

# ITO/PET 衬底上掠射角溅射沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜及其电致变色性能

王冠杰<sup>1</sup>, 王美涵<sup>1</sup>, 文哲<sup>1</sup>, 魏丽颖<sup>1</sup>, 雷浩<sup>2</sup>, 孙立贤<sup>3</sup>, 徐芬<sup>3</sup>

(1. 沈阳大学, 辽宁 沈阳 110044)

(2. 铝谷产业技术研究院, 山东 邹平 256200)

(3. 桂林电子科技大学, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 采用直流磁控反应溅射法, 以不同掠射角度在 ITO/PET 衬底上沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜。利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 和能谱仪 (EDS) 对 WO<sub>3</sub> 薄膜表面和断面的形貌及化学组成进行表征; 利用电化学工作站和紫外分光光度计对 WO<sub>3</sub> 薄膜的电化学性能和光学性能进行分析。结果表明, 当掠射角  $\alpha > 60^\circ$  时, 薄膜表面形成类似于山峰状形貌, 断面为纳米斜柱状结构, 该结构有利于离子和电子的迁移。当掠射角  $\alpha = 80^\circ$  时, 沉积的 WO<sub>3</sub> 薄膜具有最快离子扩散速率和最大光调制幅度, 着色效率达到 27.05 cm<sup>2</sup>/C。同时, 薄膜还表现出快速响应和良好循环稳定性。

**关键词:** WO<sub>3</sub> 薄膜; ITO/PET 衬底; 直流磁控反应溅射; 掠射角; 电致变色性能

中图分类号: TB34; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)04-1448-07

电致变色 (electrochromic) 是指在外加电场的作用下, 材料的颜色发生可逆变化<sup>[1,2]</sup>。电致变色器件 (ECD) 在致色后, 即使切断电源, 仍保持原致色状态, 因此具有良好的节能效果, 广泛地应用于智能窗<sup>[3]</sup>、汽车防眩后视镜<sup>[4]</sup>等领域。传统 ECD 大多以玻璃为衬底材料, 随着高分子聚合物的出现, 柔性电致变色器件 (FECD) 逐渐成为研究热点。FECD 不仅具有优异的电致变色性能, 兼具质量轻、韧性高, 可应用在柔性电致变色显示器<sup>[5]</sup>、军事伪装<sup>[6,7]</sup>和航天航空<sup>[8]</sup>等领域中。

无机电致变色材料三氧化钨 (WO<sub>3</sub>) 薄膜因具有较大光学调制幅度、较高着色效率和较长使用寿命而被广泛研究<sup>[9]</sup>。在众多柔性衬底材料中, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 因其优异的光学和机械性能成为应用最为广泛的柔性衬底材料<sup>[10]</sup>。由于柔性衬底材料 PET 无法承受过高的温度, 选择适宜的低温制膜方法十分必要。Chou 等人<sup>[11]</sup>采用电沉积法制备 WO<sub>1-x</sub> 薄膜并研究电化学循环次数对薄膜性能的影响, 结果表明薄膜具有较大的电荷容量和光调制幅度, 但循环寿命较短。Sun 等人<sup>[12]</sup>采用声化学法制备 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米片, 并制成悬浮液滴涂在 ITO/PET 衬底上形成薄膜, 尽管该薄膜具有较好的电化学性能和循环稳定性, 但其呈淡黄色, 致色效果不佳。Leitzke 等人<sup>[13]</sup>采用溶胶

-凝胶法制备出光滑致密的 WO<sub>3</sub> 薄膜, 该薄膜具有良好的稳定性, 但着色效率较低。

掠射角磁控溅射是通过旋转衬底倾斜角度, 固定溅射粒子流方向与衬底法线方向之间的夹角。利用自阴影效应实现低温沉积纳米斜柱状结构 WO<sub>3</sub> 薄膜, 有效地增大比表面积, 为离子注入和脱出提供更多通道, 极大地提高了薄膜的电致变色性能, 且具有膜厚可控、膜基结合力强、成分均匀等优点<sup>[14,15]</sup>。因此本研究以不同的掠射角度在 ITO/PET 衬底上溅射沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜, 对薄膜的表面和断面形貌进行表征, 分析比较薄膜的电化学性能和光学性能, 优化出最佳掠射角度, 获得具有优异电致变色性能的 WO<sub>3</sub> 薄膜。

## 1 实验

选择 ITO/PET (2×5 cm<sup>2</sup>, 方阻 45 Ω/□) 作为衬底材料, 分别在无水乙醇和去离子水中超声清洗 20 min, 烘干待用。采用直流磁控反应溅射系统 (LLFI-600) 沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜, 靶材为金属钨靶 (直径  $\Phi=100$  mm, 纯度  $\geq 99.95\%$ )。当真空度小于  $4.0 \times 10^{-3}$  Pa 时, 先后通入氩气和氧气, 预溅射 5 min, 然后再沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜。控制溅射功率为 100 W, 氩气压强为 0.3 Pa、氧气压强为 0.2 Pa。掠射角度  $\alpha$  分别控制为 0°、30°、60°、80°

收稿日期: 2021-04-15

基金项目: 辽宁省高等学校创新人才支持计划 (LR2019044); 辽宁省自然科学基金指导计划项目 (2019-ZD-0540); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划 (RC190359); 广西信息材料重点实验室开放课题 (191007-K)

作者简介: 王冠杰, 男, 1996 年生, 硕士生, 沈阳大学机械工程学院, 辽宁 沈阳 110044, E-mail: 1746586994@qq.com

和  $85^\circ$ , 样品标记为  $\text{WO}_3$ - $n$  ( $n=0, 30, 60, 80, 85$ )。

采用日本日立公司生产的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM) 进行表面和断面形貌分析, 电压为 2 kV; 利用附带的牛津 350 型电子能谱仪 (EDS) 分析微区元素组成; 采用美国 PerkinElmer 公司生产 LAMBDA750 型紫外-可见分光光度计 (UV-Visible) 分析薄膜透光度, 波长扫描范围 300~800 nm; 采用荷兰 AUTOLAB 公司生产的 A25328 型电化学工作站对薄膜进行电化学性能测试, 使用传统的三电极体系, 沉积在 ITO/PET 衬底上的  $\text{WO}_3$  薄膜作为工作电极、金属铂片作为对电极、饱和  $\text{Hg}/\text{HgO}$  作为参比电极, 以 1 mol/L 高氯酸锂 ( $\text{LiClO}_4$ ) / 碳酸丙烯酯 (PC) 溶液为电解质溶液。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{WO}_3$ 薄膜的形貌

图 1 为不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上  $\text{WO}_3$  薄膜的表面和断面形貌。可以看出,  $\text{WO}_3$ -0 薄膜断面十分致密, 平整表面上分布有较大的颗粒;  $\text{WO}_3$ -30 薄膜断面仍保持致密结构, 但表面形貌发生改变, 出现较为密集的突起; 而  $\text{WO}_3$ -60、 $\text{WO}_3$ -80 和  $\text{WO}_3$ -85 薄膜表面形成了类似于山峰状形貌, 断面出现斜柱状结构, 该结构可使离子和电子更加易于在薄膜中扩散, 加深薄膜的致色程度, 提高  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色性能。结果表明当掠射角  $\alpha < 30^\circ$  时, 薄膜为致密结构; 只有当掠射

角  $\alpha > 60^\circ$  时, 薄膜才会形成斜柱状结构。影响斜柱状纳米结构的形成因素有阴影效应、表面扩散作用和体扩散作用。在掠射角溅射沉积过程中, 已形成的薄膜结构会影响后到达衬底上的溅射粒子, 产生自阴影效应, 导致择优生长; 当溅射粒子动能较大时, 会在表面和体内发生扩散, 促使薄膜表面变得平整光滑。由于阴影效应起决定性作用, 三者相互竞争后使得  $\text{WO}_3$  薄膜形成纳米斜柱状结构<sup>[16]</sup>。EDS 显示薄膜中仅含有 W、O 和 In 3 种元素, 其中 In 元素来自 ITO 薄膜, 表明薄膜为纯氧化钨薄膜, 未引入其它杂质。

### 2.2 $\text{WO}_3$ 薄膜的电化学性能

图 2a 为不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上  $\text{WO}_3$  薄膜的循环伏安曲线。与  $\text{WO}_3$ -0 和  $\text{WO}_3$ -30 相比,  $\text{WO}_3$ -60、 $\text{WO}_3$ -80 和  $\text{WO}_3$ -85 薄膜的还原峰电流密度值和氧化峰电流密度值均有所增加, 说明纳米斜柱状结构加速了离子和电子的迁移并提高了电荷容纳能力。与其它掠射角度相比,  $\text{WO}_3$ -80 薄膜具有最高的还原峰电流密度值和氧化峰电流密度值, 而  $\text{WO}_3$ -85 薄膜峰值略有下降可能归因于薄膜的疏松程度降低。循环伏安曲线面积的大小代表着单位面积电荷容量的多少, 与容纳电子和离子能力成正比。 $\text{WO}_3$ -80 薄膜具有最大的闭合面积, 说明在电化学循环过程中, 有更多的离子和电子注入/脱出, 表明其具有较高的电荷容量和较强的离子容纳能力。另外, 循环伏安曲线的阴极区和阳极区不对称, 说明离子的注入扩散速率与

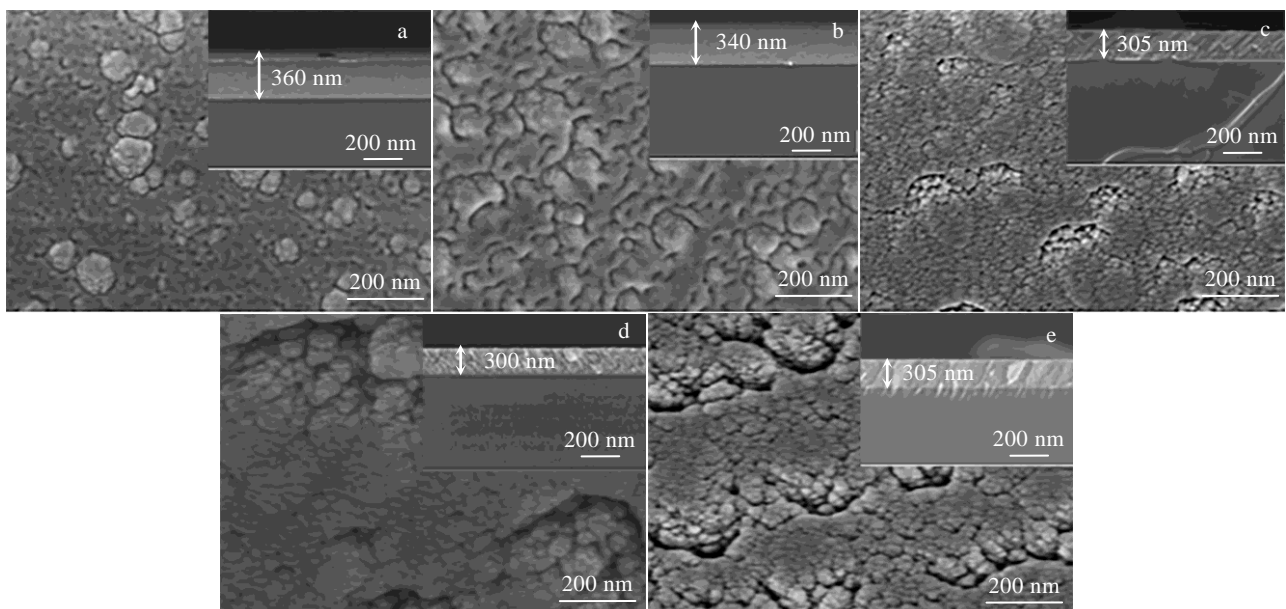


图 1 不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上  $\text{WO}_3$  薄膜的形貌 (插图为断面形貌)

Fig.1 Morphologies of  $\text{WO}_3$  thin films deposited on ITO/PET substrate at different glancing angles (the insets are cross-sectional morphologies): (a)  $\alpha=0^\circ$ , (b)  $\alpha=30^\circ$ , (c)  $\alpha=60^\circ$ , (d)  $\alpha=80^\circ$ , and (e)  $\alpha=85^\circ$

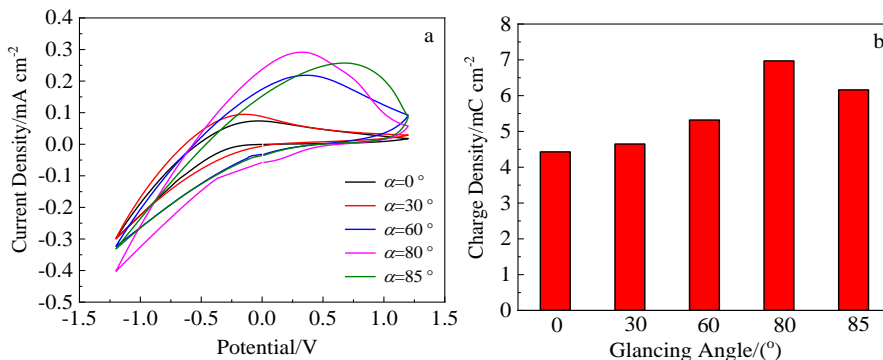


图 2 不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上 WO<sub>3</sub> 薄膜的循环伏安曲线和电荷密度(电压为 ±1.2 V, 扫速为 50 mV/s)

Fig.2 Cyclic voltammety curves (a) and charge density (b) of WO<sub>3</sub> thin films deposited on ITO/PET substrate at different glancing angles (potential of ±1.2 V, scanning speed of 50 mV/s)

脱出扩散速率不一致, 导致薄膜的致、褪色时间存在差异。计算出各个薄膜的电荷密度, 如图 2b 所示。WO<sub>3</sub>-80 薄膜的电荷密度(6.97 mC/cm<sup>2</sup>)远高于其它薄膜, 体现出其优异的电荷储存能力。

图 3 为不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上 WO<sub>3</sub> 薄膜在不同扫速下的循环伏安曲线。随着扫速的增加, 薄膜的循环伏安曲线仍保持较好的形状, 并且还原/氧化峰电流密度均有所提高, 说明薄膜具有良好的导电性。扫速的增加有利于离子的注入与脱出, 使薄膜发生更快的致/褪色反应。与 WO<sub>3</sub>-0 和 WO<sub>3</sub>-30 薄

膜相比, WO<sub>3</sub>-60、WO<sub>3</sub>-80 和 WO<sub>3</sub>-85 薄膜的还原/氧化峰电流密度比值更趋近于 1, 说明纳米斜柱状结构 WO<sub>3</sub> 薄膜的可逆性要明显优于致密 WO<sub>3</sub> 薄膜。将各个薄膜的还原/氧化峰电流密度值与扫速平方根作图(见图 4)。拟合后发现扫速平方根与还原/氧化峰电流密度值呈现出较好的线性关系, 表明扩散控制离子的迁移过程, 符合 WO<sub>3</sub> 薄膜电致变色机理的双注入模型<sup>[17]</sup>。其中, WO<sub>3</sub>-80 薄膜的线性相关系数(R=0.99)最高, 说明离子和电子在该薄膜中获得了最佳的扩散效果。根据 Randies-Sercik 公式<sup>[18]</sup>:

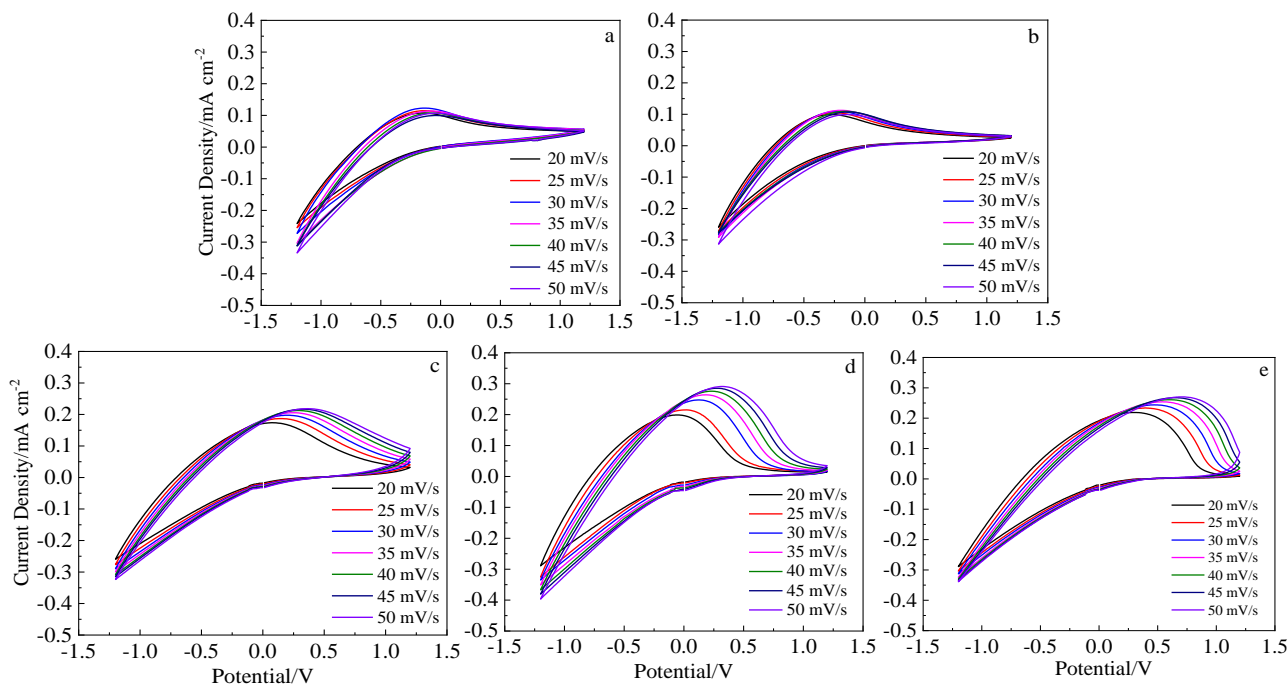


图 3 不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上 WO<sub>3</sub> 薄膜在不同扫速下的循环伏安曲线 (电压 ±1.2 V)

Fig.3 Cyclic voltammety curves of WO<sub>3</sub> thin films deposited on ITO/PET substrate at different glancing angles under different scanning speeds (±1.2 V): (a) α=0°; (b) α=30°; (c) α=60°; (d) α=80°; and (e) α=85°

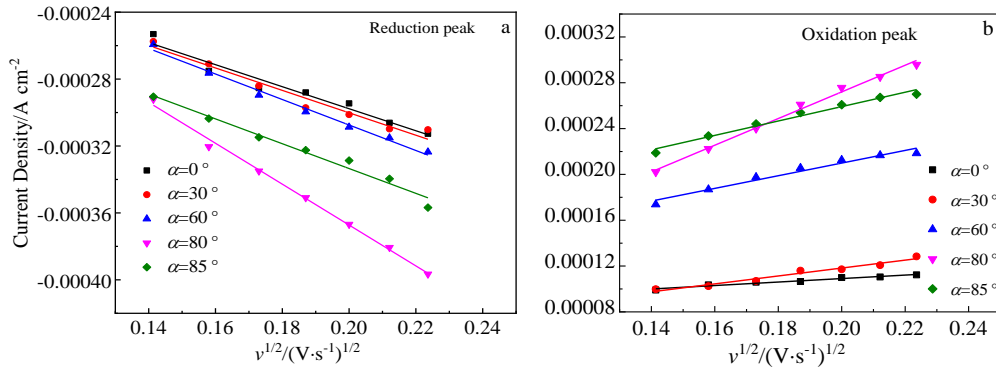


图 4 不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上 WO<sub>3</sub> 薄膜的还原/氧化峰电流密度与扫速平方根的关系

Fig.4 Reduction (a) and oxidation (b) peak current density of WO<sub>3</sub> thin films deposited on ITO/PET substrate at different glancing angles as a function of the square root of scanning speeds

$$i = 2.69 \times 10^5 A n^2 D^{\frac{3}{2}} C_0 v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中,  $i$  为还原/氧化峰电流密度,  $A$  为薄膜参与反应的有效面积,  $n$  为薄膜中电子数量 (假定为 1),  $D$  为扩散系数,  $C_0$  为电解质中锂离子浓度,  $v$  为循环伏安测试扫描速度。从而得到氧化还原峰电流密度与扫速平方根所作直线的斜率与离子扩散速率关系式为:

$$K = 2.69 \times 10^5 A n^2 D^{\frac{3}{2}} C_0 \quad (2)$$

计算出 WO<sub>3</sub> 薄膜的离子注入与脱出扩散速率, 结果列于表 1。可以看出纳米斜柱状薄膜的离子扩散速率均高于致密结构薄膜, 其中 WO<sub>3</sub>-80 薄膜的离子扩散速率高于其它薄膜 1 个数量级左右 ( $D_{in}=2.06 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{de}=1.86 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), 说明当施加相同电压时, 其致色效果最好且响应时间较短。薄膜的离子注入速率均高于离子脱出速率。当掠射角度  $\alpha=60^\circ$  时, 薄膜的离子注入速率几乎是离子脱出速率的 2 倍, 导致薄膜在多次循环后, 锂离子嵌入而无法脱出, 从而引起薄膜褪色效果衰减。

致/褪色响应时间是评价电致变色器件性能优劣的条件之一。响应时间为薄膜在致/褪色转变时, 其透光度变化达到 90% 所需要的时间<sup>[19]</sup>。通过计时电流测试确定 WO<sub>3</sub> 薄膜的响应时间。图 5 为 WO<sub>3</sub> 薄膜的计时电流曲线。表 2 列出了薄膜的具体响应时间, 其中  $t_c$  为致色时间,  $t_b$  为褪色时间。与致密结构 WO<sub>3</sub> 薄膜相比, 纳米斜柱状结构 WO<sub>3</sub> 薄膜的响应时间更短, 说明疏松的纳米结构有利于离子和电子的传输, 加快了薄膜的致/褪色转变。其中 WO<sub>3</sub>-80 薄膜显示出最快的致/褪色响应, 分别为 8.6 和 10.4 s。

WO<sub>3</sub> 薄膜的循环稳定性是其应用于电致变色器件的重要指标, 确保薄膜在多次循环后仍保持较大电荷容量十分重要, 为此考察了具有较大电荷密度和较快

离子扩散速率即 WO<sub>3</sub>-80 薄膜的循环稳定性, 如图 6 所示。电荷密度呈现先减小后逐渐稳定的趋势。第 1 次循环的曲线面积比第 100 次循环的曲线面积大很多, 意味着在循环初期薄膜的电荷密度下降较多。插图显示电荷密度随循环次数的变化, 可以看出薄膜的电荷密度在开始时有较大幅度的下降, 之后衰减幅度减小并趋于稳定。这是由于 WO<sub>3</sub> 主体结构具有 2 类离子陷阱点位, 分别是浅离子点位和深离子点位。在反向电场的作用下, 插入浅离子点位的锂离子可以完全从薄膜中脱出。但是, 插入深离子点位的锂离子将被牢牢捕获而无法脱出。在多次循环伏安测试后, 被捕获的锂离子会在 WO<sub>3</sub> 薄膜中不断累积, 从而减少薄膜的电荷密度, 降低致/褪色循环稳定性<sup>[20,21]</sup>。

### 2.3 WO<sub>3</sub> 薄膜的光学性能

透光度是衡量薄膜致色效果的一个基本指标。图 7 为不同掠射角度下沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜的透光度图谱以及致/褪色照片。所有薄膜的褪色态透光度均高于原始态, 说明薄膜具有优良的褪色效果。但是 WO<sub>3</sub>-0 和 WO<sub>3</sub>-30 薄膜的致色态透光度较高, 在波长 670 nm 处透光度接近 60%; 而 WO<sub>3</sub>-60、WO<sub>3</sub>-80 和 WO<sub>3</sub>-85 薄

表 1 WO<sub>3</sub> 薄膜试样的离子注入与脱出扩散速率

Table 1 Diffusion rates of ion injection and detachment of WO<sub>3</sub> thin film samples

Sample	Ion diffusion coefficient/cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	
	$D_{in}$	$D_{de}$
WO <sub>3</sub> -0	$5.99 \times 10^{-12}$	$3.19 \times 10^{-13}$
WO <sub>3</sub> -30	$6.20 \times 10^{-12}$	$1.65 \times 10^{-12}$
WO <sub>3</sub> -60	$8.02 \times 10^{-12}$	$4.21 \times 10^{-12}$
WO <sub>3</sub> -80	$2.06 \times 10^{-11}$	$1.86 \times 10^{-11}$
WO <sub>3</sub> -85	$7.61 \times 10^{-12}$	$5.45 \times 10^{-12}$

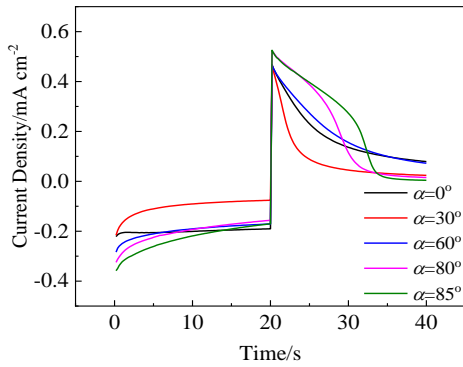


图 5 WO<sub>3</sub> 薄膜的计时电流曲线

Fig.5 Chronograph current curves of WO<sub>3</sub> thin films

表 2 WO<sub>3</sub> 薄膜试样的致/褪色响应时间

Table 2 Coloration and bleaching response time of WO<sub>3</sub> thin film samples

Sample	$t_c/s$	$t_b/s$
WO <sub>3</sub> -0	11.2	13.4
WO <sub>3</sub> -30	10.8	12.6
WO <sub>3</sub> -60	9.2	11.0
WO <sub>3</sub> -80	8.6	10.4
WO <sub>3</sub> -85	10.0	11.2

膜的致色态透光度较低，其中 WO<sub>3</sub>-80 在波长 670 nm 处透光度低至 35%，说明在不降低褪色效果的前提下，纳米斜柱状结构可以有效地提高 WO<sub>3</sub> 薄膜的光调制

幅度。一方面归因于纳米斜柱状结构可以使锂离子和电子更容易地注入与脱出；另一方面，这种结构能够有效增加比表面积，促使更多锂离子与氧化钨结合形成钨青铜，从而加深薄膜的致色深度。在波长 670 nm 处依次计算不同掠射角度下沉积 WO<sub>3</sub> 薄膜的光调制幅度，可以看到 WO<sub>3</sub>-80 薄膜具有最高的光调制幅度（46%），达到纳米线 WO<sub>3</sub> 薄膜<sup>[2]</sup>光调制幅度（23%）的 2 倍，兼具良好的柔韧性。

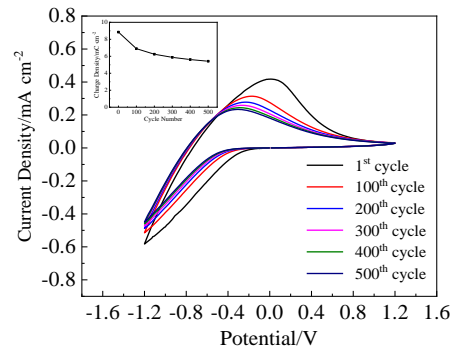


图 6 WO<sub>3</sub>-80 薄膜的 500 次循环伏安曲线 (插图为电荷密度随循环次数变化曲线)

Fig.6 Cyclic voltammetry curves of WO<sub>3</sub>-80 thin film during 500 cycles (the inset presents the change density with the cycle number)

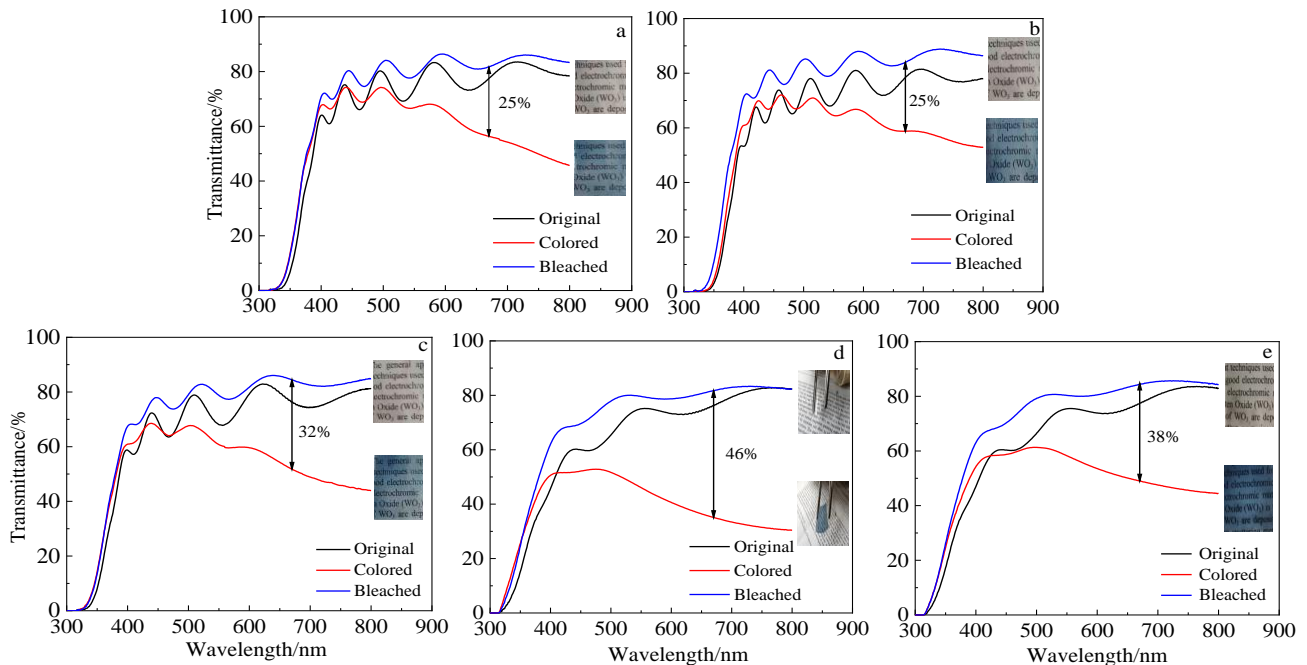
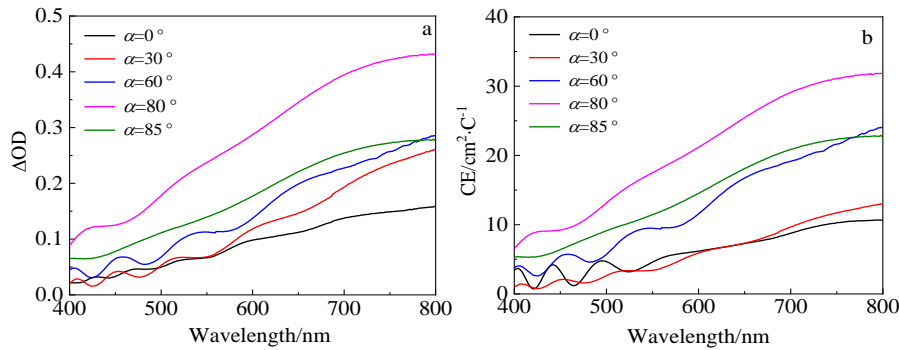


图 7 不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上 WO<sub>3</sub> 薄膜的透光度图谱及致/褪色照片

Fig.7 Transmittance spectra and coloring/bleaching photos of WO<sub>3</sub> films deposited on ITO/PET substrate at different glancing angles:

(a)  $\alpha=0^\circ$ ; (b)  $\alpha=30^\circ$ ; (c)  $\alpha=60^\circ$ ; (d)  $\alpha=80^\circ$ ; and (e)  $\alpha=85^\circ$

图8 不同掠射角度下沉积在 ITO/PET 衬底上  $\text{WO}_3$  薄膜的光学密度变化和着色效率曲线Fig.8  $\Delta\text{OD}$  (a) and  $\text{CE}$  (b) curves of  $\text{WO}_3$  thin films deposited on ITO/PET substrate at different glancing angles

光学密度变化( $\Delta\text{OD}$ )和着色效率( $\text{CE}$ )能够更加直观地评价  $\text{WO}_3$  薄膜电致变色性能的优劣。着色效率定义为光学密度的变化与电荷容量的比值。根据公式<sup>[22]</sup>:

$$\Delta\text{OD} = \lg\left(\frac{T_b}{T_c}\right) \quad (3)$$

$$\text{CE} = \frac{\Delta\text{OD}}{Q_{\text{in}}} \quad (4)$$

其中,  $T_b$  为褪色态透光度,  $T_c$  为着色态透光度,  $Q_{\text{in}}$  为单位面积注入电荷量。计算出不同掠射角度下沉积  $\text{WO}_3$  薄膜的光学密度和着色效率, 如图 8 所示。经计算, 不同掠射角度下沉积  $\text{WO}_3$  薄膜在波长 670 nm 处的光学密度值依次为 0.12, 0.16, 0.21, 0.37 和 0.23; 着色效率依次为 7.75, 8.06, 17.87, 27.05 和 19.32  $\text{cm}^2/\text{C}$ 。无论是光学密度还是着色效率,  $\text{WO}_3$ -80 薄膜都具有最高值, 说明在相同外加电压作用下, 它的致/褪色效果最佳, 即在相同光学密度时, 所需电荷量最少。薄膜着色效率(27.05  $\text{cm}^2/\text{C}$ )是 Leitzke 等人<sup>[13]</sup>制备致密  $\text{WO}_3$  薄膜着色效率 (14.91  $\text{cm}^2/\text{C}$ ) 的 2 倍。

### 3 结 论

1) 当掠射角  $\alpha < 30^\circ$  时,  $\text{WO}_3$  薄膜表面平整, 分布较大颗粒, 断面为致密结构; 当掠射角  $\alpha > 60^\circ$  时,  $\text{WO}_3$  薄膜具有疏松表面形貌, 断面为纳米斜柱状结构。

2) 纳米斜柱状结构  $\text{WO}_3$  薄膜的电致变色性能明显优于致密结构  $\text{WO}_3$  薄膜, 其中掠射角  $\alpha = 80^\circ$  制备  $\text{WO}_3$  薄膜具有最大的电荷密度 (6.97  $\text{mC}/\text{cm}^2$ )、最快的离子注入/脱出扩散速率 ( $D_{\text{in}} = 2.06 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_{\text{de}} = 1.86 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ )、最短的致/褪色响应时间 ( $t_c = 8.6 \text{ s}$ ,  $t_b = 10.4 \text{ s}$ )、最大的光调制幅度 (46%)、最好的着色效率 (27.05  $\text{cm}^2/\text{C}$ ) 及良好的循环稳定性。

#### 参考文献 References

- [1] Xu Zifang, Dai Yan, Ma Jun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(2): 451
- [2] Sun Jiangbo(孙江波), Zhang Jie(张杰), Wang Di(王迪) *et al.* *The Chinese Journal of Process Engineering*(过程工程学报)[J], 2019, 19(2): 400
- [3] Chen Chang(陈长), Yang Guang(杨光), Yang Fan(杨帆) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2016, 35(8): 11
- [4] Dong Ziyao(董子尧). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing Institute of Fashion Technology, 2012
- [5] Kim J W, Myoung J M. *Advanced Functional Materials*[J], 2019, 29(13): 1 808 911
- [6] Zhao Liang(赵亮), Li Xiaoxia(李晓霞), Guo Yuxiang(郭宇翔) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2019, 47(3): 42
- [7] Zhang Zihao(张紫浩), Gao Peng(高鹏), Pan Peng(潘鹏). *Electro-Optic Technology Application*(光电技术应用)[J], 2018, 33(1): 16
- [8] Zhang Xiang, Tian Yanlong, Li Wenjie *et al.* *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2019, 200: 109 916
- [9] Li Xiaojing(李晓静), Ge Chuanxin(葛传鑫), Wang Mingsong(王明松) *et al.* *Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(5): 161
- [10] Lee D K, Kim S, Oh S *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 8716
- [11] Chou J C, Ho P A, Yang C J *et al.* *Journal of Display Technology*[J], 2014, 10(10): 793
- [12] Sun S B, Lu T, Chang X T *et al.* *Materials Letters*[J], 2016, 185: 319
- [13] Leitzke D W, Cholant C M, Landarin D M *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2019, 683: 8
- [14] Wang M H, Chen Y, Gao B W *et al.* *Advanced Electronic Materials*[J], 2019, 5(5): 1 800 713
- [15] Yuangkaew T, Jaroenapibal P, Horprathum M *et al.* *Materials*

- Today: Proceedings*[J], 2018, 5(6): 13 886
- [16] Wang Meihan(王美涵), Wen Jiaying(温佳星), Chen Yun(陈 昉) *et al. Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2018, 33(12): 1303
- [17] Hashimoto S, Matsuoka H. *Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(2): 933
- [18] Shiyankovskaya I, Hepel M, Tewksbury E. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*[J], 2000, 3(3): 241
- [19] Yang Guangzhong, Hua Chenzheng, Khan Shahid *et al. Electrochimica Acta*[J], 2018, 260: 274
- [20] Zhou Kailing, Wang Hao, Liu Jingbing *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2020, 167(10): 106 502
- [21] Wen R T, Granqvist C G, Niklasson G A. *Nature Materials*[J], 2015, 14(10): 996
- [22] Zhu Ying, Xie Lingling, Chang Tianci *et al. Electrochimica Acta*[J], 2019, 317: 10

## Electrochromic Properties of WO<sub>3</sub> Thin Films Deposited on ITO/PET Substrates by Glancing Angle Magnetron Sputtering

Wang Guanjie<sup>1</sup>, Wang Meihan<sup>1</sup>, Wen Zhe<sup>1</sup>, Wei Liying<sup>1</sup>, Lei Hao<sup>2</sup>, Sun Lixian<sup>3</sup>, Xu Fen<sup>3</sup>

(1. Shenyang University, Shenyang 110044, China)

(2. Aluminum Valley Industrial Technology Institute, Zouping 256200, China)

(3. Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

**Abstract:** WO<sub>3</sub> thin films were deposited on ITO/PET substrates by DC magnetron reactive sputtering at different glancing angles. The surface and cross-section morphologies as well as chemical composition of WO<sub>3</sub> thin film were characterized by field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS). Electrochemical and optical performances were measured by electrochemical workstation and UV-vis spectrophotometer. The results show that the film surface forms a mountain-like morphology as the glancing angle  $\alpha > 60^\circ$ , and the cross-section presents slant nano-columnar structure, which is beneficial to the migration of ions and electrons. As the glancing angle  $\alpha = 80^\circ$ , WO<sub>3</sub> thin film has the fastest ion diffusion rate and the largest light modulation amplitude. The colorization efficiency reaches to 27.05 cm<sup>2</sup>/C. Furthermore, the film also shows fast response and good cycle stability.

**Key words:** WO<sub>3</sub> thin films; ITO/PET substrate; DC magnetron reactive sputtering; glancing angle; electrochromic properties

---

Corresponding author: Wang Meihan, Ph. D., Professor, Shenyang University, Shenyang 110044, P. R. China, E-mail: mhwang@syu.edu.cn