

柔性衬底 WO_x -Mo 薄膜电致变色性能研究

范 芸, 唐 武, 翁小龙, 邓龙江

(电子科技大学 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054)

摘 要: 采用射频磁控溅射工艺, 在镀有 ITO 薄膜的柔性 PET 衬底上低温制备 WO_x -Mo 薄膜, 利用电化学工作站测试薄膜的循环伏安曲线和计时电流曲线来分析薄膜的电致变色性能。结果表明: 随 Mo 掺杂量的增加, 薄膜的氧化峰峰位往电压正方向移动, 并且氧化峰电流峰值增加, 薄膜着色响应时间缩短, 退色时间延长。当 Mo 掺杂量为 15.4% 时, 着色时间最短达到 4.53 s, 退色时间最长达到 9.8 s。薄膜的可逆性与电荷在薄膜中的滞留量有关, 在 Mo 掺杂量为 7.6% 时, 薄膜可逆性最好, 达到 51.2% 左右, 电荷滞留量为 $2.4E-3C$ 。

关键词: 电致变色; 磁控溅射; WO_x -Mo 薄膜

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1570-05

氧化钨是一种被广泛研究的阴极电致变色材料, 它具有着色效率高、可逆性好、响应时间短、寿命长、成本低等优点, 可应用于显示器、玻璃窗、汽车后视镜等领域。目前, 人们在研究氧化钨薄膜变色的基础上, 也试着在氧化钨薄膜中掺入别的氧化物以期使薄膜具有宽的变色范围、快的响应速度、长的记忆存储时间、长的循环寿命^[1]。氧化钨的掺杂物通常选择与其具有相近的离子半径、相同的氧化物结构形式的物质进行掺杂, 如 WO_x - MoO_3 ^[2-5], WO_x - TiO_2 ^[1,6], WO_x - V_2O_5 ^[7]等。

另外, 相对于硬质衬底, 柔性衬底可以保持薄膜光电特性, 并且具有质量轻、易弯曲、易大面积生产等独特优点, 因此随着科学技术的进步, 电子器件的小型化、轻便化发展, 采用柔性衬底的氧化钨薄膜将得到更多的应用和需求。

针对柔性衬底不耐高温的特点, 本研究采用射频磁控溅射低温制备薄膜。该制备工艺不仅具有基片温升低的优点, 而且易控制工艺参数, 薄膜均匀性和附着性都比较好。

1 实 验

采用 FJL560F 型高真空多功能磁控与离子束联合溅射镀膜系统, 衬底选用镀有 ITO 薄膜的柔性 PET, 靶材采用纯度为 99.95% 的三氧化钨陶瓷靶和纯度为 99.95% 的金属钼靶, 通过射频磁控溅射方法制备 WO_x -Mo 薄膜。其真空室采用循环冷却水系统, 极限真空度为 6.6×10^{-5} Pa。镀膜时, 背景真空度为 5×10^{-4}

Pa, 氩氧流量比为 200:1。 WO_x 薄膜的溅射工艺条件为: 溅射功率 60 W、溅射气压 0.8 Pa、溅射时间 60 min; Mo 掺杂的溅射工艺为: 溅射功率 60 W、溅射气压为 1 Pa。主要考虑 Mo 掺杂浓度对薄膜电致变色性能的影响, 因此, 在其它溅射工艺条件一定的情况下, 用溅射时间来近似地表征掺杂量, 选取 Mo 溅射时间分别为 5, 7, 9, 11 min。相对掺杂量的计算方法如下:

$$\text{相对掺杂量} = \frac{\text{Mo的溅射时间}}{\text{Mo的溅射时间} + \text{W的溅射时间}}$$

根据上述计算公式得出溅射时间 5, 7, 9, 11 min 的 Mo 掺杂量分别为 7.6%、10.4%、13%、15.4%, 试验中分别对应样品用 A、B、C、D 来表示。

薄膜的电致变色反应在玻璃器皿中进行, 其装置如图 1 所示。以 WO_x -Mo/ITO/PET 薄膜作为一个电极, 采用 ITO/PET 薄膜作另一个电极, 1.5 mol/L 的 $LiClO_4$ 和乙二醇溶液作为电解质, 两电极之间加上 2 V 的恒电压, 通过改变电压的极性来控制薄膜的着色和退色。

利用电化学测试工作站进行性能测试。通过电化学分析的循环伏安法和计时电流法来分析薄膜的电致变色性能。循环伏安法可以对薄膜电致变色进行定性半定量分析, 而计时电流法可以判断薄膜电致变色的反应速度。

所有测试均用 1.5 mol/L 的 $LiClO_4$ 和乙二醇为电解质, Ag/AgCl 为参比电极, 铂为对电极, WO_x -Mo/ITO/PET 为工作电极。循环伏安测试的扫描电压范围是 -2~+2 V, 扫描速度为 0.1 V/s。计时电流法采用的脉冲电压为正负 1.5 V, 电压分别持续 10 s。

收稿日期: 2008-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(50601005)

作者简介: 范 芸, 女, 1981 年生, 硕士生, 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 四川 成都 610054, 通讯作者: 唐 武, 博士, 教授, 电话: 028-83202550, E-mail: tang@uestc.edu.cn

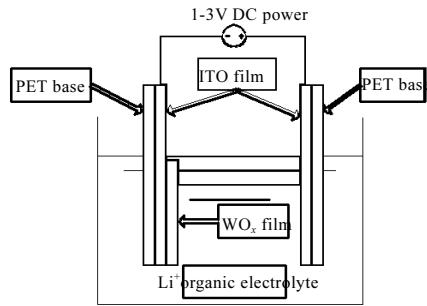


图1 电致变色装置

Fig.1 Electrochromic equipment

2 结果与分析

2.1 电致变色现象

图2为薄膜的颜色变化过程示意图。可见, 原始

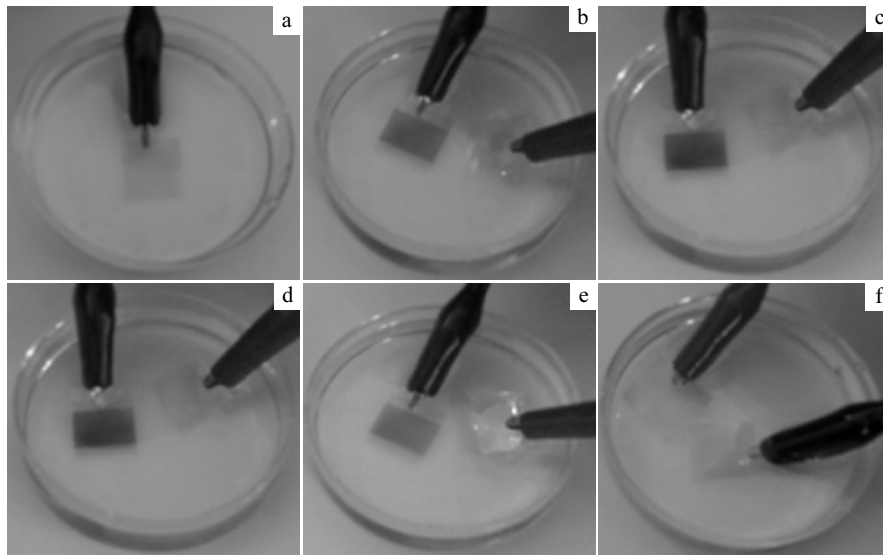


图2 着、退色过程薄膜颜色变化示意图

Fig.2 Spectrum of the changed color in the electrochromic processing: (a) transparent, (b) blue, (c) blue dark, (d) blue dark, (e) light blue, (f) very light blue

但是, 有些研究者在实验中发现电化学反应模型和电荷转移模型并不能完全解释电致变色现象, 因此电致变色机制还在进一步的研究中。最近, 在实验基础上探讨了 $\text{WO}_x/\text{ITO}/\text{PET}$ 薄膜的电致变色机制, 结果表明, 薄膜中钨离子的价态及氧离子的化合环境及含量与电致变色机制密切相关^[8]。

2.2 循环伏安特性

实验中, 阴极扫描时, Li^+ 注入薄膜, Mo和W呈还原态, 薄膜呈现深蓝色。阳极扫描时, Li^+ 退出薄膜, Mo和W呈氧化态, 薄膜逐渐退色。 $\text{WO}_x\text{-Mo}$ 薄膜的

态的 $\text{WO}_x\text{-Mo}$ 薄膜透明无色, 如图2a所示; 在电致变色反应过程中, 着色时, 薄膜颜色逐渐变深, 如图2b所示; 随反应时间的延长, 薄膜颜色持续变化, 由淡蓝色变为最终的蓝黑色, 如图2c所示; 退色反应中, 薄膜颜色逐渐褪去, 由蓝黑色又重新变为原色, 但颜色比原始态稍深, 呈轻微的淡蓝色如图2f所示。

关于材料的电致变色现象, 人们提出了多种解释, 较为流行的是电化学反应模型和电荷转移模型。电化学反应模型是 Faughan 等人提出的双注入模型即离子和电子从薄膜的两侧注入膜内, 正离子与 WO_3 发生氧化还原反应生成钨酸锂, 薄膜变成蓝色。在相反电压下, 电子和正离子分别朝与前述相反的方向从变色膜中移出, 薄膜重新漂白成透明的 WO_3 。电荷转移模型是 Faughan 等人在双注入模型基础上, 进一步从电子迁移吸收光子能量导致着色这一微观过程提出的电致变色机制。

$C-V$ 曲线如图3所示。可见, 所有样品曲线均为闭合曲线, 说明薄膜的着色-退色为可逆过程。样品 A、B 均在 1 V 附近出现了氧化峰, 而样品 C 在 1 和 2 V 附近出现了 2 个不同的峰值, 这有可能是 W 和 Mo 在不同电压下各自的氧化形成的^[2], 样品 D 氧化峰较弱。氧化峰峰位随掺杂量变化往正方向移动, 但移动幅度不大。实验证明, 钼的含量会影响薄膜发生氧化反应所需的电压值, 所需电压越正, 氧化反应越难发生。另外, 样品随着掺杂量的增加氧化峰电流峰值增加, 可能是因为 Mo 离子参与氧化反应的反应量增多所致。

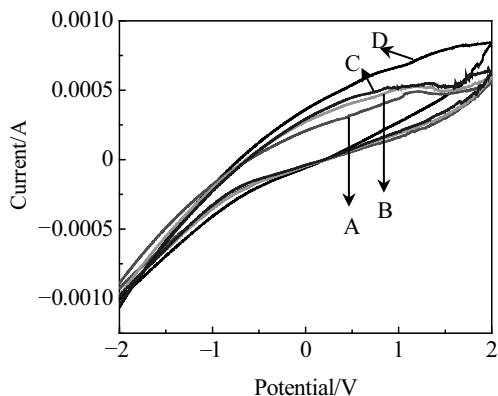


图 3 不同 Mo 掺杂量 WO_x-Mo 薄膜的 C-V 曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry of WO_x-Mo thin films with different content doped with Mo: (A) 7.6%, (B) 10.4%, (C) 13%, and (D) 15.4%

表 1 WO_x-Mo 薄膜的可逆性和电荷滞留量

Table 1 Reversibility and charge quality of WO _x -Mo film		
Content doped with Mo, ω/%	Q _c /Q _a (%)	(Q _a -Q _c)/×10 ⁻³
7.6	51.2	2.4
10.4	38.3	3.7
13	23.6	4.9
15.4	33.7	5.7

如果工作电极与对电极的电压相比为正时,则形成的电流为阳极电流,为负值时则形成的电流为阴极电流。根据图 3 的 C-V 曲线可知,对阳极电流和阴极电流分别积分,得到电量值 Q_a 和 Q_c,其比值 Q_c/Q_a 反映了薄膜的可逆性^[2],差值 Q_a-Q_c 反映电荷在薄膜中的滞留量。表 1 给出了 Q_c/Q_a 及 Q_a-Q_c 差值的计算结果。从表 1 可以看出,所有样品的可逆性均不高,这与电荷的滞留量有关,电荷滞留量小的可逆性高,电荷滞留量大的可逆性低。该现象与薄膜在着色过程中没有形成足够多的 Li-O 稳定键有密切关系,这些 Li-O 稳定键可以加速电子和离子的迁移,并且阻止大量电荷陷阱形成^[9]。因此,在缺乏 Li-O 稳定键时,薄膜中会存在很多电荷陷阱,使电荷滞留导致薄膜的可逆性降低。

2.3 响应特性

响应时间定义为薄膜着色/退色电流达到相对稳态的时间。图 4 为不同 Mo 掺杂量的 WO_x-Mo 薄膜的 CA 曲线。可见,当时间在 0~10 s 之间,薄膜为着色态,在 10~20 s 之间,薄膜为退色态。在着色态时,工作电极只有还原态是稳定的,氧化态不能共存,钨离子和钼离子被还原,开始时有较大的阴极电流流过,接着电流大小随着离子的贫化而衰减。同理,在退色态时,工作电极只有氧化态是稳定的,还原态不能共存,钨离子和钼离子被氧化回原反应物,开始时有较

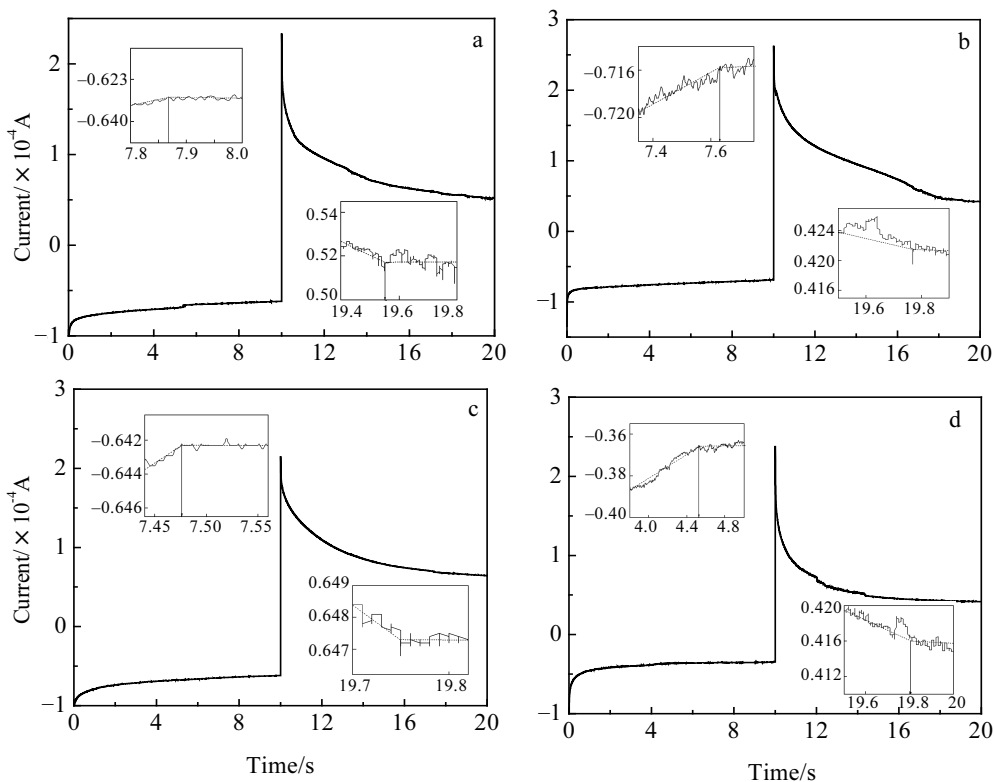


图 4 不同 Mo 掺杂量的 WO_x-Mo 薄膜的 CA 曲线

Fig.4 CA curves of WO_x-Mo thin films with different content doped with Mo: (a) 7.6%, (b) 10.4%, (c) 3%, and (d) 15.4%

大的阳极电流流过, 然后电流也会出现衰减。将曲线局部放大, 每个样品的着色退色曲线都存在一个拐点, 这个拐点所对应的时间, 就是薄膜的着色时间和退色时间。结果表明, 薄膜的着色时间在 5~8 s 之间, 并且掺杂量越多, 着色时间越短。

不同 Mo 含量对薄膜着色时间的影响如图 5 所示。可见, 在 Mo 含量为 7.6%~13% 之间响应时间从 7.87 s 减小到 7.47 s, 变化幅度不大, 但是当含量增加到 15.4% 时, 响应时间从 7.47 s 急剧下降到 4.53 s。这可能是因为 Mo 含量为 7.6%~13% 之间薄膜三维网络结构畸变不够多, 则对薄膜的变色性能没有有显著提高。而当 Mo 掺杂量达到 15.4% 时, 才使 WO_3 的结构发生了明显的畸变, 使生成的薄膜结构所具备的多边形隧道较原有的多边形隧道更宽敞, 结构更疏松, 这样 Li^+ 的注入更顺畅。

不同 Mo 掺杂量对薄膜的退色时间的影响如图 6 所示。可见, 每个样品的退色时间都在 9~10 s 之间, 随着掺杂浓度的改变, 退色时间延长。这是因为钼的含量影响了薄膜发生氧化反应所需的电压。氧化峰的峰位向正方向移动, 即发生氧化反应所需的电压越高, 那么氧化反应越难发生。因此, 在电压为定值时, 薄膜的退色过程会随 Mo 含量的增加而变慢。

综合图 5 和图 6 可以看出, 所有样品的着色时间都比退色时间短。这是因为在电化学反应池中, 氧化还原反应是成对出现的, 对电极铂容易发生氧化反应, 不容易发生还原反应, 所以它发生还原反应的速度较慢, 根据电荷守恒要求, 铂电极和工作电极上的反应速率应该是相等的, 因此, 对应于铂的还原反应, 工作电极发生氧化反应的速度就较慢, 从而导致薄膜退色较慢, 相反, 着色就会快一些。

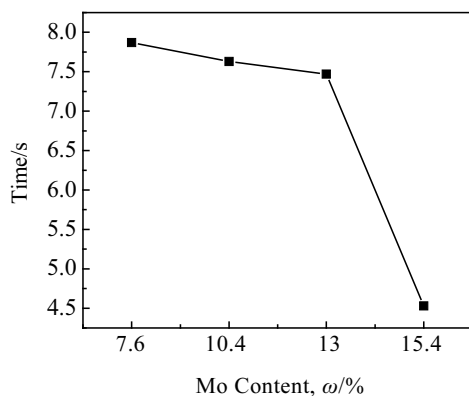


图 5 不同 Mo 掺杂量对薄膜着色时间的影响

Fig.5 The coloring time of $\text{WO}_x\text{-Mo}$ thin films with different content doped with Mo

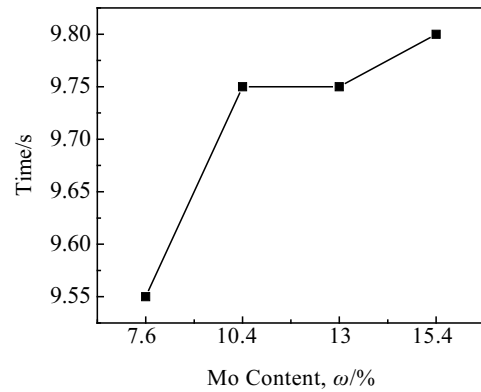


图 6 不同 Mo 掺杂量对薄膜退色时间的影响

Fig.6 The bleaching time of $\text{WO}_x\text{-Mo}$ thin films with different content doped with Mo

3 结 论

- 1) Mo 的掺入会影响薄膜发生氧化还原反应所需的电压值。
- 2) Mo 的掺入会影响薄膜的响应时间, 在本试验的掺杂范围内, 着色时间随着掺杂浓度的增加而减小, 退色时间随着掺杂浓度的增加而增加。
- 3) 薄膜的可逆性与电荷在薄膜中的滞留有关, 电荷滞留量小的可逆性高, 电荷滞留量大的可逆性低。

参考文献 References

- [1] Ptail P S, Mujawar S H, Inamdar A I *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005 (250): 117
- [2] Ptail P R, Ptail P S. *Thin Solid Film*[J], 2001(382): 13
- [3] Gesheva K A, Cziraki A, Ivanova T *et al.* *Thin Solid Film*[J], 2007 (515): 4609
- [4] Gesheva, K A Ivanova T, Marsen B *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2007 (201): 9378
- [5] Ivanova T, Gesheva K A. *Material Science and Engineering B*[J], 2005(119): 232
- [6] Ptail P S, Mujawar S H, Inamdar A I *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2005(252): 1643
- [7] Rougier A, Blyr A. *Electrochimica Acta*[J], 2001(46): 1945
- [8] Li Haixia(李海霞), Tang Wu(唐武), Weng Xiaolong(翁小龙). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(7): 1213
- [9] Cesar Avellaneda O, Paulo Bueno R, Luis O S. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2001(290): 115

Electrochromic Properties of WO_x-Mo Thin Films on Polyethylene Terephthalates Soft Substrate

Fan Yun, Tang Wu, Weng Xiaolong, Deng Longjiang

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: WO_x-Mo thin films have been deposited on the ITO/PET substrates by RF magnetron sputtering. The electrochromic properties of films were investigated by cyclic voltammetry (*C-V*) and chronoamperometry (*CA*) methods. It is found that the maximum of oxidation current increases and the oxidation peaks move to plus potential with increasing Mo doping concentration. Furthermore, the coloring response time decreases and the bleaching response time increases with increasing Mo doping concentration in the experimental range. For the film doped 15.4% Mo, the oxidation current reaches the maximum and the coloring response time is 4.53 s, the bleaching response time is 9.8 s. Not all the samples exhibit good reversibility due to the charge left in the film. The best reversibility is 51.2 % in the WO_x film doped 7.6% Mo.

Key words: electrochromism; magnetron sputtering; WO_x-Mo film

Biography: Fan Yun, Candidate for Master, State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, P. R. China; Corresponding Author: Tang Wu, Ph.D., Professor, Tel: 0086-28-83202550, E-mail: tang@uestc.edu.cn