

电沉积三氧化钨薄膜电致变色及其光电化学性能

⑦

17-19

徐敏华 苏连永 肖忠党 陆祖宏 韦 钰
(东南大学 南京 210018)

0614.613

摘要: 电沉积 WO_3 薄膜显示出可逆光致变色及电致变色行为(在红外区域附近具有蓝色光吸收), 通过 X 射线光电子能谱(XPS), 对 WO_3 薄膜在不同呈色水平上的 W4f 核能级作了观察研究, 可见 W4f 核能级在 WO_3 膜显色后变宽, 光电化学测定表明 WO_3 薄膜具有低光电转换效率。

关键词: 电致变色 光致变色 WO_3 薄膜
分类号: TM201.44, TM201.43

三氧化钨, 电沉积

TN304.21

1 前言

三氧化钨(WO_3)薄膜可以通过适当能量的光辐照(光致变色)或利用电场(电致变色)而呈现颜色。这种机制由于在电致变色窗、大面积信息显示屏及汽车反光镜等方面的潜在应用而引起众多光电化学工作者的关注^[1~12]。为此,人们研究了诸如溅射或化学气相沉积等制备 WO_3 薄膜方法,这些方法成本昂贵且难以形成大面积薄膜。然而,电沉积方法在制备 WO_3 薄膜方面除其具有相对易于制得大面积膜的优点外,也是最经济的手段。因此,本文介绍电沉积三氧化钨的光致变色、电致变色及其光电化学性能的分析研究,旨在为发展全固态电致变色灵巧窗奠定基础。

2 实验方法

薄膜制备: Pt 片作为阳极,石英导电玻璃作阴极。阴极电沉积在室温下,浓度为 0.5 mol/L 的 Na_2WO_4 溶液(pH=7)中进行,恒定电流密度为 2.00 A/cm²。制得的 WO_3 薄膜首先在红外灯下烤干,然后在 400℃ 下热处理 3 h,经热处理后的薄膜为均匀,黏附性好且透明的 WO_3 薄膜。X 射线衍射结果表明 WO_3 薄膜为无定型结晶膜。

电化学测量在一标准三室电解池中进行,由大面积 Pt 作辅助电极,Ag/AgCl 电极作参比电极组成。用恒电位仪恒定电位作光谱电化学测量。 WO_3 薄膜稳态光解通过 150 W 氙灯发出的紫外光部分辐照进行。阻抗测量用 PARC Model 378 电化学测量系统,实验在室温下进行。

3 结果与讨论

WO_3 电极在浓度为 1mol/L 的 $LiClO_4$ 的碳酸丙烯酯

收稿日期: 1997-09-26

电子元件与材料 1998 年 2 月

(PC) 溶液中 Mott-Schottky 曲线如图 1 所示。 C^{-2} 与 E 两者间在一较宽的电势范围内呈现很好的线性关系。由直线的截距可得到三氧化钨在溶液中的平带电势 E_{fb} 为 0 V。电子施主密度 N 可通过方程 (1) 计算。

$$N = 2C^2 / e\epsilon\epsilon_0 A^2 (E - E_{fb} - kT/e) \quad (1)$$

式中, C 为电极电容, e 为电子电荷, ϵ 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, E 为施加偏压, k 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度, A 为电极几何表面积。电子施主密度 N 经计算为 $1.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。当 -0.8 V 电压施加于工作电极上时, WO_3 薄膜变成蓝色,于不同充电电位上所测的吸收光谱如图 2 所示。显然,在红外区吸收的这些光谱随着充电电量的增加而增大。 WO_3 膜的着色效率为 76 cm²/C。此效率大于其他文献^[1]所报道的效率。当正电势(平带电势 0 V 或更高电势)加于 WO_3 电极上时,没有观察到吸收变化。当所加电势反加到 0.4 V 时,蓝色消失,显示其电致变色的可逆变化,在多次着色与消色变化过程中所记录的吸收光谱仅在 ±2% 范围内变化。

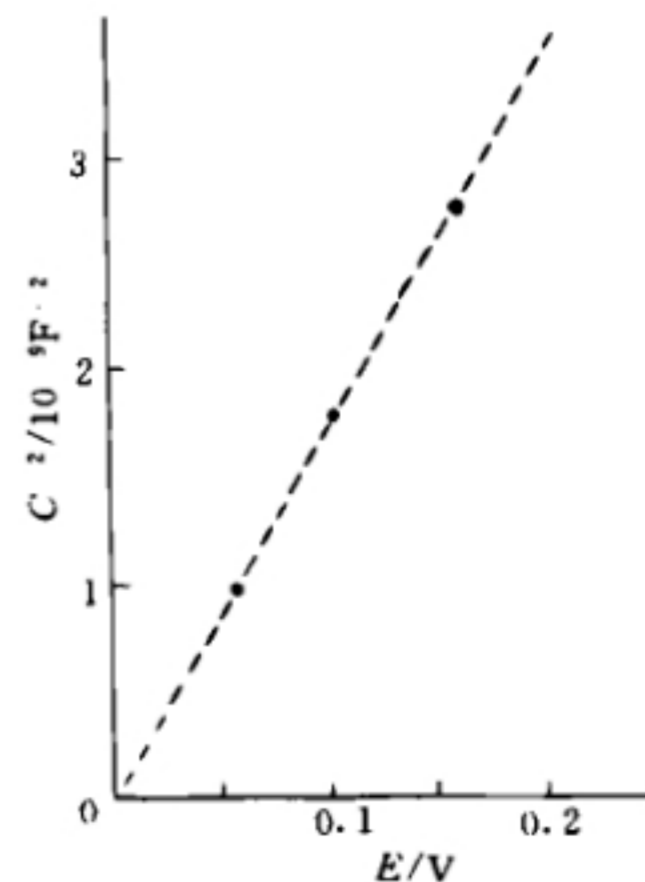
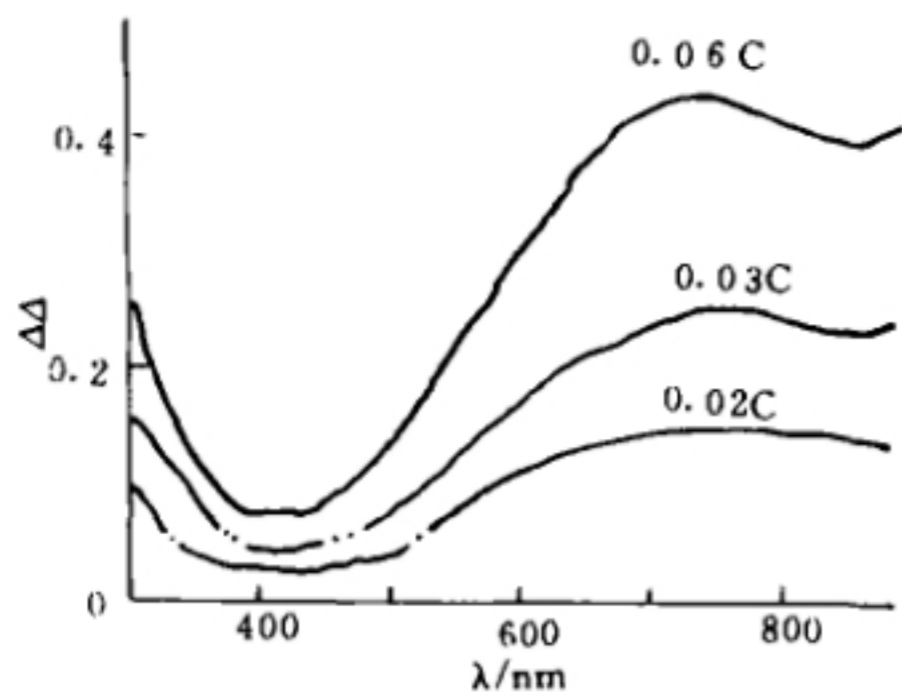
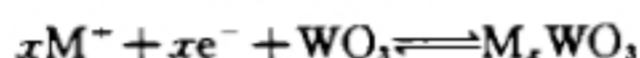


图 1 WO_3 电极在 1mol/L $LiClO_4$ + 碳酸丙烯酯溶液中的 Mott-Schottky 曲线



以未施加电压的 WO₃ 的吸收谱作为参比
图 2 WO₃ 薄膜的光致变色效应取决于充电电量

WO₃ 的电致变色过程可由一单价正离子和一电子的双重注入所形成一呈色的钨铜化合物来解释^[7], 如:



此处 M 为 H, Li, Na, K.

电沉积 WO₃ 薄膜的 X 射线光电子能谱 (XPS) 如图 3 所示, 在电沉积 WO₃ 膜 XPS 光谱 (曲线 b) 中, 对应于 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 的峰值分别为 35.8 eV 和 37.9 eV, 与三氧化钨 (VI) 的峰值非常一致。显然, 在电沉积膜中的钨是以六价的形式 (W⁶⁺) 存在的。在不同着色程度 WO₃ 膜的 XPS 光谱中 (曲线 b 和 c), 当呈浅着色状态时, 对应于 4f_{7/2} 和 4f_{5/2} 的峰值分别为 36.6 eV 和 37.7 eV, 能级低于 W⁶⁺ (呈色前) 的峰值。这归因于消色到着色过程中在 W⁶⁺ 和 W⁵⁺ 之间所发生的氧化还原反应。随着锂注入的增加, W4f 峰值着色后变得更宽。这表明在着色膜中钨可能存在 W⁵⁺, W⁵⁺ 和 W⁴⁺ 的混合价态。通过对 W4f 曲线解谱分析 (图 4) 表明, 在着色膜中钨由 42% 六价态钨, 30% 五价态钨和 28% 四价态钨组成。着色度与 W⁵⁺ 和 W⁴⁺ 的量成正比, 即 W⁵⁺ 和 W⁴⁺ 的量对应于注入锂的量。

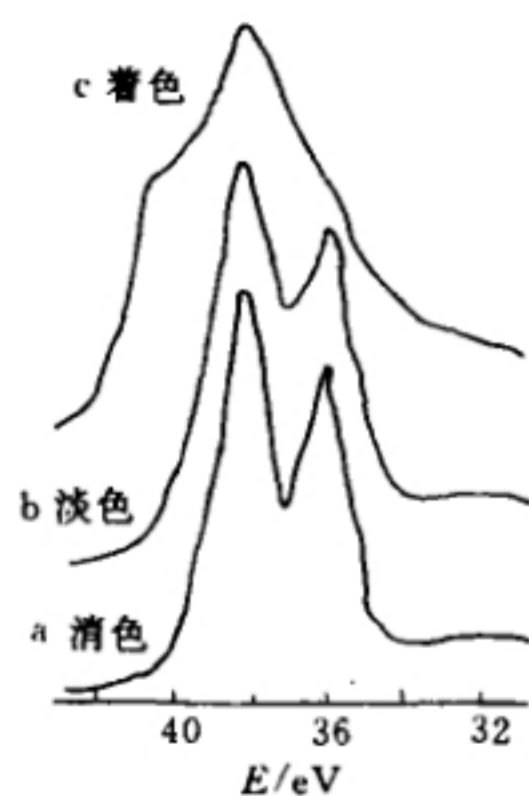
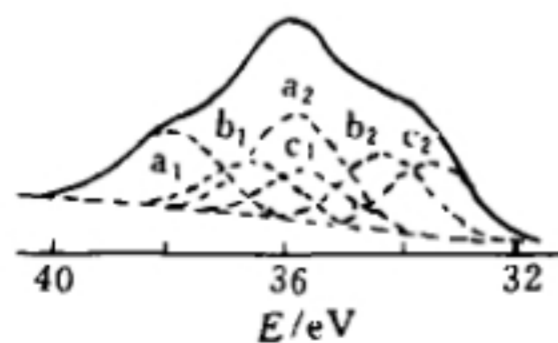


图 3 通过光电子能谱 (XPS) 对 WO₃ 薄膜不同着色程度的 W4f 核能级比较



a₁ 和 a₂ 为 W⁵⁺-4f 光谱, b₁ 和 b₂ 为 W⁵⁺-4f 光谱, c₁ 和 c₂ 为 W⁴⁺-4f 光谱

图 4 着色以后的 WO₃ 膜光谱

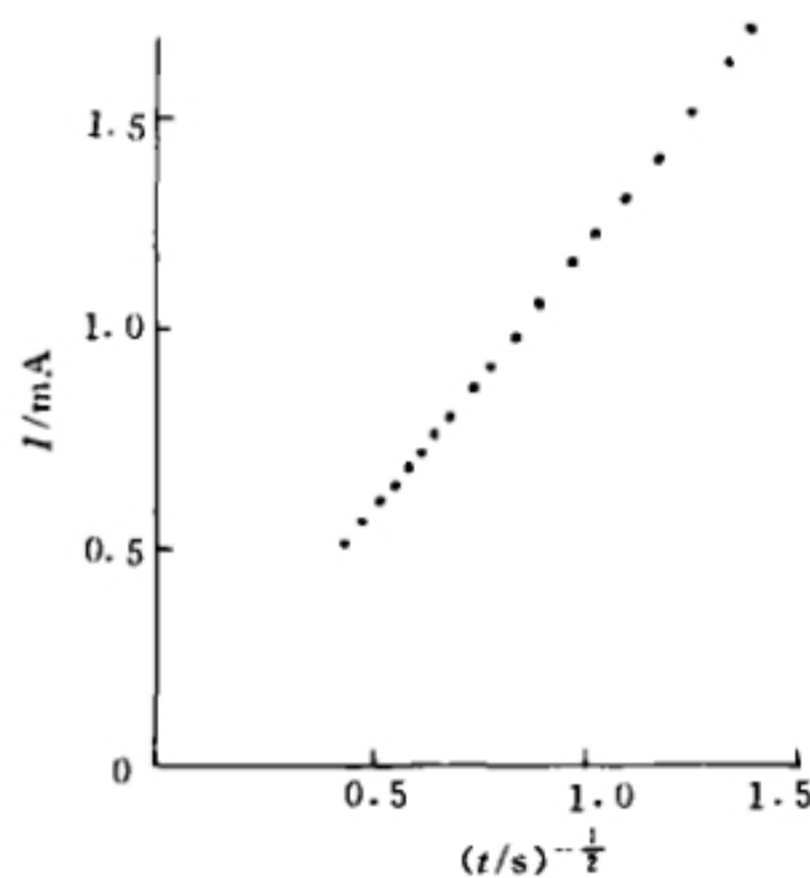
着色电流随 $t^{-1/2}$ (t 为时间) 变化情况如图 5 所示, 在几秒内, 呈线性变化。这是电化学反应的基本特征, 其变化率受在均匀半无限扩散中样品的扩散所限制。假设样品在溶液中的浓度 c 保持恒定, 在电化学上产生的样品 H 在固态中的扩散系数 D 是与下述方程中该直线的斜率 S 相关的。

$$D^{1/2} = \pi^{1/2} S F^{-1} A^{-1} c^{-1} \quad (2)$$

式中, F 为法拉第常数, A 为电极表面积, S 为斜率。可算得 D 值为 $1.6 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。这与用恒电流间隙实验技术测得的值相接近^[4]。

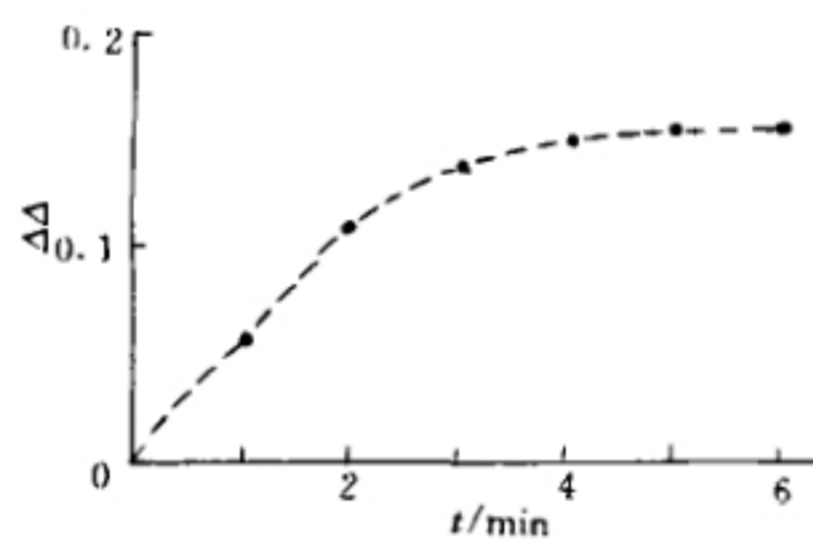
当用紫外光照射, WO₃ 膜也显示出可逆的光致变色效应。当在不加电压的情况下用紫外光照时, WO₃ 膜变成蓝色, 紫外光照前后记录的 WO₃ 膜吸收光谱显示, 在红外区具有一宽的吸收带。此宽吸收带与电致变色实验中所观察到的结果非常相似。在 700 nm 处对光解时间测得的吸收变化如图 6 所示。

随着紫外光解时间的持续, 在红外区可观察到吸收的增加。当一正电势 (高于平带电压) 加到 WO₃ 膜上时, 深蓝色颜色消失。由此可见, 光致变色和电致变色效应是完全可以逆转的。



电压变化 0.2~0.8 V (vs AgCl)

图 5 着色电流随时间 $t^{-1/2}$ 的变化



无紫外光照 WO₃ 膜的吸收光谱作为参比

图 6 不同光解时间在 700 nm 处的吸收变化。

WO₃ 电极在浓度为 0.1 mol/L 的 LiI 的 PC 溶液中的带隙激发导致 I⁻ 由光生空穴氧化。此过程可依据入射光子转换效率 (IPCE) 定量化^[14], 即由下式给出

$$IPCE = (1240/\lambda) \times (I/P) \times 100\% \quad (3)$$

式中, I 为短路电流 (A/cm²), P 为入射光光强 (W/cm²), λ 为入射光波长 (nm)。入射光光强 P 视为光化学室窗前的光强,

即非窗, 溶液或电极上损耗校正的光强。我们将进一步区分从电解质/薄膜界面侧照射电极的光电流效率 IPCE_s 及后侧 (通过石英玻璃/ITO 支持界面) 照射的光电流效率 IPCE_b。图 7 显示了 WO₃ 电极后侧和前侧照射的光电谱, 可见光从后侧照射比前侧照射的光子效率高。前侧照射除了普遍存在低量子效率外, 还存在最大值, IPCE_s 的最大能量达 4.1 eV。这说明靠近基底部的 WO₃ 微粒上产生的光生电子-空穴对可更有效地分离, 利于产生电流。对前侧照射较低的量子效率可通过光生空穴在向基底扩散过程中与光生电子复合损耗来解释。在前侧 IPCE 最大值, 可理解为较长波长穿透膜较深。后侧照射高量子效率可通过光生空穴接近基底, 及光生电子复合损耗较少来解释。当 WO₃ 膜着色后, 未能检测出 WO₃ 膜的光响应。而在 WO₃ 膜消色后, 光反应恢复, 这进一步证实了 WO₃ 膜是半导体, 并且显色后即成为电子导体。

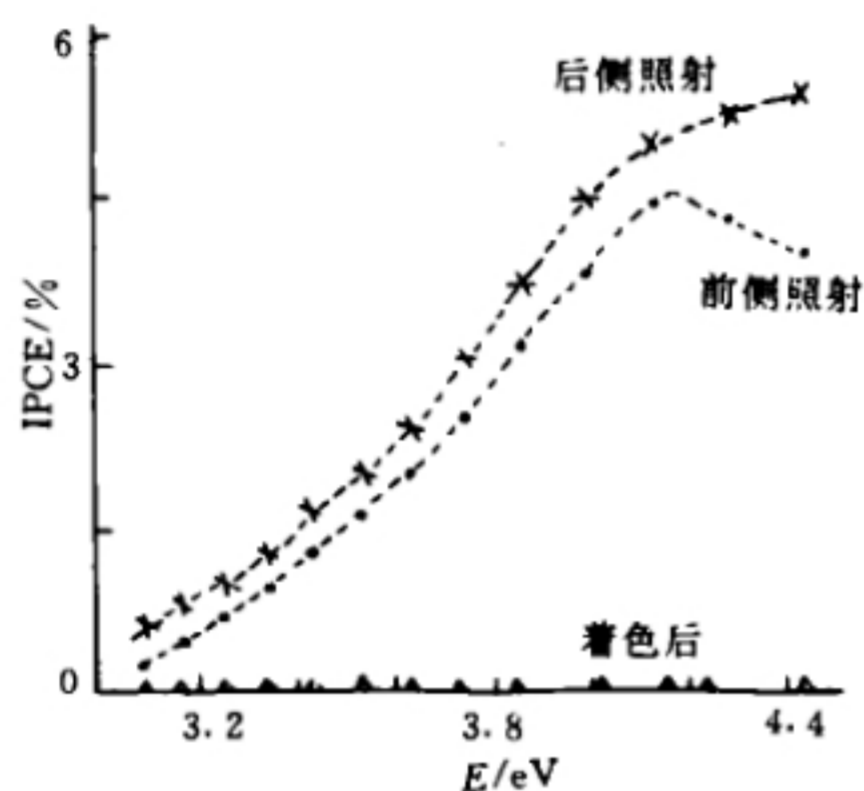


图 7 WO₃ 膜的光电流特征图谱

4 结论

电沉积 WO₃ 薄膜显示其良好的光致变色及电致变色特性, XPS 分析表明三氧化钨着色后, W4f 峰可由于膜中 W 的共价变化而变宽。光电化学测量显示 WO₃ 膜具有低光电转换效率。

5 参考文献

- 1 Bedjo I, Hotchandani S, Kamat P V. Photoelectrochemistry of quanticed WO₃ colloids, electron storage, electrochromic, and photoelectrochemical effects. *J Phys Chem*, 1993; 97 (3): 11064
- 2 Bedjo I, Hotchandani S, Carpentier R et al. Electrochromic and photoelectrochemical behavior of thin WO₃ films prepared from quartzed colloidal particles. *Thin Solid Films*, 1994; 24 (6): 195
- 3 Yao J N, Chen P, Fujishima A. Electrochromic behavior of elec-

trodeposited tungsten oxide thin films. *J Electroanal Chem*, 1996; 403 (4): 647

- 4 Dini D, Decker F, Masetti E. A lowparison of the electrochromic properties of WO₃ films intercalated with H⁻, Li⁻, Na⁻. *J Appl Electrochem*, 1996; 406 (7): 67
- 5 Zhang J, Tracy C E, Benson D K et al. The influence of microstructure on the electrochromic properties of WO₃ thin films. *J Mater Res*, 1993; 8 (4): 2649
- 6 Shen P K, Syedbokhari J, Tseung A C C. The performance of electrochromic tungsten trioxide film doped with cobalt or nichel. *J Electroche Soc*, 1991; 138 (5): 2778
- 7 Faughnan B W, Crandall R S, Heyman P M. The electrochromic properties of tungsten trioxide film. *RCA Rev*, 1975; 36: 177
- 8 Bechinger C, Bullock J N, Zhang J N. Low voltage electrochromic device for photovoltaic-powered smart windows. *J Appl Phys*, 1996; 80 (7): 1226
- 9 Heong J I, Hong J H, Moon J H. X-ray photoemission studies of W4f core levels of electrochromic H_xWO₃ films. *J Appl Phys*, 1996; 79 (4): 9343
- 10 Su L Y, Fang J H, Lu Z H. Photochromic and photoelectrochemical behavior of WO₃ particulate films. *Mater Chem & Phys*, (in press)
- 11 Faughnan C M, Crandall R S. Optical properties of mixed-oxide WO₃/MoO₃ electrochromic film. *Appl Phys Lett*, 1977; 319 (3): 834
- 12 Patil P S, Patil P R. Photoelectrochemical characterization of sprayed tungsten oxide thin films. *Solar Energy Mater & Solar Cells*, 1993; 33 (2): 293
- 13 Kavan L, Oregan B, Kay A. Preparation of TiO₂ films on electrodes by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. *J Electroanal Chem*, 1993; 346 (2): 291
- 14 Kavan L, Gratzel M. Highly efficient semiconducting TiO₂ photoelectrodes prepared by aerosol pyrolysis. *Electrochimica Acta*, 1995; 40 (7): 643



徐敏华 1961年生, 东南大学生物电子学博士生, 助理研究员。生物电子学会会员, 主要从事分子与生物分子电子器件方面的研究, 发表论文多篇。

(编辑: 伍大志)