

doi:10.3969/j.issn.1003-5060.2016.05.007

# 掺氮 $\text{WO}_3$ 电致变色薄膜及器件的制备与性能

王 伟, 李合琴, 陶 磊, 乔 恺, 黄依琴, 李世伟

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009)

**摘 要:**文章在氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)玻璃上用反应磁控溅射法制备了氮掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜和  $\text{TiO}_2$  薄膜,并封装制成电致变色器件。用 X-ray 衍射仪、原子力显微镜、X 射线光电子能谱仪对薄膜的结构、形貌、成分和结合键进行表征;采用直流稳压电源和分光光度计对器件的透光变色性能进行测试。结果表明:制备的掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜为非晶态,其非晶衍射包的峰位随着含 N 量的增加而移动;随着  $\text{WO}_3$  薄膜中含 N 量的升高,表面粗糙度增大,器件在着色态透光率降低;掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜中 W、O 分别以  $\text{W}^{6+}$  和  $\text{O}^{2-}$  存在,而 N 以中性价态、代换 O 位与 W 键合以及表面吸附 3 种状态存在。当掺氮量为 2.80% 时,电致变色器件调制幅度最大,适用于节能玻璃。

**关键词:**掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜;反应磁控溅射;电致变色器件

中图分类号:TB43 文献标识码:A 文章编号:1003-5060(2016)05-0608-05

## Preparation and properties of N-doped $\text{WO}_3$ electrochromic thin film and device

WANG Wei, LI He-qin, TAO Lei, QIAO Kai, HUANG Yi-qin, LI Shi-wei

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

**Abstract:** N-doped tungsten oxide ( $\text{WO}_3:\text{N}$ ) and  $\text{TiO}_2$  thin films were prepared on indium tin oxide (ITO) coated glass substrate by reactive magnetron sputtering and assembled into electrochromic devices. The structure, surface morphology, composition and chemical bonds of films were characterized by XRD, AFM and XPS, respectively. The electrochromic properties of the devices were investigated by DC regulated power supply and spectrophotometer. The results indicate that  $\text{WO}_3:\text{N}$  films are amorphous, whose scattering peaks move as N content increases. With the increase of N content of  $\text{WO}_3:\text{N}$  film, the film surface gets rougher, and this will decrease the transmittance of the device in bleached state. W and O elements exist in  $\text{W}^{6+}$  and  $\text{O}^{2-}$ , respectively, whereas there are three chemical states for N element, namely neutral atom, substituting O in W-O bond, and absorption onto film surface during deposition. The device reaches the largest modulating extent as the N content is 2.80%, which is suitable for energy conservation glass.

**Key words:**  $\text{WO}_3:\text{N}$  thin film; reactive magnetron sputtering; electrochromic device

电致变色材料是指在外电场作用下发生可逆颜色变化的一类材料<sup>[1]</sup>。 $\text{WO}_3$  电致变色薄膜具有着色效率高、稳定性好及无视盲角等优点,但也存在着响应慢、寿命低及调制范围小等缺点,掺杂是改善  $\text{WO}_3$  薄膜光电性能的有效方法<sup>[2]</sup>。目前,对  $\text{WO}_3$  薄膜掺杂的金属元素主要有 Ti、Mo

等,它们均属于过渡金属,化学性质与 W 相近,其中 Mo 更是与 W 同族,掺入  $\text{WO}_3$  后一般是替代部分的 W 原子,对 W 位进行掺杂<sup>[3]</sup>。文献[4]用溶胶-凝胶法将 Ti 掺入  $\text{WO}_3$  薄膜,发现薄膜的结晶度下降,调制幅度提高了 6.9%。文献[5]用射频磁控溅射法镀制了 Mo 掺杂  $\text{WO}_3$  薄膜,发现着

收稿日期:2015-03-19;修回日期:2015-04-09

基金项目:安徽省高校自然科学基金资助项目(KJ2009A091;KJ2012A228);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(103-4115100010)

作者简介:王 伟(1990—),男,安徽六安人,合肥工业大学硕士生;

李合琴(1956—),女,山东陵县人,博士,合肥工业大学教授,博士生导师。

色时间缩短,但褪色时间延长。在元素周期表中, N 与 O 同周期,原子序数仅相差 1,两者的原子半径相近,电负性、键合性质均较为相似,因此 N 是比较理想的可以替换 O 的元素。目前,掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的研究较少<sup>[6]</sup>,本文通过对 O 位进行 N 掺杂来提高变色调制幅度。

典型的电致变色器件为 5 层结构,即透明电极/对电极/电解质/变色层/透明电极。满足器件要求的透明电极主要是氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)薄膜,  $\text{TiO}_2$  属于弱电致变色材料,可作为电致变色  $\text{WO}_3$  的对电极层<sup>[7]</sup>。  $\text{WO}_3$  薄膜的制备方法主要有蒸发镀膜法、磁控溅射法、溶胶-凝胶法、电泳沉积法、阳极氧化法等<sup>[8]</sup>。蒸发镀膜法沉积速度快,但结合力弱质量差;溶胶-凝胶法易于大面积成膜,然而薄膜透明度不佳;电泳沉积法和阳极氧化法所制  $\text{WO}_3$  薄膜内应力大,工艺重复率低;磁控溅射法具有膜基结合力好、薄膜致密、高透光率、可重复等优点,是制备  $\text{WO}_3$  薄膜的最佳方法之一<sup>[9-10]</sup>。

本文用反应磁控溅射法,以  $\text{N}_2$  为掺杂源,在 ITO 玻璃上制备了掺氮  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜,用锂离子有机电解质及  $\text{TiO}_2$  对电极薄膜,封装成玻璃/ITO/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Li}^+$  电解质/掺氮  $\text{WO}_3$ /ITO/玻璃固态电致变色器件<sup>[11]</sup>。

## 1 实验

用沈科仪 FJL560B1 型超高真空磁控与离子束联合溅射设备,以纯度为 99.99% 的金属 W 为靶材,通入高纯  $\text{Ar}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ ,用直流反应磁控溅射在 ITO 玻璃上镀制掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜。以纯度为 99.99% 的金属 Ti 靶,用射频反应磁控溅射在 ITO 玻璃上制备了  $\text{TiO}_2$  对电极薄膜。依次在丙酮、无水乙醇及去离子水中超声清洗衬底 15 min;真空室本底真空度为  $2 \times 10^{-4}$  Pa,  $\text{WO}_3$  薄膜及其掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的制备工艺参数如下:采用直流电源,工作压力为 2 Pa,溅射功率为 100 W,沉积时间为 0.5 h,  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$  的体积流量比分别为 0 : 5 : 25, 2 : 5 : 25, 4 : 5 : 25, 6 : 5 : 25。  $\text{TiO}_2$  薄膜的制备工艺参数如下:采用射频电源,工作压力为 1 Pa,溅射功率为 100 W,沉积时间为 0.5 h。

称取 10 g 一水合柠檬酸于 60 °C 烘干 10 h 去结晶水,与 20 mL 无水乙醇混合 15 min,再加入 5 mL 正硅酸四乙酯、1.25 g  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  搅拌 15 min,最后加入 5 mL 乙二醇。取胶状物在 60 °C 水浴加

热 1 h,制得溶胶态聚合物电解质<sup>[12]</sup>。把电解质均匀涂覆于  $\text{WO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  薄膜之间,经 60 °C 烘干 24 h,制得固态电致变色器件。

用日本理学 D/MAX2500VL/PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)( $\text{Cu-K}\alpha$  射线源)表征薄膜的结构;用 CSPM4000 原子力显微镜(atomic forcemicroscope, AFM)测试薄膜的表面形貌特征;用 ESCALAB250 型 X 射线光电子能谱仪(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)检测掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的表面成分及化学状态。器件的变色性能测试采用 WYJC-5 型直流稳压电源。器件检测示意图如图 1 所示。施加负向电压时,  $\text{Li}^+$  从对电极层经电解质层注入电致变色层,电子从透明电极层注入电致变色层,器件变为蓝色;施加正向电压时,  $\text{Li}^+$  和电子脱出,器件恢复无色。变色电压选择  $\pm 3$  V,以秒表记录着色、褪色响应时间,并以分光光度计(CARY5000)测试器件的着色、褪色态透光谱。

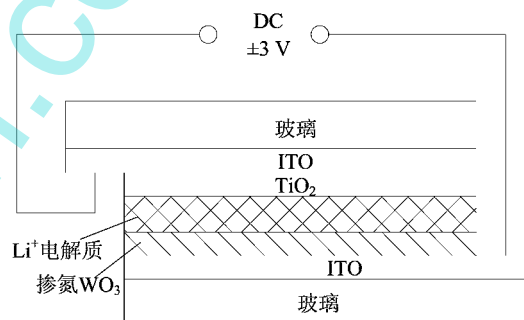


图 1 电致变色器件结构及测试示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 掺氮 $\text{WO}_3$ 薄膜的结构

掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的 XRD 谱如图 2 所示。

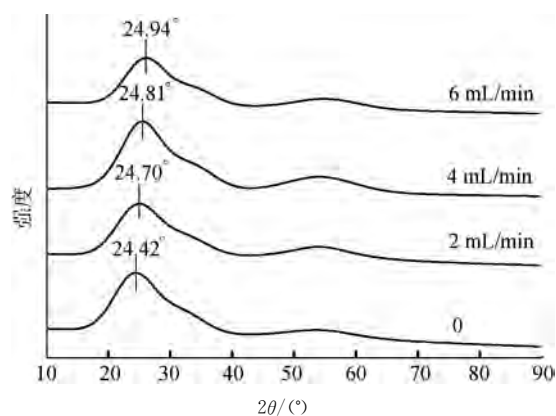


图 2 不同  $\text{N}_2$  流量制备掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的 XRD 谱

由图 2 可知,原位沉积的掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜皆为非晶结构。所有薄膜在  $24.4^\circ$ 、 $35.1^\circ$ 、 $53.1^\circ$  附近都有非晶包衍射峰;随着  $\text{N}_2$  流量的增加, $24.4^\circ$  的非晶包峰位略微右移,当  $\text{N}_2$  流量达到  $6 \text{ mL/min}$  时,衍射峰位右移至  $24.9^\circ$ ,表明 N 的掺入使得原

子排列发生微量变化,薄膜应力增加。

## 2.2 掺氮 $\text{WO}_3$ 薄膜的表面形貌

不同掺氮量的  $\text{WO}_3$  薄膜的 AFM 形貌如图 3 所示,由此可得  $\text{N}_2$  流量在  $0$ 、 $2$ 、 $4$ 、 $6 \text{ mL/min}$  时薄膜表面粗糙度分别为  $1.41$ 、 $1.62$ 、 $2.97$ 、 $4.82 \text{ nm}$ 。

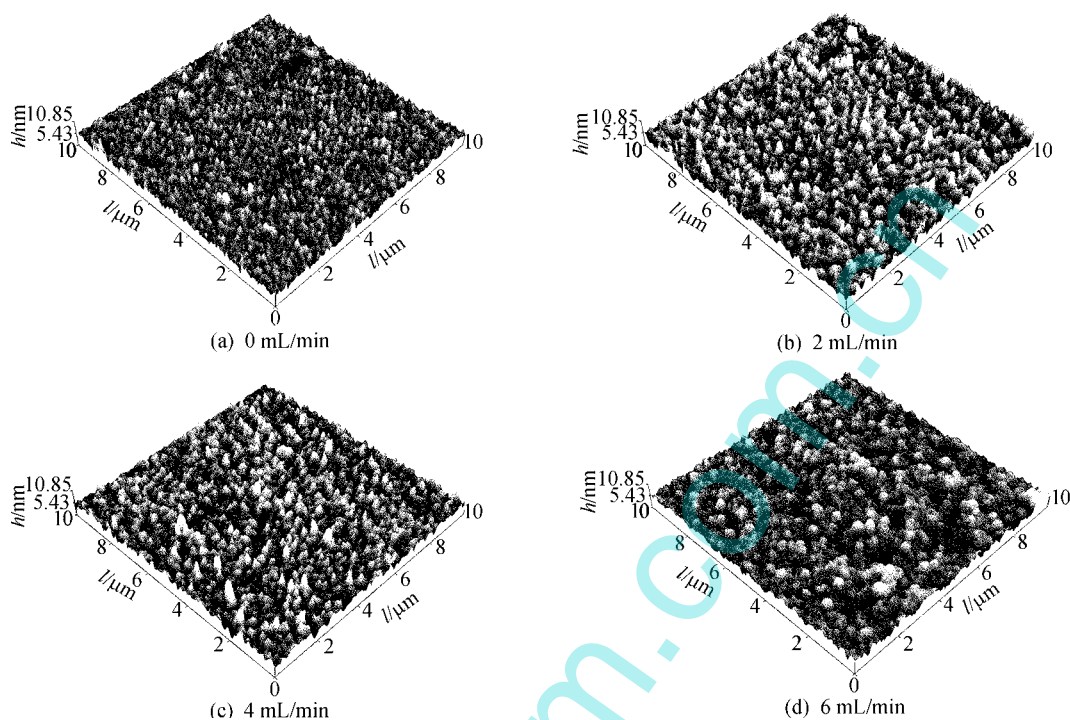


图 3 不同  $\text{N}_2$  流量的掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜表面形貌

由图 3 可知,薄膜的颗粒较为均匀,并且随着  $\text{N}_2$  流量的增加,表面粗糙度逐渐增加。在沉积  $\text{WO}_3$  薄膜时掺入氮,由于 N 替换了部分 O 位,造成了  $\text{WO}_3$  结构畸变,有利于形核,沉积的颗粒细小,界面能高,容易聚集长大,因此掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的粗糙度增加。这种粗糙的表面有利于器件在着色阶段  $\text{Li}^+$  的注入,使得着色态的透光率降低。

## 2.3 掺氮 $\text{WO}_3$ 薄膜的 XPS 分析

用 XPS 测试了掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的全谱,如图

4a 所示。各样品均检测到  $\text{O}1s$ 、 $\text{W}4f$ 、 $\text{C}1s$  峰(为污染所致);未掺氮样品未探测到 N,而掺氮的样品均测出了  $\text{N}1s$  峰,表明 N 已成功掺入了  $\text{WO}_3$  薄膜。

根据各峰位面积计算出实际掺氮量分别为  $0$ 、 $1.81\%$ 、 $2.41\%$ 、 $2.80\%$ 。当  $\text{N}_2$  流量为  $6 \text{ mL/min}$  时,薄膜的掺氮量最高,为  $2.80\%$ ,对其全谱中的  $\text{O}1s$ 、 $\text{W}4f$ 、 $\text{N}1s$  分谱进行分峰拟合,如图 4b、图 4c、图 4d 所示。

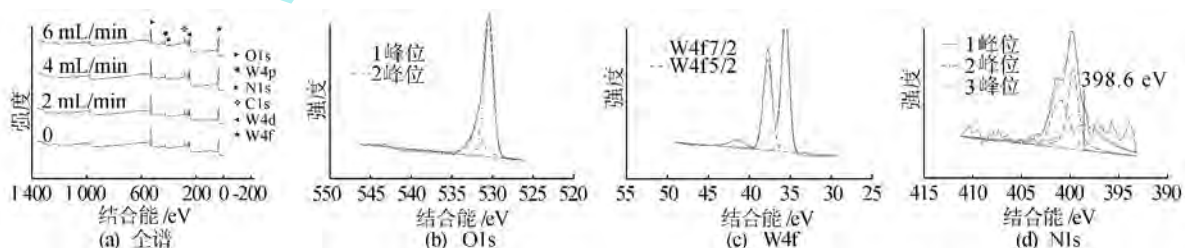


图 4 掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜的 XPS 谱

由图 4b 可知, $\text{O}1s$  拟合出  $530.5$ 、 $532 \text{ eV}$  2 个峰,分别属于  $\text{WO}_3$  中的 O 和吸附  $\text{O}^{[13-14]}$ 。由

图 4c 可看出, $\text{W}4f$  出现明显的能级分裂  $\text{W}4f_{7/2}$ 、 $\text{W}4f_{5/2}$ ,两者的结合能为  $35.6$ 、 $37.7 \text{ eV}$ ,对应于

W<sup>6+</sup> 的 4f 峰<sup>[15-16]</sup>。

由图 4d 可知,N1s 谱拟合得到 3 个峰,代表 3 种化学状态,其中 1 峰位的 398.6 eV 低于中性 N 原子的 1s 结合能(399.7 eV),呈现一定的电负性,但又超过 W、N 的 N1s 结合能(397.3 eV),所以应属于 W—O(N)<sup>[17]</sup>;2 峰位的 399.7 eV 指代 N—N 键合,来源于薄膜在空气中吸附的 N<sub>2</sub><sup>[18]</sup>;3 峰位的 401 eV,一般认为是在镀膜过程中,等离子体区的 N 原子重新结合成 N<sub>2</sub> 分子,被薄膜表面捕获,呈现为吸附态。

2.4 器件的电致变色性能

显示装置和节能装置是电致变色器件的两大应用领域。器件对可见光的调制体现在颜色的变化,而对近红外区的调制则直接决定了调节热量的能力。因此,器件的着色、褪色透过率差值  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_{\text{褪色态}} - T_{\text{着色态}}$ ) 成为上述 2 类装置的主要考察指标。将各试样封装成玻璃/ITO/TiO<sub>2</sub>/Li<sup>+</sup> 电解质/掺氮 WO<sub>3</sub>/ITO/玻璃固态器件,在正、逆向电压下进行着色与褪色测试。着色、褪色状态下各样品在 390~2 000 nm 波段的透过率如图 5a 所示, $\Delta T$  随入射光波长的变化如图 5b 所示。不同含氮量的器件在着色、褪色态的透过率、 $\Delta T$  和响应时间见表 1 所列。

从图 5a 可看出,褪色阶段,在约 780 nm 以下的可见光段,未掺氮器件的透过率最高,含 N 量为 1.81% 器件次之。在 780 nm 以上的红外波段,含 N 量为 2.80% 器件的透过率最高。含 N 量为 2.41% 器件在全波段的透过率均处于较低的水平。着色阶段,在 430~800 nm 可见光区间,所有器件的透光率均降低,且掺氮器件的透光率低于未掺氮器件,并且含 N 量为 2.80% 器件的透过率最低;在高于 1 100 nm 的红外波段,器件的透光率均上升,未掺氮器件的透光率升幅最快,透光率最高。

表 1 器件的透过率和响应时间

x/%	透过率/%		$\Delta T$ /%	响应时间/s	
	褪色态	着色态		着色态	褪色态
0	77.9	16.8	61.1	3.0	11.3
1.81	77.4	11.5	65.9	5.1	35.1
2.41	71.9	11.5	60.4	4.5	26.0
2.80	76.9	8.1	68.8	3.7	15.2

$\Delta T$  为器件对入射光的调制能力指标,其值越大,变色性能越佳。图 5b 表明,各器件的  $\Delta T$  在 700 nm 以下的可见光区均随波长增加呈上升趋势;在红外区间透过率均有不同程度的下降,这与文献[19]报道的结果相近。低于 500 nm 时,各器件的  $\Delta T$  差别不大。表 1 的结果表明,含 N 量为 2.41% 的器件虽然着色态比未掺氮的更优,但因为褪色态透过率过低,其  $\Delta T$  不及未掺氮器件;在 1 400 nm 以上的波段,其  $\Delta T$  仍高于未掺氮器件。除了含 N 量为 2.41% 的器件,其他掺氮组器件的  $\Delta T$  均高于未掺氮器件,其中 2.80% 器件调制幅度最大,1.81% 次之,两者的  $\Delta T$  比未掺氮器件分别高 7.7%、4.8%。

掺氮 WO<sub>3</sub> 制备的 3 个器件,响应时间随含 N 量的增加而缩短,当含 N 量为 2.80% 时响应应最快,但仍逊于未掺氮器件。因此,合适的掺氮量可以提高器件的调制幅度,特别是在近红外区,优势更加明显。掺氮 WO<sub>3</sub> 电致变色器件在调制时间要求不严格的节能玻璃上具有应用潜力。

未掺氮与掺氮 2.80% 器件的着色、褪色实物效果为掺氮器件褪色态略显浅黄,透过率不及未掺氮器件,但掺氮器件着色时颜色更深,对比度更大,这与透射谱的趋势一致。与未掺氮薄膜相比,掺氮 WO<sub>3</sub> 薄膜表面粗糙度更大,对入射光的散射增强,因而透过率稍差。

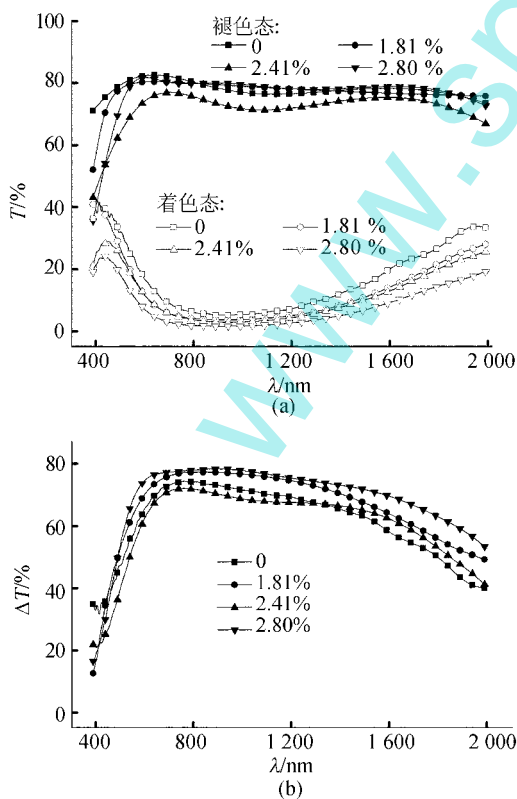


图 5 器件的电致变色透射谱及透过率差值

### 3 结 论

本文制备了不同掺氮量的掺氮  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜和固态器件,可得出以下结论:

(1) 不同掺氮量的掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜均为非晶态,掺氮后引起非晶包略微右移。

(2) 随着  $\text{N}_2$  流量的增加,掺氮  $\text{WO}_3$  薄膜表面粗糙度增加,有利于器件在着色阶段  $\text{Li}^+$  的注入,降低了着色态薄膜透光率。

(3) 随着  $\text{N}_2$  流量的增加,薄膜的含 N 量上升,其中掺氮 2.80% 样品的  $\text{O}1s$ 、 $\text{W}4f$ 、 $\text{N}1s$  拟合结果表明:W 在薄膜中以 +6 价存在;O 主要存在于  $\text{WO}_3$  中;N 有 3 种存在状态,包括中性价态、代替 O 与 W 的键合态以及沉积过程中膜表面形成的吸附。

(4) 褪色阶段未掺氮器件在可见光区透过率最高;着色阶段掺氮器件随着含 N 量的增加,透光率逐渐降低。

(5) 掺氮 2.80% 器件在测试的全波段调制范围最大,在近红外区更加突显,但响应速度低于未掺氮器件,因而掺氮量为 2.80%  $\text{WO}_3$  电致变色器件更加适用于节能玻璃。

### [参 考 文 献]

- [1] Deb S K. Opportunities and challenges in science and technology of  $\text{WO}_3$  for electrochromic and related applications [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008, 92(2): 245–258.
- [2] 胡亚萍,杨晓红,张学忠,等. 掺杂  $\text{WO}_3$  基材料的研究进展 [J]. *中国钨业*, 2011, 26(3): 41–46.
- [3] Cai Guofa, Wang Xiuli, Zhou Ding, et al. Hierarchical structure Ti-doped  $\text{WO}_3$  film with improved electrochromism in visible-infrared region [J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 6896–6905.
- [4] Paipitak K, Kahattha C, Techitdheera W, et al. Characterization of sol-gel derived Ti-doped tungsten oxide electrochromic thin films [J]. *Energy Procedia*, 2011, 9: 446–451.
- [5] 范芸,唐武,翁小龙,等. 柔性衬底  $\text{WO}_x$ -Mo 薄膜电致变色性能研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, 38(9): 1570–1574.
- [6] Mohamed S H, Anders A, Montero I, et al. Structural and optical evaluation of  $\text{WO}_x\text{N}_y$  films deposited by reactive magnetron sputtering [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68(12): 2227–2232.
- [7] Valyukh I, Green S, Arwin H, et al. Spectroscopic ellipsom-

etry characterization of electrochromic tungsten oxide and nickel oxide thin films made by sputter deposition [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(5): 724–732.

- [8] 姚妍,王琳英,丁毅,等.  $\text{WO}_3$  变色薄膜材料制备方法及应用进展 [J]. *有色金属*, 2010, 62(3): 43–46.
- [9] 罗畅,周白杨,黄涛,等. 制备工艺对氧化钨电致变色薄膜性能的影响 [J]. *功能材料与器件学报*, 2012, 18(2): 165–171.
- [10] Zhang Jun, Wang Xiuli, Xia Xinhui, et al. Enhanced electrochromic performance of macroporous  $\text{WO}_3$  films formed by anodic oxidation of DC-sputtered tungsten layers [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(23): 6953–6958.
- [11] 张学科,李合琴,周磊,等. 晶态  $\text{WO}_3$  电致变色薄膜和器件的制备及性能研究 [J]. *合肥工业大学学报:自然科学版*, 2014, 37(5): 534–537.
- [12] Souza F L, Bueno P R, Longo E, et al. Sol-gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 166(1/2): 83–88.
- [13] Wang C K, Lin C K, Wu C L, et al. Characterization of electrochromic tungsten oxide film from electrochemical anodized RF-sputtered tungsten films [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(4): 4293–4298.
- [14] Lee B G, Chio J W, Lee S E, et al. Formation behavior of anodic  $\text{TiO}_2$  nanotubes in fluoride containing electrolytes [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(4): 842–845.
- [15] Ye Weichun, Ma Chuanli, Wang Chunming, et al. Electroless deposition of W-doped Ag films onto p-Si(100) from diluted HF solution [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(6): 1474–1478.
- [16] Yang Lili, Ge Dengteng, Zhao Jiupeng, et al. Improved electrochromic performance of ordered macroporous tungsten oxide films for IR electrochromic device [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 100: 251–257.
- [17] Wang Jinzhong, Elangovan E, Franco N, et al. Influence of oxygen partial pressure on properties of N-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(12): 2326–2330.
- [18] Park M H, Kim S H. Temperature coefficient of resistivity of TiAlN films deposited by radio frequency magnetron sputtering [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(2): 433–438.
- [19] Sun Xilian, Liu Zhimin, Cao Hongtao. Electrochromic properties of N-doped tungsten oxide thin films prepared by reactive DC-pulsed sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(10): 3032–3036.

(责任编辑 闫杏丽)