

优化磁控溅射法氧化钨薄膜的膜层微观结构对电致变色性能的影响

初文静^{1*} 张喜强¹ 施瑕玉¹ 郑友伟¹ 林俊良¹ 陈明亿¹ 林金锡² 林金汉² 袁宁一³

¹常州亚玛顿股份有限公司光电玻璃省重点实验室 江苏 常州 213000

²常州亚玛顿股份有限公司 江苏 常州 213000

³常州大学光伏科学与工程协同创新中心 江苏 常州 213000

摘要 利用磁控溅射法在不同工作压强下制备氧化钨薄膜,探究工作压强对氧化钨膜层微观结构的调控作用,并研究氧化钨膜层微观结构对其电致变色性能的影响。利用 XRD 分析样品的晶型结构,用 AFM 分析样品的表面形貌结构和表面粗糙度,用 SEM 表征样品的截面结构,用椭偏仪测试样品的膜厚及折射率,通过 EMA 模型分析样品之间的相对孔隙率,通过交流阻抗、循环伏安、双电位阶跃计时电流和透光率测试表征膜层微观结构对氧化钨电致变色性能的影响。研究表明:制备的氧化钨薄膜属于非晶相;表面呈峰状结构;随工作压强增大,氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松,孔隙率越大,Li⁺迁移速率越快,着色时间越短,循环寿命越短;最佳膜层微观结构下,氧化钨薄膜光学密度差达 0.64,循环寿命次数达 1500 次。

关键词 磁控溅射;氧化钨薄膜;工作压强;微观结构;电致变色性能

中图分类号 O484

文献标识码 A

Optimizing Thin Film Micro-structure of the Electrochromic Tungsten Oxide (WO₃) Films Deposited by Magnetron Sputtering to the Effect of Electrochromic Performance

Chu Wenjing^{1*} Zhang Xiqiang¹ Shi Xiayu¹ Zheng Youwei¹ Lin Chunliang¹ Chen Mingyi¹
Lin Jinxi² Lin Jinhan² Yuan Ningyi³

¹Provincial Photoelectric Glass Key Laboratory, Changzhou Almaden CO., Ltd., Jiangsu, Changzhou 213000, China

²Changzhou Almaden CO., Ltd., Jiangsu, Changzhou 213000, China

³Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Jiangsu, Changzhou 213000, China

Abstract In this paper, the regulating effect of working pressure on the tungsten oxide (WO₃) film microstructure and the influence of microstructure on the electrochromic performance of WO₃ have been studied. The crystal structure, surface morphology, surface roughness, cross-section structure, film thickness, film refractive index and relative porosity of WO₃ samples were analyzed by XRD, AFM, SEM, Spectroscopic ellipsometry and EMA model. The influence of microstructure on the electrochromic performance of WO₃ has been studied by the electrochemical impedance, cyclic voltammograms, amperometric responses and transmittance test. The experimental results have shown that WO₃ was amorphous phase and the surface belongs to peak shaped structure. With the

收稿日期: 年-月-日; 收到修改稿日期: 年-月-日

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51335002)

作者简介: 初文静(1989-), 女, 硕士, 工程师, 主要从事光电材料方面的研究。 E-mail: wjchu@czamd.com

*通信联系人。 E-mail: wjchu@czamd.com

increase of working pressure, WO_3 film microstructure becomes loose and the porosity tends to be bigger. Li^+ is easy to migrate which causes the shorter electrochromic response time and the adhesion between WO_3 film and conductive glass is weakened which results in reduction of cycle lifetime. When the film microstructure was optimal, the optical density (ΔOD) of WO_3 was 0.64 as well as a cycle lifetime up to 1500 cycles.

Keywords magnetron sputtering; tungsten oxide films; working pressure; microscopic structure; electrochromic performance

OCIS Codes 160.2100; 230.2090; 310.3840; 310.6860

1 引言

电致变色是指由于外加电场方向和强度的变化而引起材料可逆的氧化或还原反应,从而导致其颜色改变的现象。自 1973 年 S. K. Deb 发现 WO_3 具有电致变色现象以来^[1], 科学家对其进行了大量的研究和探索。 WO_3 膜因具有电化学循环可逆性好、光学密度差大、着色效率高、响应时间短、记忆时间和循环寿命长等特性, 被广泛应用于智能窗、防眩光后视镜、护目镜、显示器和光转换设备等领域^[2]。但随着对使用性能要求的提高, 如何改善 WO_3 膜的电致变色性能成为各家研究的重点。

研究发现, 通过调整膜层组份和微观结构可以改善 WO_3 膜层的电致变色性能。例如, 通过磁控溅射法掺杂 Mo 和 Ta 提高 WO_3 膜的着色效率和循环寿命^[3,4], 通过磁控溅射法制备 $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ 叠层结构加快变色速率和提高循环寿命^[5], 通过水热法制备 WO_3 纳米棒或纳米线加快变色速率^[6]、通过溶胶-凝胶法制备三维有序介孔 WO_3 膜层加快变色速率和提高循环寿命^[7] 等。多孔疏松的膜层结构可以提高质子的迁移速率, 加速变色过程, 缩短响应时间, 目前制备多孔的 WO_3 膜层结构大多采用溶胶-凝胶法和水热法分别通过添加可降解的模板剂的方式和生长不同形状 WO_3 的方式实现, 但湿化学法存在大面积制备膜层不稳定的问题, 还未实现工业化生产, 而磁控溅射法是目前工业上大面积生产 WO_3 材料使用最多的一种方法, 主要研究掺杂及多层结构对 WO_3 电致变色性能的影响, 而在调控微观结构改善性能的方面研究较少。

本文采用直流反应磁控溅射法制备氧化钨薄膜, 通过研究工作压强对调控氧化钨膜层微观结构的作用, 讨论氧化钨膜层微观结构对电致变色性能的影响。

2 实验

2.1 样品制备

采用直流反应磁控溅射工艺沉积氧化钨薄膜, 氧化钨陶瓷靶 (直径 $\Phi 50.8\text{mm}$, $\text{WO}_{2.90}$); 基片为 $30\times 40\text{mm}$ 的 ITO 透明导电玻璃, 其方块电阻为 $70\ \Omega/\square$; 溅射气氛为 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 的混合气体 (纯度均为 99.999%); 基片与靶材的间距为 15cm , 转速为 $30\text{r}/\text{min}$, 背景压强抽至 8.6

$\times 10^{-4}$ Pa, 工作压强为 0.9–2.3Pa, 在室温下溅射镀膜, 薄膜样品厚度偏差控制在 ± 6 nm 以内。溅射工艺参数如下表 1。

表 1 样品制备的工艺参数
Tab.1 Process parameters of sample preparation

Sample No.	Working pressure / Pa	O ₂ : Ar	Sputtering power / W	Thickness / nm
1	0.9			301.91
2	1.1			297.32
3	1.4	1:2.6	80	297.57
4	1.9			290.83
5	2.3			296.22

备注: 氧气及氩气的控制精度达 $\pm 1\%$ F.S., 重复精度达 $\pm 0.2\%$ F.S.。

2.2 测试表征

采用 D-MAX 2500 X-射线衍射仪表征材料的物相; 采用 NANOWIZARD3 型原子力显微镜表征样品表面形貌及粗糙度; 采用德国 SUPRA55 型场发射扫描电镜表征样品截面形貌; 采用 Perkin Elmer Lambda 950 型紫外-可见近红外分光光度计测试样品的光学透光率; 采用美国 J. A. Woollam 公司 M2000XI-T-solar 型光谱椭偏仪测量样品的膜厚、折射率及孔隙率; 采用德国 Zahner 公司的 Zennium 电化学工作站测试样品的电致变色性能、循环寿命及电化学阻抗等测试, 变色性能、循环寿命和电化学阻抗测试是采用三电极体系在 0.1M LiClO₄ 的 PC 溶液中进行的, 电化学阻抗是在频率为 0.1–10⁴Hz 和扰幅为 5mV 下测试的。所有测试均在室温环境 (297K) 下进行。

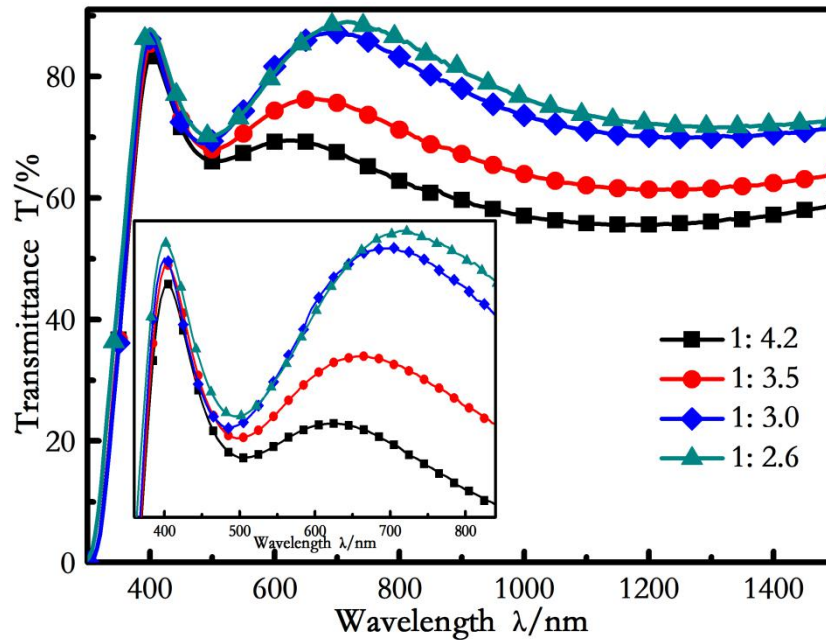
3 结果及讨论

3.1 确定制备氧化钨薄膜的氧氩比参数

本实验选用的是缺氧的 WO_x 陶瓷靶, 因此需要通入一定量的氧气作为工作气体, 以保证氧化钨膜层的化学配比。在保持工作压强 0.9Pa 和溅射功率 80W 不变的前提下, 改变氧氩比制备相同厚度的氧化钨薄膜。图 1 给出了不同氧氩比条件下制备的氧化钨薄膜的透光率图谱, 根据图中所示, 随着氧氩比的增加, 氧化钨薄膜的透光率不断增加, 当氧氩比增加到 1:2.6 时, 透光率增益趋于饱和, 如图 1 表中所示, 可见区域透光率略微减小, 红外区域透光率增益减小。原因是当氧氩比过小, 氧化钨薄膜处于缺氧状态, 偏离标准化学配比; 当氧氩比增大, 氧化钨薄膜达到标准化学配比; 当氧氩比继续增大, 透光率增益趋于饱和, 因此选用 1:2.6 的氧氩比作为后续实验参数, 当工作压强高于 0.9Pa 时, 氧气分压越高, 可以保证氧化钨膜层的标准化学配比。

为验证不同工作压强下氧氩比 1:2.6 可以保证氧化钨膜层的标准化学配比, 在保持氧氩

比 1:2.6 和溅射功率 80W 不变的前提下, 改变工作压强制备相同厚度的氧化钨薄膜。图 2 是不同工作压强下制备的氧化钨膜的透光率图谱, 根据图中所示, 工作压强增加, 透光率变化较小, 达到饱和状态, 因此氧氩比 1:2.6 可以保证氧化钨膜层的标准化学配比。

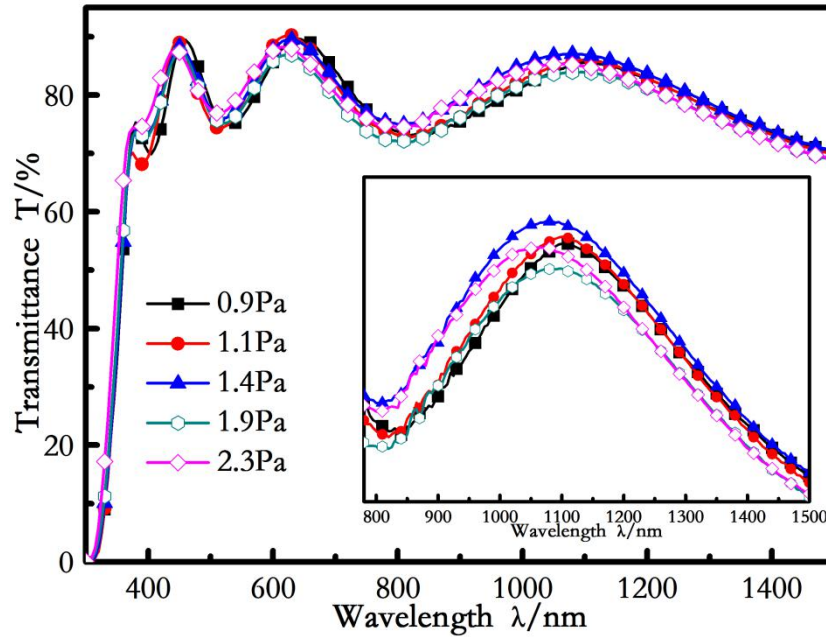


O ₂ :Ar	1:4.2	1:3.5	1:3.0	1:2.6
T(Light)*	67.78%	71.41%	75.76%	74.93%
T(IR)*	58.36%	65.33%	75.27%	78.22%

备注: *—ISO 9050 标准

图 1 不同氧氩比条件下各样品的透光率图谱(插图为 360nm-840nm 区域的放大图)及在可见和红外区域的平均透光率

Fig.1 Transmittance spectra of the sample under the condition of different ratio O₂/Ar (inset showing the amplification of 360nm to 840nm region) and the average transmittance of WO₃ films in visible region and infrared region



Working pressure / Pa	0.9	1.1	1.4	1.9	2.3
T(Light)*	80.01%	81.18%	81.52%	80.17%	82.22%
T(IR)*	78.51%	78.92%	80.81%	77.90%	79.68%

备注：*—ISO 9050 标准

图 2 不同工作压强下各样品的透光率谱图(插图为 780nm-1500nm 区域的放大图)及在可见和红外区域的平均透光率

Fig.2 Transmittance spectra of the sample under the condition of different working pressure (inset showing the amplification of 780nm to 1500nm region) and the average transmittance of WO_3 films in visible region and infrared region

3.2 不同工作压强下的氧化钨薄膜的形貌结构与晶型分析

图 3 为保持溅射功率 80W, 氧氩比 1:2.6 不变, 在工作压强为 0.9, 1.4 和 2.3Pa 条件下制备的 WO_3 薄膜的 AFM 形貌图, 与 AFM 形貌图相对应的粗糙度如图 3 (d) 所示。由图 3 可以看出, 氧化钨薄膜表面呈峰状结构, 且随着工作压强的增加, WO_3 薄膜表面峰状结构越来越大, 表面膜层越来越疏松, 粗糙度也越来越大。这是因为, 当工作压强较低时, 靶材溅射出的粒子在入射到衬底表面的过程中没有经过过多的碰撞, 能量损失较小, 所以溅射粒子的高能量使其在沉积时具有较高的扩散能力, 进而提高氧化钨膜层的致密度; 而当工作压强增大时, 气体分子与电子之间的碰撞增多, 气体离化率增加, Ar^+ 、 O^- 等离子密度增加, 单位面积溅射出粒子增多, 会增加溅射粒子间以及与气体分子间的碰撞几率, 溅射粒子的能量损失也增加, 粒子动能减小, 粒子团聚增多, 从而使氧化钨膜层表面粗糙度增加^[8]。

图 4 是不同工作压强下制备的氧化钨薄膜的 SEM 截面图, 从图中可以清晰的看出随工作压强的增加, 颗粒尺寸越大, 氧化钨膜层空隙越大, 薄膜越疏松, 即 0.9Pa 下制备的氧化钨薄膜最致密, 2.3Pa 下制备的氧化钨薄膜最疏松, 1.4Pa 下制备的氧化钨薄膜疏松度适中,

与 AFM 结论一致。

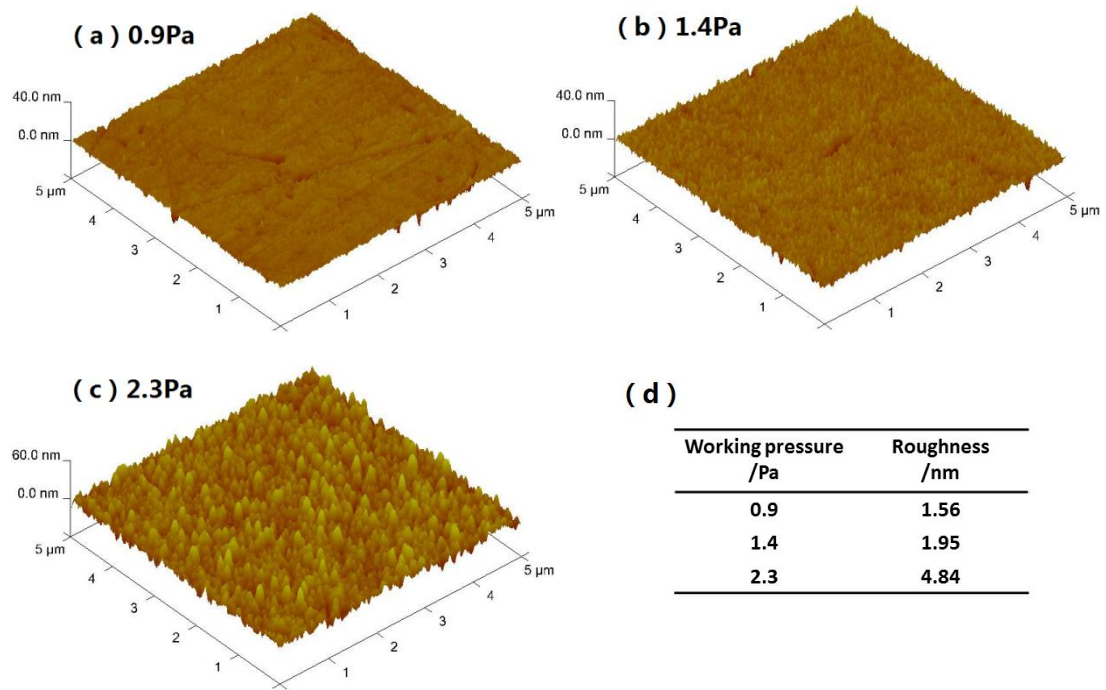


图 3 不同工作压强下氧化钨膜的 AFM (a~c) 和粗糙度分析 (d)

Fig.3 The AFM (a~c) and roughness (d) analysis on the surface of tungsten oxides under the condition of different working pressure

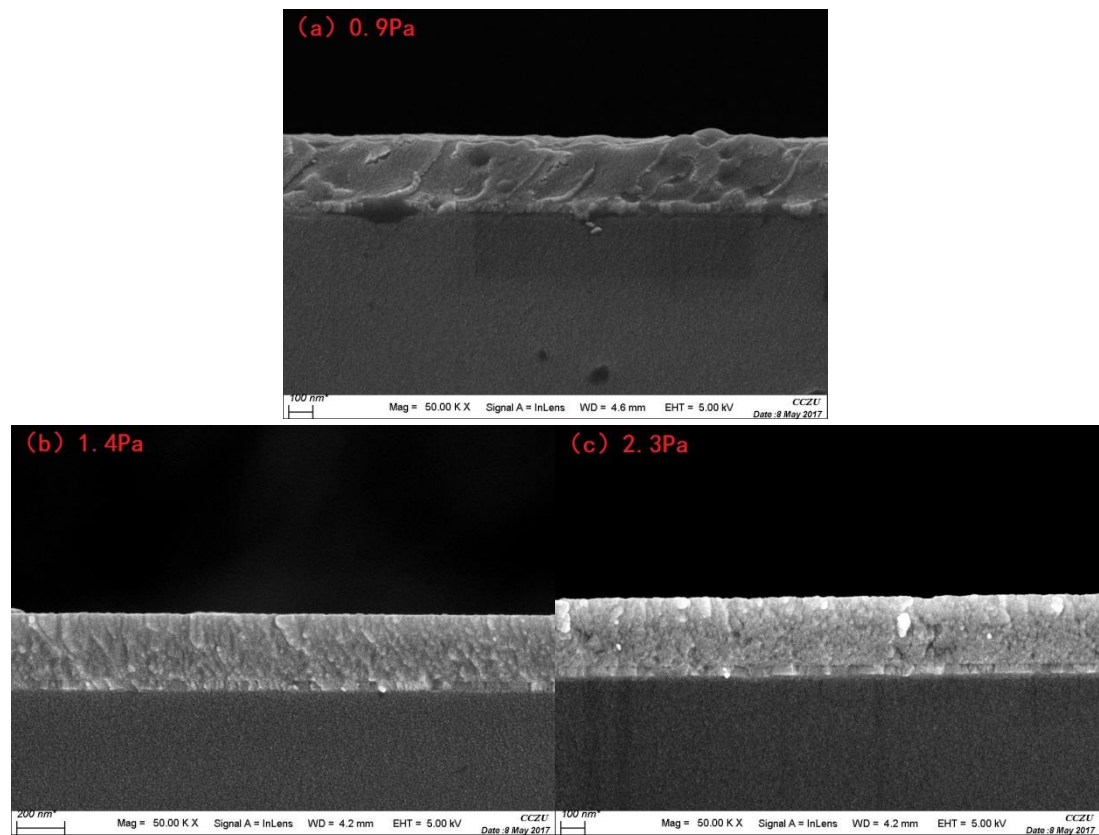


图 4 不同工作压强下氧化钨膜的 SEM (a~c)

Fig.4 The SEM (a~c) analysis of tungsten oxides film under the condition of different working pressure

不同工作压强下在 ITO 导电玻璃上镀的氧化钨薄膜的 XRD 图谱如图 5 所示, 图中曲线 b、

c、d、e 的出峰位置与 ITO 晶型标准曲线 a 的特征峰相对应，没有出现结晶型氧化钨的特征峰，因此本实验不同工作压强下制备的氧化钨薄膜是非晶态的，与文献报道相符^[9]。

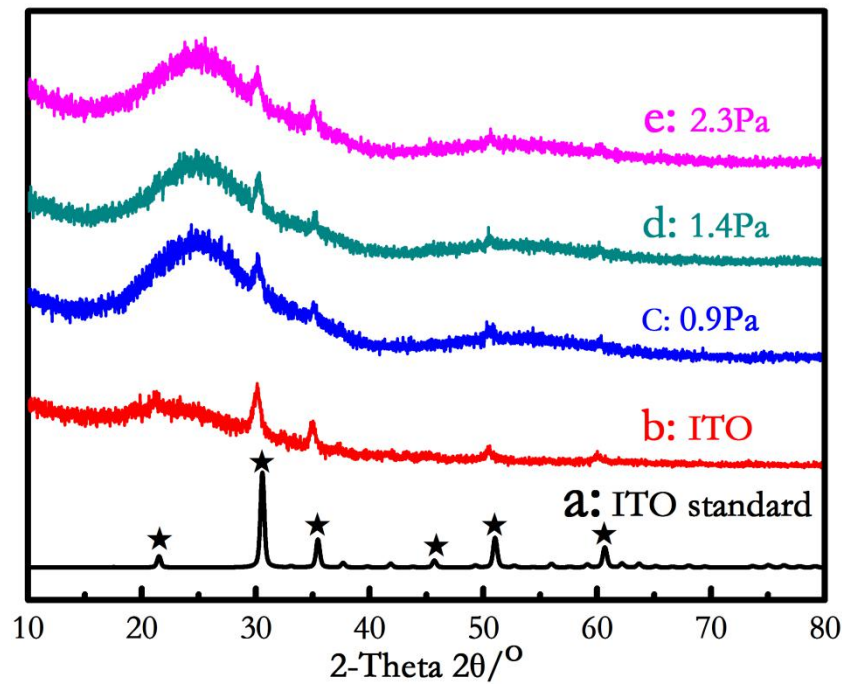


图 5 不同工作压强下的氧化钨及 ITO 的 XRD 谱图

Fig.5 The XRD spectrum of ITO and tungsten oxides under the condition of different working pressure

3.3 不同工作压强下的氧化钨薄膜的孔隙率及光学性质

溅射镀膜时，工作压强的大小会直接影响镀膜的沉积速率和膜层的结构。如表 2 所示，工作压强越大，氧化钨膜的折射率越小，折射率主要与膜层的化学配比、结晶程度及膜层微观结构有关。根据 3.1 节的氧钨比讨论和 3.2 节的 XRD 测试结果可知不同工作压强下的 WO_3 膜层的化学配比和结晶程度相同，根据 3.2 节的 AFM 和 SEM 分析可知工作压强影响膜层微观结构的疏松程度，因此本实验中折射率主要与膜层微观结构的疏松程度有关。不同工作压强下制备的氧化钨膜层的孔隙率如表 2 所示，随工作压强的增大，折射率减小，孔隙率相对增大，侧面印证膜层微观结构更疏松，与 SEM 分析一致。

表 2 不同工作压强下的氧化钨膜的折射率和孔隙率

Tab.2 The refractive index and porosity of tungsten oxides films under the condition of different working pressure

Working pressure / Pa	0.9	1.1	1.4	1.9	2.3
Refractive index / @632.8nm	2.1524	2.1165	2.1043	2.0676	2.0524
Porosity / %	0	3.9	5	8.1	9.4

备注：孔隙率—以 0.9Pa 下制备的氧化钨材料的介电参数为基础，通过 EMA 模型拟合其它工作压强下氧化钨膜层的孔隙率(即相对于 0.9Pa 下制备的氧化钨膜层的相对孔隙率，拟合原理参照公式(1, 2))

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_{\text{eff}} + 2\epsilon_{\text{air}}} = f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{\text{air}}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{\text{air}}} \quad (1)$$

$$f = 1 - f_1 \quad (2)$$

其中, ϵ_{eff} —复合介电函数;

ϵ_{air} —空气介电函数;

ϵ_1 —氧化钨介电函数;

f_1 —氧化钨体积含量

f —孔隙率

3.4 氧化钨薄膜的电化学性质

电化学阻抗谱图的 Nyquist 图可以反映电极表面与电解质溶液界面处的电荷转移阻力大小^[10]。如图 6 所示, 不同工作压强下制备的氧化钨膜的曲线与 X 轴的角度差异很大, 相应的阻抗顺序: $(\text{WO}_3/\text{ITO})_{0.9\text{Pa}} > (\text{WO}_3/\text{ITO})_{1.1\text{Pa}} > (\text{WO}_3/\text{ITO})_{1.4\text{Pa}} > (\text{WO}_3/\text{ITO})_{1.9\text{Pa}} > (\text{WO}_3/\text{ITO})_{2.3\text{Pa}}$ 。工作压强越大, 阻抗越小, 表明界面处电荷转移阻力越小, 即氧化钨膜层越疏松, 电解质中 Li^+ 在氧化钨膜表面的迁移越快。原因是工作压强越大, 氧化钨膜层微观结构越疏松, 越有利于 Li^+ 的注入, 因此阻抗越小。

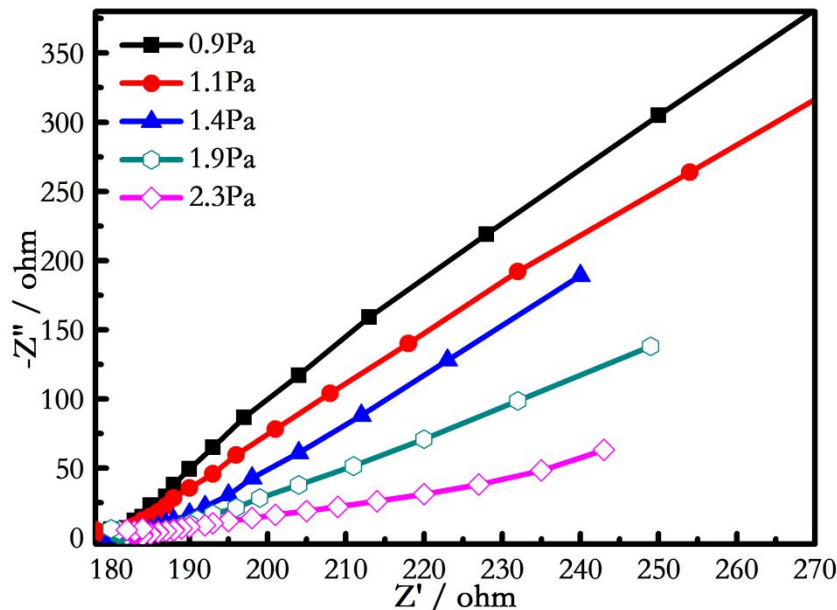


图 6 不同工作压强下制备的氧化钨薄膜的电化学阻抗图谱 (Nyquist)

Fig.6 The electrochemical impedance spectroscopy (Nyquist) of the tungsten oxides films under the condition of different working pressure

3.5 氧化钨薄膜的变色性能

为了考察氧化钨薄膜膜层微观结构对氧化钨薄膜电致变色性能的影响, 分别对 0.9Pa、1.1Pa、1.4Pa、1.9Pa 和 2.3Pa 工作压强下制备的不同程度微观结构的氧化钨薄膜进行循环伏安测试及双电位阶跃计时电流测试, 测试结果如图 7 所示。

图 7 (a) 是不同疏松程度膜层微观结构的氧化钨薄膜的循环伏安测试, 其电压范围是 $+1V \sim -1V$, 扫描速率是 $20mV/s$, 曲线所围面积的大小代表薄膜的离子注入量 (即薄膜储存离子的能力)^[11]。从图中看出 0.9Pa 下制备的致密膜层微观结构的氧化钨薄膜的离子储存能力最差, 随着工作压强的增大, 膜层微观结构越疏松, 膜层储存离子的能力增加, 增加到 1.4Pa 后, 曲线所围面积变化不大, 表明工作压强增大到一定值后, 离子储存能力不再随氧化钨薄膜膜层微观结构的疏松程度而变化, 薄膜储存离子的能力趋于稳定。当电压扫向 $-1V$ 时, Li^+ 插入发生 W^{6+} 到 W^{5+} 的还原, 出现着色现象; 当电压扫向 $+1V$ 时, Li^+ 脱出发生 W^{5+} 到 W^{6+} 的氧化, 出现褪色现象。0.9Pa 和 1.1Pa 下制备的氧化钨膜在电位为 $+1V$ 时电流未达到零, 表明氧化钨膜未完全褪色, 原因是氧化钨表面较致密的膜层微观结构对 Li^+ 的迁移有较大阻力, Li^+ 未完全迁移出; 而对比 1.4Pa、1.9Pa 和 2.3Pa 曲线发现, 工作压强增大, 氧化钨薄膜的峰电位减小, 在电位为 $+1V$ 时电流为零, 且随工作压强增大, 电流变为零的速度越快, 表明薄膜膜层微观结构达到一定疏松程度后, 氧化钨膜褪色完全, Li^+ 可全部迁移出, 且随疏松程度的增大, 氧化钨膜的褪色速度越快。其原因是氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松, 对 Li^+ 的迁移阻力越小, 越利于 Li^+ 的迁移。

图 7 (b) 是不同工作压强下制备的不同疏松程度膜层微观结构的氧化钨薄膜的双电位阶跃计时电流曲线^[12], 从图中看出 0.9Pa 和 1.1Pa 下制备的氧化钨膜在褪色过程中, 电流未变为零, 表明较致密程度的膜层微观结构使 Li^+ 未能完全迁出, 导致褪色不完全; 1.4Pa、1.9Pa 和 2.3Pa 下的氧化钨膜在褪色过程中电流变为零, 且随工作压强增大, 膜层微观结构越疏松, 电流变为零的速度越快, 表明一定疏松程度的膜层微观结构使 Li^+ 完全迁出, 褪色完全, 且随疏松程度的增大, 褪色越快, 与循环伏安测试结果一致。

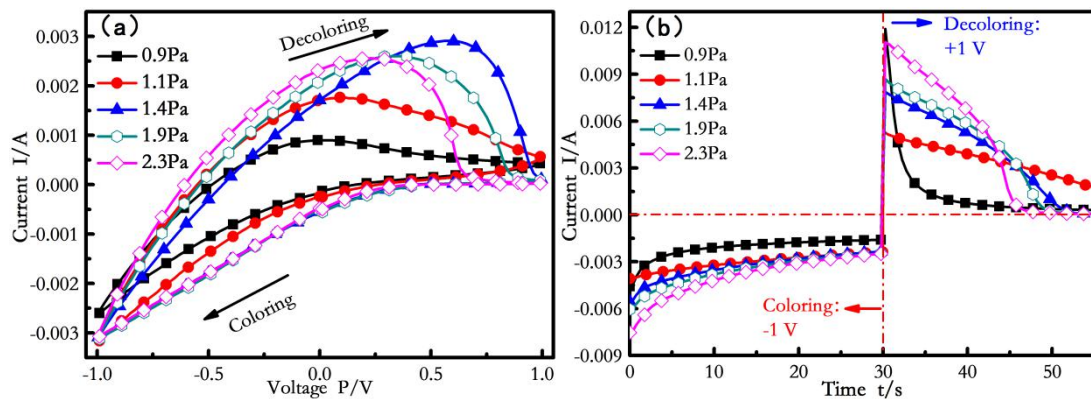


图 7 不同工作压强下的氧化钨膜的循环伏安曲线(a)和双电位阶跃计时电流曲线(b)

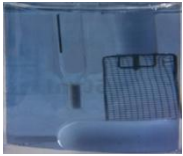
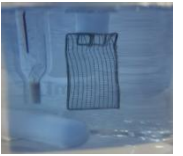


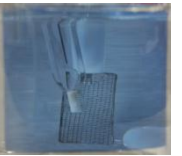





Fig.7 The cyclic voltammograms (a) and amperometric responses (b) of the tungsten oxides films under the condition of different working pressure

为更直观的观察氧化钨薄膜膜层微观结构对其电致变色性能的影响, 将不同疏松程度膜

层微观结构的氧化钨膜的着色态和褪色态列出，如表 3 所示。从表 3 中看出，具有较致密膜层微观结构的氧化钨膜（即 0.9Pa 和 1.1Pa 下制备）褪色不完全，而具有相对较疏松膜层微观结构的氧化钨膜（即 1.4Pa、1.9Pa 和 2.3Pa 下制备）褪色完全。

表 3 不同工作压强下的氧化钨膜的着色态和褪色态

Tab.3 The photo of the colored and bleached WO₃ films under the condition of different working pressure

Working pressure	0.9Pa	1.1Pa	1.4Pa	1.9Pa	2.3Pa
Colored state					
Bleached state					

3.6 氧化钨膜的循环寿命性能

循环寿命是评价氧化钨薄膜电致变色性能的重要指标，可通过双电位阶跃计时电流法测试判断氧化钨膜的循环寿命^[13]。图 8（a）和（b）分别是 1.4Pa 和 1.9Pa 下制备的氧化钨膜的双电位阶跃计时电流曲线，从图中曲线看出，1.4Pa 下制备的氧化钨膜经过 1500 次循环后，电流变化不大，而 1.9Pa 下制备的氧化钨膜经过 1000 次循环后，电流减小约 27%，原因是工作压强增大，氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松，与基板的附着力越差，循环过程中易脱落。图 9（a）和（b）分别是 1.4Pa 和 1.9Pa 下制备的氧化钨膜经图 8 循环测试前后的着色褪色透光率谱图，通过循环前后的透光率谱图对比发现，1.4Pa 和 1.9Pa 下制备的氧化钨膜经过循环测试后光学密度差（ ΔOD 根据公式（3）计算， $n=630nm$ ）分别从 0.64 变到 0.61 和从 0.61 变到 0.31。根据表 4 中循环前后的透光率发现：1.4Pa 下制备的氧化钨膜着色态在可见和红外区域透光率分别增加 2.31% 和 2.72%；而 1.9Pa 下制备的氧化钨膜着色态在可见和红外区域透光率分别增加 20.51% 和 18.02%。综上所述，氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松，着色褪色速率越快，且褪色越完全，但膜层的附着力越差，循环寿命越差，根据变色效果和循环寿命判定 1.4Pa 下制备的以上所述疏松程度的膜层微观结构氧化钨薄膜的电致变色性能最佳。

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

其中， ΔOD —光学密度差；

T_b —褪色态的透光率；

T_c —着色态的透光率。

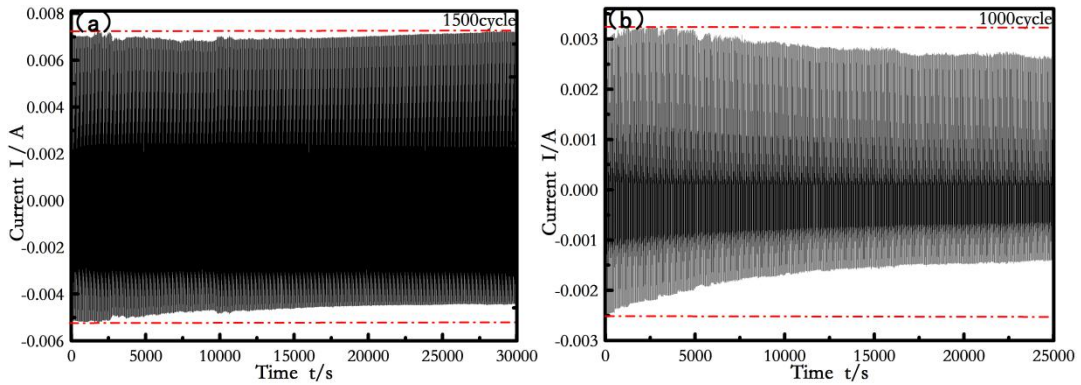


图 8 不同工作压强下的氧化钨膜的循环寿命(a、b)

(a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

Fig.8 The cycle lifetime (a、b) of WO_3 films under the condition of different working pressure:

(a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

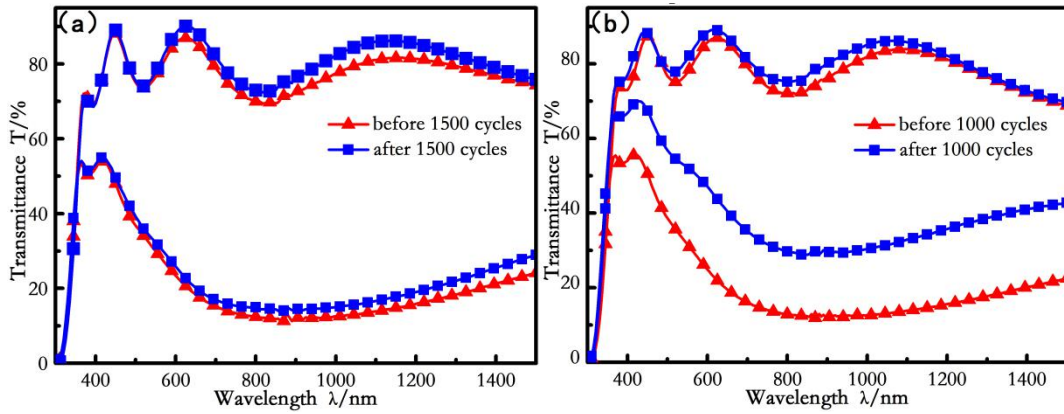


图 9 不同工作压强下的氧化钨膜循环测试前、后的透光率谱图(a、b)

(a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

Fig.9 The transmittance spectra (a、b) of WO_3 films under the condition of different working pressure:

(a) 1.4 Pa; (b) 1.9 Pa

表 4 不同工作压强下的氧化钨膜循环前后着色褪色透光率

Tab.4 The average transmittance of WO_3 films in visible region and infrared region

Working pressure	1.4Pa				1.9Pa			
	Before 1500 cycles		After 1500 cycles		Before 1000 cycles		After 1000 cycles	
State	Colored	Bleached	Colored	Bleached	Colored	Bleached	Colored	Bleached
T(Light)*	29.28%	79.27%	31.59%	80.81%	30.92%	80.17%	51.43%	83.06%
T(IR)*	13.74%	75.78%	16.46%	79.65%	13.85%	77.90%	32.05%	80.49%

备注：*—ISO 9050 标准

4 结论

采用直流反应磁控溅射法制备氧化钨薄膜材料，通过调整溅射工艺参数优化氧化钨膜层表面及内部微观结构，制备出电致变色性能优异的氧化钨膜，并得到以下几点结论。

- (1) 采用直流反应磁控溅射法制备的氧化钨薄膜表面为峰状结构；
- (2) 调整工作压强可以改变氧化钨薄膜膜层微观结构的膜内疏松程度和表面粗糙度；
- (3) 氧化钨薄膜膜层微观结构越疏松， Li^+ 的迁移阻力越小，迁移越快，着褪色速率越快；但随疏松程度增加，膜层与基板的附着力越小，当膜层微观结构疏松程度增加太大，膜层极易脱落，循环寿命次数减小；当氧化钨薄膜膜层微观结构疏松程度适中，氧化钨薄膜的电致变色性能最佳，循环寿命可达 1500 次。

5 致谢

感谢常州大学提供设备支持，感谢丁建宁老师提供技术指导。

参考文献

- [1] Deb S K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten oxide[J]. Philosophical Magazine, 1973, 27: 801-822.
- [2] Dong D M, Wang W W, Dong G B, *et al.* Electrochromic properties of $\text{NiO}_x\text{:H}$ films deposited by DC magnetron sputtering for ITO/ $\text{NiO}_x\text{:H}/\text{ZrO}_2/\text{WO}_3/\text{ITO}$ device[J]. Applied Surface Science, 2015, 357: 799-805.
- [3] Madhavi V, Jeevan Kumar P, Kondaiah P, *et al.* Effect of molybdenum doping on the electrochromic properties of tungsten oxide thin films by RF magnetron sputtering[J]. Ionics, 2014, 20: 1737-1745.
- [4] Sun X L, Fang Y Q, Cao H T. Electrochromic properties of Ta doped tungsten oxide thin films[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(10): 1031001.
孙喜莲, 方燕群, 曹洪涛. 掺杂氧化钨薄膜电致变色性能[J]. 光学学报, 2014, 34(10): 1031001.
- [5] Yin Y, Lan C Y, Guo H Y, *et al.* Reactive sputter depositon of $\text{WO}_3/\text{Ag}/\text{WO}_3$ film for indium tin oxide(ITO)-free electrochromic devices[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8: 3861-3867.
- [6] Ma D Y, Shi G Y, Wang H Z, *et al.* Morphology-tailored synthesis of vertically aligned 1D WO_3 nano-structure films for highly enhanced electrochromic performance[J]. J Mater Chem A, 2013, 1: 684.
- [7] Feng W, Wu G M, Gao G H. Ordered mesoporous WO_3 film with outstanding gasochromic properties[J]. J Mater Chem A, 2014, 2: 585.
- [8] Wen J X, Wang M H, Peng Y. Progress in gasochromic WO_3 thin films deposited by magnetron sputtering[J]. MATERIALS CHINA, 2016, 35(1): 57-62.
温佳星, 王美涵, 彭洋. 磁控溅射沉积气致变色 WO_3 薄膜研究进展[J]. 中国材料进展, 2016, 35(1): 57-62.
- [9] Luo L P, Zhao Q N, Liu X, *et al.* Influence of substrate temperatures on the cyclic life of electrochromic tungsten oxide (WO_3) films deposited by reaction DC magnetron sputtering[J]. Bulletin of the chinese ceramic society, 2016, 35(6): 1847-1850.
罗乐平, 赵青南, 刘旭, 等. 基片温度对直流反应磁控溅射法制备氧化钨电致变色材料循环寿命的影响[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(6): 1847-1850.
- [10] Wang Y Q, Chu W J, Wang S S, *et al.* Simple Synthesis and Photoelectrochemical Characterizations of Polythiophene/ Pd/TiO_2 Composite Microspheres[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2014, 6: 20197-20204.
- [11] Kattouf B, Siegmann A, Frey G L, *et al.* Hybrid mesostructured electrodes for fast-switching proton-based solid state electrochromic devices[J]. J Mater Chem C, 2013, 1: 151-159.
- [12] Kraft A, Rottmann M, Heckner K H. Large-area electrochromic glazing with ion-conducting PVB interlayer and two complementary electrodeposited electrochromic layers[J]. Sol Energ Mater Sol C, 2016, 90: 469-476.
- [13] Huang H, Tian J, Zhang W K, *et al.* Electrochromic properties of porous NiO thin film as a counter electrode for NiO/WO_3 complementary electrochromic window[J]. Electrochim Acta, 2011, 56: 4281-4286.

创新点说明：

- (1) 通过磁控溅射法改变工作压强和氧氩比例调控氧化钨膜层的光学特性；
- (2) 通过磁控溅射法改变工作压强调控氧化钨膜层的微观结构；
- (3) 透过对氧化钨膜层微观结构疏松程度和表面粗糙度的优化，使膜层变色更快、褪色更完全、循环使用寿命更长。