

全固体互补电致变色器件研究*

忻云龙 忻贤堃

(物理系)

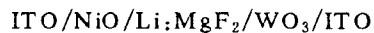
提 要 利用 $a\text{-WO}_3$ 和 $c\text{-NiO}$ 的互补电致变色性能,结合有离子掺杂的固体电解质,采用反应蒸发方法,制备了一种在可见光直至红外范围有优良电致变色性能的全固体电致变色器件.对于波长为 $0.56\mu\text{m}$ 的入射光,光透过率的变化在 60% 以上.器件经数百次循环开关后仍有稳定的电变色性能.染色态到漂白态的响应时间为 17 s,漂白态至染色态的响应时间为 60 s.

关键词 全固体电致变色器件;透过率变化;响应时间

中图法分类号 TN203

0 引言

全固体电致变色器件可分为反射式和透射式两类,前者主要用于平面图形显示,后者则用于入射光的电控调透.本文介绍的全固体透射型电致变色器件由 5 层透明薄膜组成(图 1),其中 1,5 为 ITO 透明导电膜,2 为 $a\text{-WO}_3$ 电致变色层,3 为有锂掺杂的 MgF_2 固体电解质,4 为 NiO 离子储存层,6 为金属电极.器件的构成也可由下式表示:



上述器件工作时可以有 H^+ 和 Li^+ 离子在变色层和离子储存层中注入或抽取. $a\text{-WO}_3$

的还原显色特性和 $c\text{-NiO}$ 的氧化显色特性使两种不同类型的电致变色材料交替作为离子储存层,对染色或漂白起互补作用.

1 电致变色层的制备

器件以具有 ITO 透明导电膜的窗玻璃为衬底.对波长为 $0.56\mu\text{m}$ 的入射光,该衬底的光透过率为 88%,薄层电阻为 $20\sim 30\Omega/\square$.ITO 膜由掺 SnO_2 的 In_2O_3 反应蒸发制得,器件的激活区面积为 $1.5\text{cm}\times 1.5\text{cm}$.

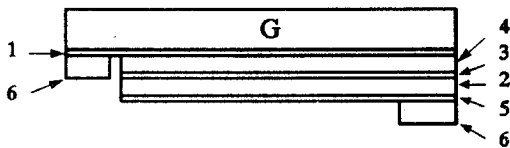


图 1 全固体透射型电致变色器件的结构

收稿日期:1995-07-13

* 上海市教委科技发展基金资助项目

1.1 a-WO₃ 薄膜的制备

以 a-WO₃ 为还原显色材料,薄膜由真空反应蒸发制备,分析纯 WO₃ 粉末压成块状,用钼舟或钽舟加热,氧压为 3.5×10^{-2} Pa,用数字式光功率计控制膜厚,膜厚约为 0.4 μm. 据报道^[1]这种由反应蒸发得到的 a-WO₃ 薄膜,其折射率为 1.85~1.97. X 光晶体衍射表明,衬底温度低于 350℃时,薄膜为非晶态(a-WO₃),当温度接近 400℃时,有明显的结晶趋势(图 2).

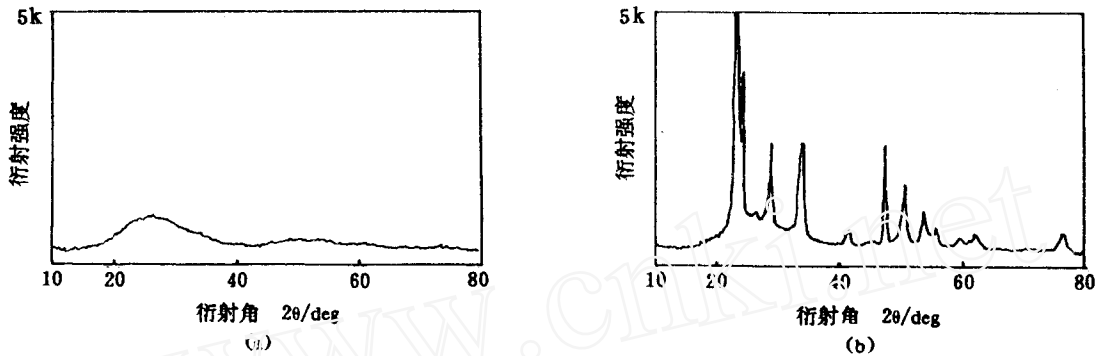


图 2 不同衬底温度下所制备样品的 XRD 分析结果

(a) $t=200^\circ\text{C}$, 薄膜为 a-WO₃

(b) $t=400^\circ\text{C}$, 薄膜为 c-WO₃

为了便于离子快速出入界面, a-WO₃ 薄膜应是多孔性的. 参考文献^[2]指出,刚沉积得到的 a-WO₃ 膜的 H/W 比约为 0.4. 在温度为 25℃,湿度为 80%的环境中存放 20d 后, H/W 比为 0.9,趋于饱和. 因此可以认为在本文介绍的器件中,对 a-WO₃ 起变色作用的 H⁺离子由周围环境提供.

用扫描电镜观察可以表明,衬底温度较低时,薄膜的透明度较好并有粗糙的表面,这种表面有更多的吸收水的内表面,更容易让离子出入变色层. 但是衬底温度也不宜太低,经验表明,衬底温度低于 150℃时,薄膜与衬底的结合会受影响. 图 3 是两种不同温度下制备的 WO₃ 薄膜在 2mol/L HCl 电解液中所表现的光谱特性,其中图 3(a)是衬底温度为 200℃的样品所具有的特性,它比衬底温度为 400℃的样品有更明显的电致变色作用. 若在 WO₃ 中掺入少量 MoO₃,薄膜的电致变色范围将显得更大.

1.2 NiO 薄膜的制备

在众多的氧化显色材料中最有用的是 NiO^[3,4],当它被染色时可由透明变为棕色甚至近黑色. 本器件采用金属镍的反应闪蒸方法制备 NiO. 图 4 为一反应蒸发 ITO/NiO 样品在 2mol/L NaOH 电解液中作染色/漂白试验后测出的透射光谱特性.

NiO 薄膜通常由反应溅射、镍电极阳极氧化、阴极电沉积等方法制备. 本工艺采用包 Al₂O₃ 涂层的钼舟及闪蒸技术制备 NiO 膜,与反应溅射法比较,它具有更佳的开关响应速度. 有关制备方法的细节及膜层的电致变色性能详见文献^[5].

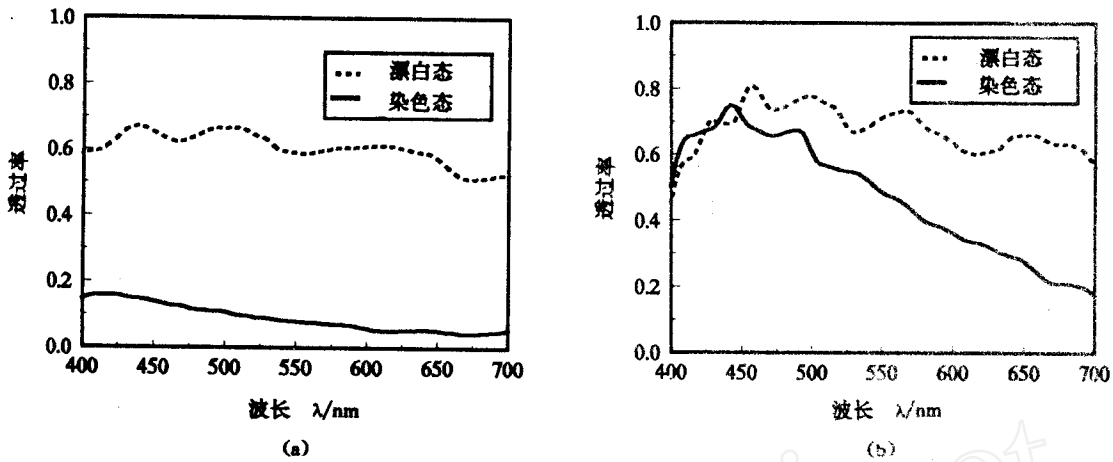


图3 不同衬底温度下制备的 WO_3 薄膜(带ITO)在液体电解质中的电致变色性能
(a) 200°C样品 (b) 400°C样品

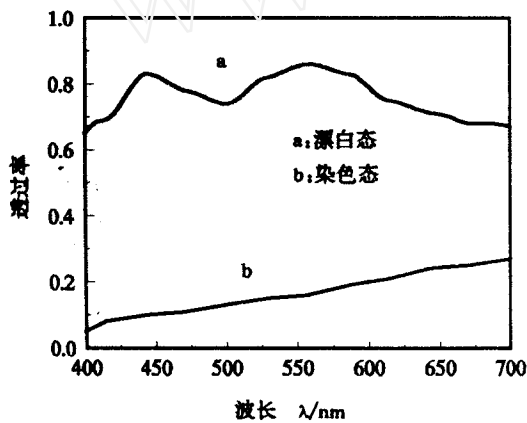


图4 反应蒸发ITO/NiO样品在液体电解质中的染色/漂白光谱特性

2 固体电解质及其锂化

为全固体透射电致变色器件或SMART窗采用的电解质必须满足以下条件:(1)有良好的离子电导率和较高的电子绝缘性能(以便建立足够强的电场);(2)有丰富的可移动离子;(3)有良好的透明度;(4)对变色层和离子储存层没有腐蚀作用。

众所周知, MgF_2 是质子导体, 以它为电解质构成的电致变色系统有明显的电致变色性能。但是质子的来源明显依赖于环境湿度^[6], 因此其电致变色性能是不稳定的。

实验发现, 全部膜系完成之后可在真空镀膜室里用 $LiNbO_3$ 为源作原位锂化处理, 或在蒸镀 MgF_2 时掺入适量 LiF 。如此处理后, 器件的电致变色性能对湿度不再敏感。这一现象提示我们, 掺锂 MgF_2 不仅是 H^+ 离子导体, 还是 Li^+ 离子导体。

对 NiO 锂化处理时, 以具有 $a-WO_3$ 膜的玻璃作锂掺入量的监控片。随着锂注入的增加, $a-WO_3$ 染色加深, 光功率计示值下降。

3 器件的性能及结论

3.1 器件的性能

图5是染色态和漂白态时器件的透射光谱特性, 染色电压为4~5V, 漂白电压为-2V。对于波长为 $0.56\mu m$ 的入射光, 透过率变化可达60%左右。从染色态至漂白态的响应时间为17s, 从漂白态至染色态则为60s。图6给出了响应时间的定义及响应特性。在红外波段, 器

件也有良好的吸收调节作用,因此这种器件为电控调透节能型 SMART 窗的应用开发提供了良好的基础.

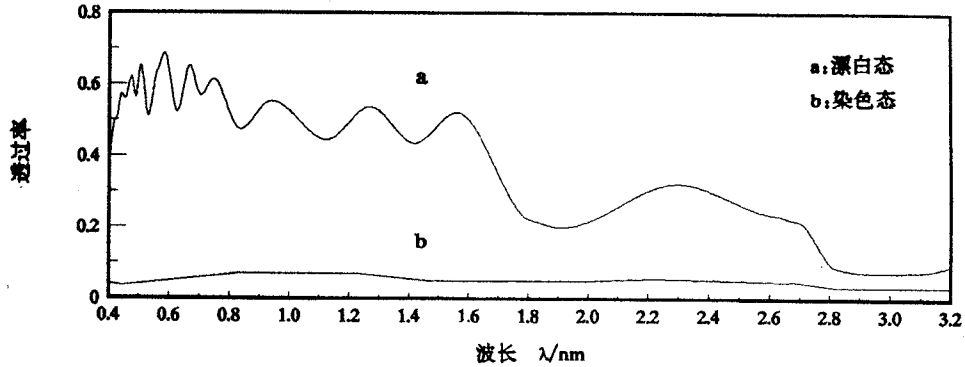


图5 染色态与漂白态的可见光谱特性

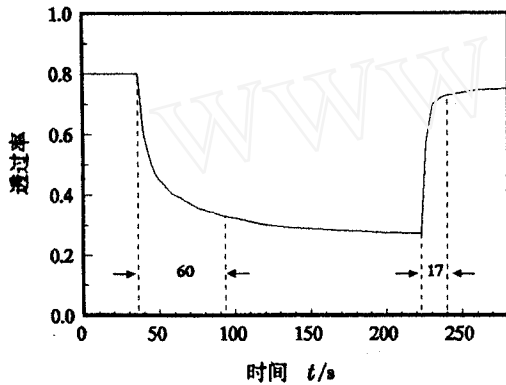


图6 染色/漂白的时间响应特性

经数百次染色/漂白循环试验,器件仍有稳定的性能,染色态器件呈灰黑色.

3.2 结论

3.2.1 ITO/NiO/Li:MgF₂/WO₃/ITO 结构的全固态电致变色器件的全部工艺过程(包括制备 ITO 层)都可以在普通光学镀膜机中用反应蒸发(MgF₂ 及锂化用热蒸发)实现.

3.2.2 器件采用电致变色层锂化或 MgF₂ 掺锂工艺,使 MgF₂ 具有 H⁺,Li⁺ 双重离子导电作用,克服了常规 H⁺ 电解质系统对水份敏感的缺陷.

3.2.3 单层 a-WO₃ 固体电致变色系统的染色态对蓝光有选择性透过特性,不易为人眼接受,单层 NiO_xH, 固体电致变色系统呈棕色,透过率的变化不够大.采用这两种材料的互补显色较完满地解决了人眼对染色态的适应性也使透过率的变化范围更大了.

3.2.4 器件性能稳定,响应较快.长期存放未见性能衰退.

参 考 文 献

- 1 Mücke K, Böhm F, Gambke T, et al. SPIE Optical Thin Films III: New Developments, 1990, 1323: 191
- 2 Mücke K, Böhm F, Gambke T, et al. SPIE Optical Thin Films III: New Developments, 1990, 1323: 192
- 3 Dautremont, Smith W C. Displays, April 1982; 67~80
- 4 Lampert C M. Sol. Energy. Mat. 1984, 11;1~27
- 5 忻贤堃,忻云龙,中国光学学会 95 年全国薄膜技术学术研讨会论文集
- 6 Klaus Bange, Reimund Keller. SPIE Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Energy Conversion VII, 1988, 1016;50~53

Studies on All Solid State Complementary Electrochromic Devices

Xin Yunlong Xin Xiankun

(Department of Physics)

Abstract An all solid state EC device with fine EC performances from range VIS to NIR is produced through the reaction vapor technics using complementary EC characteristics between $\alpha\text{-WO}_3$ and c-NiO combining a solid state electrolyte with ion doping. The variation of transmissivity for incident ray which wavelength equals $0.56\mu\text{m}$ is over 60%. It has stable EC performances after hundreds circle switches. The response time from colored state to bleached is 17s and that for reverse process is 60s.

Key words all solid state electrochromic devices; variation of transmissivity; response time

www.cnki.net