, *et al.* Gas sensing characteristics of Fe-doped tungsten oxide thin films. *Sensors and*

- Actuators B: Chemical*, 2012, **168**: 345–353.
- [8] ZENG X, ZHOU Y, JI S, *et al.* The preparation of a high performance near-infrared shielding $\text{Cs}_x\text{WO}_3/\text{SiO}_2$ composite resin coating and research on its optical stability under ultraviolet illumination. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(31)**: 8050–8060.
- [9] BALOUKAS B, LAMARRE J M, MARTINU L. Electrochromic interference filters fabricated from dense and porous tungsten oxide films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, **95(3)**: 807–815.
- [10] HUANG ZHI-FENG, XU GANG, MIAO LEI, *et al.* Preparation and optical performance of WO_3 porous thin films. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2009, **6(27)**: 855–858.
- [11] LU GANG, WU YONG-GANG, WU HE-YUN, *et al.* Preparation and characterization of WO_3 thin films doped with TiO_2 and Ag nano layer. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31(11)**: 1231001–1231005.
- [12] KALIDINDI N R, MANCIU F S, RAMANA C V. Crystal structure, phase, and electrical conductivity of nanocrystalline $\text{W}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, **3(3)**: 863–868.
- [13] KARUPPASAMY A S. Studies on electrochromic smart windows based on titanium doped WO_3 thin films. *Thin Solid Films*, 2007, **516**: 175–178.
- [14] ARVIZU M A, TRIANA C A, STEFANOVA B I, *et al.* Electrochromism in sputter-deposited W-Ti oxide films: durability enhancement due to Ti. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **125**: 184–189.
- [15] MANCIU F S, YUN Y, DURRER W G, *et al.* Comparative microscopic and spectroscopic analysis of temperature-dependent growth of WO_3 and $\text{W}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ thin films. *Journal of Materials Science*, 2012, **47(18)**: 6593–6600.
- [16] 冯媛媛, 杨晓红, 左佳奇. 纳米 WO_3 基材料的研究进展. 重庆师范大学学报, 2015, **3(32)**: 139–147.
- [17] 冯志鹏, 魏 峰, 赵鸿滨, 等. 射频磁控溅射 WO_3 薄膜电致变色性能研究. 稀有金属, 2015, **6(38)**: 283–288.
- [18] WEN R T, ARVIZU M A, NIKLASSON G A, *et al.* Electrochromics for energy efficient buildings: towards long-term durability and materials rejuvenation. *Surface and Coatings Technology*, 2015, **278**: 121–125.
- [19] RAMANA C V, BAGHMAR G, EMSTO E J, *et al.* Optical constants of amorphous, transparent titanium-doped tungsten oxide thin films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**: 4659–4666.
- [20] ARAGAS M V, RUBIO E J, GUTIERREZ A, *et al.* Spectroscopic ellipsometry determination of the optical constants of titanium-doped WO_3 films made by co-sputter deposition. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**: 133511–133516.