

氧化镍电致变色薄膜及其器件的制备与性能研究

罗自良¹ 王顺花¹ 毛佳伟² 朱鸣飞¹ 刁训刚³

(1 兰州交通大学材料科学与工程学院, 兰州 730070)

(2 纳能镀膜丹阳有限公司, 丹阳 212300)

(3 北京航空航天大学能源与动力工程学院, 北京 100191)

文 摘 以氧化铟锡(ITO)玻璃为基底,采用直流反应磁控溅射法在室温环境下制备了高透过率调制的NiO_x薄膜,利用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子电镜(SEM)、紫外可见分光光度计(UV 3600)对薄膜进行分析和表征,研究溅射过程中氩氧比、气压、功率对薄膜结构、形貌及电致变色性能的影响。结果表明:制备的NiO_x薄膜表面有明显的结晶颗粒及孔隙,并沿(200)晶面择优生长;随着气压、功率、氧分压的增大,透过率调制先增大后减小,在时间为45 min、溅射气压4.9 Pa、氩氧比113:7、功率215 W时最高可达58.3%,着色响应时间分别为9和19 s,相应的着色效率分别为77.56和40.39 cm²/C;以最优工艺的NiO_x薄膜组装了结构为Glass/ITO/NiO_x/Li-electrolyte/WO₃/ITO/Glass的电致变色器件,器件在550 nm处的光调制幅度为46.5%,着色时间分别为27和45 s,相应的着色速率为1.5和0.9 %/s,在循环500次后透过率调制保持在40%以上。

关键词 磁控溅射, NiO_x薄膜, 电致变色器件, 高调制幅度

中图分类号: TM24

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2022.05.010

Preparation and Properties of Electrochromic Films and Devices Based on Nickel Oxide

LUO Ziliang¹ WANG Shunhua¹ MAO Jiawei² ZHU Mingfei¹ DIAO Xungang³

(1 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

(2 Danyang Nano Coating Co., Ltd., Danyang 212300)

(3 School of Energy and Power Engineering, Beihang University, Beijing 100191)

Abstract In this paper, high transmittance modulated NiO_x thin films were prepared by DC reactive magnetron sputtering method at room temperature by using indium tin oxide (ITO) glass as the substrate. The film was analyzed and characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), UV-Vis spectrophotometer (UV 3600), the effects of argon-to-oxygen ratio, air pressure and power on the electrochromic properties of the film during sputtering was studied. The results show that the prepared NiO_x film has obvious crystal grains and pores on the surface, and preferentially grows on the (200) crystal plane. With the increase of air pressure, power and oxygen partial pressure, the transmittance modulation first increases and then declines. When the time is 45 min, the sputtering pressure is 4.9 Pa, the argon-oxygen ratio is 113:7, and the power is 215 W, the maximum can reach 58.3%. The coloring and fading response times are 9 s and 19 s, respectively, and the corresponding coloring and fading efficiency are 77.56 cm²/C and 40.39 cm²/C; the electrochromic devices with the structure of Glass/ITO/NiO_x/Li-electrolyte/WO₃/ITO/Glass are prepared with the optimal NiO_x film, and the light modulation amplitude of the device at 550 nm is 46.5%, the dyeing and fading times are 27 s and 45 s, the corresponding dyeing and fading rates are 1.5 %/s and 0.9 %/s, and the transmittance modulation remained above 40% after 500 cycles.

Key words Magnetron sputtering, NiO_x thin film, Electrochromic device, High modulation amplitude

0 引言

电致变色材料是指在较小的外电压作用下,能

收稿日期:2022-04-15

基金项目:国家自然科学基金(51862022, 61875005)

第一作者简介:罗自良,1994出生,硕士研究生,主要从事电致变色材料与器件研究工作。E-mail:1401165380@qq.com

够实现光学性质可逆变化的物质,利用电致变色材料制成的器件称为电致变色器件,其在显示器、智能窗、传感器等领域被广泛应用^[1-4]。典型的电致变色器件通常由五层结构组成:器件两侧的透明导电层,分别沉积在导电层上的电致变色层和中间的电解质层^[5-6],其中电致变色层是主要组成结构。电致变色材料按其结构来源和电化学变色性能分为有机电致变色材料和无机电致变色材料两大类。有机类主要包括聚吡咯^[7]、紫罗精^[8]、聚苯胺^[9]等,但很多有机薄膜存在紫外降解现象,因此很少用在长时间光照条件下的相关部件上^[10],例如智能窗^[11]、显示器等。无机类主要包括过渡金属氧化物及其衍生物^[12]和普鲁士蓝等,其中, NiO_x 薄膜在可见光区具有较强的宽带吸收特性和高的变色效率^[13],对透射光没有附加颜色效应,在透明到灰色之间能够进行可逆转变;同时, NiO_x 薄膜具有阳极着色行为,并且有很好的离子储存能力,与 WO_3 配合制备成电致变色器件,既能储存离子,又能互补变色,从而提高整个器件的调色范围,因此作为离子储存层材料, NiO_x 薄膜的研究热度一直居高不下,但也存在褪色态透过率低、光学性能差、电导率小等缺点。本文采用直流反应磁控溅射法制备 NiO_x 薄膜及结构为 Glass/ITO/ NiO_x /Li-electrolyte/ WO_3 /ITO/Glass 的电致变色器件,研究制备工艺参数对 NiO_x 薄膜及器件微观结构和电致变色性能的影响,以探索提升 NiO_x 薄膜和器件性能的方法。

1 实验

1.1 NiO_x 薄膜及器件的制备

采用直流反应磁控溅射法制备 NiO_x 薄膜。基底为ITO透明玻璃($14 \Omega/\text{sq}$),靶材为纯Ni靶(99.9%)。首先将ITO导电玻璃依次浸入丙酮、无水乙醇、去离子水中各超声清洗15 min,之后在 80°C 烘箱中烘干。将ITO导电玻璃放入磁控溅射镀膜机(NE-6C MAGNETRON SPUTTER)腔室中沉积 NiO_x 薄膜。溅射时靶材与基底的距离为6 cm,本底真空为5 mPa,室温环境,其他制备参数见表1。在最优工艺参数制备的 NiO_x 薄膜边缘粘贴宽度为3 mm、厚度为0.5 mm的亚克力双面胶带,将同样大小的 WO_3 薄膜向下按

表1 NiO_x 薄膜的制备工艺参数

Tab. 1 Preparation process parameters of NiO_x thin films			
t/min	p/Pa	Atmosphere Ar:O ₂	W/W
45	5.0	113:7	215
45	3.0,4.0,5.0,6.0	113:7	215
45	5.0	113:3,113:5,113:7,113:9	215
45	5.0	113:7	175,195,215,235

压在胶带上,通过注射器将搅拌均匀的电解液注入两层膜中间直至电解液完全覆盖薄膜表面,组成的器件有效区域面积为 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$,将器件放置在紫外固化灯下以40 W的功率固化30 min即可。

1.2 NiO_x 薄膜及器件的表征

利用X射线衍射仪(D8 ADVANCE)对 NiO_x 薄膜进行物相分析,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。利用SEM对 NiO_x 薄膜的表面和截面形貌进行表征。利用紫外-可见分光光度计(UV 3600)和电化学工作站(CS 300M)对 NiO_x 薄膜及器件分别进行透过率和电化学性能测试,通过测试数据计算薄膜及器件的变色响应时间、着色效率等电致变色性能。电化学测试时, NiO_x 薄膜及器件为工作电极,Ag/AgCl为参比电极,Pt为对电极,电解液为1 mol/L的高氯酸锂溶液。

2 结果与讨论

2.1 NiO_x 薄膜的微观结构

图1为不同气压条件下制备的 NiO_x 薄膜的XRD图谱。可以看出在 2θ 位于 35.2° 和 43.3° 出现了晶面指数为(111)、(200)的衍射峰,通过与 NiO_x 衍射图谱标准卡片对比^[14-15]可知,薄膜具有面心立方结构,且沿(200)晶面择优生长。除此之外,存在ITO基底的非晶衍射峰,随着气压的增大, NiO_x 薄膜的晶体结构没有明显改变,高压下制备的 NiO_x 薄膜(200)衍射峰相比于低气压条件下略有加强。

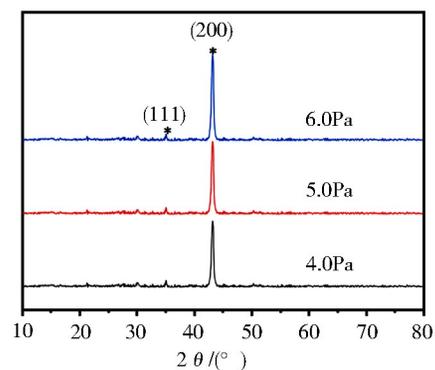


图1 不同气压条件下制备的 NiO_x 薄膜的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of NiO_x films prepared under different pressure conditions

图2、图3为在不同工艺参数条件下制备的 NiO_x 薄膜的SEM照片。由图可以看出制备的薄膜表面均匀平整,平均厚度约568 nm。随着气压由3.0增大到5.0 Pa、氧气含量由3增大至7 sccm、功率由195增大到215 W时,薄膜表面逐渐形成疏松多孔的结构并伴随着裂纹的出现,有文献研究表明,多孔疏松的薄膜表面易出现裂纹,但是疏松的薄膜更有利于电致变色性能提升^[16-18]。

从图2中可以清晰地看到裂纹与结晶颗粒,这不

仅可以增加反应比表面积(即活性区),而且也可以增加离子通道、提高离子吸附的驱动力,从而提高薄膜的光调制幅度。

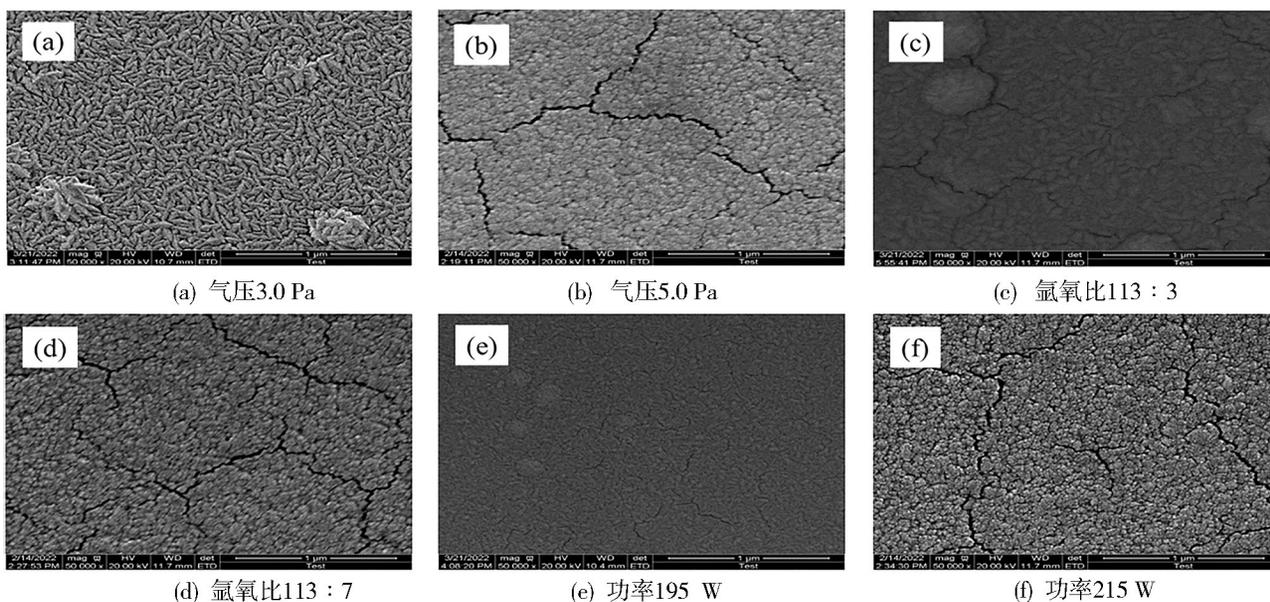


图2 在不同工艺参数条件下制备的NiO_x薄膜表面形貌SEM照片
Fig. 2 Surface SEM photos of NiO_x thin films on different technology

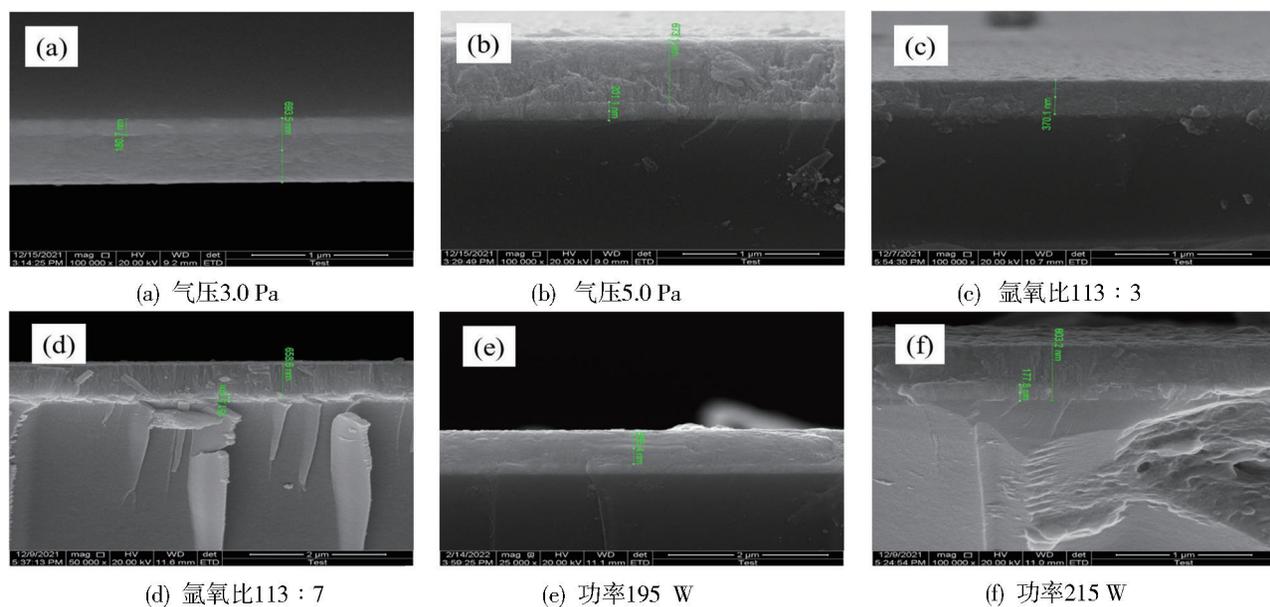


图3 在不同工艺参数条件下制备的NiO_x薄膜截面SEM照片
Fig. 3 Section SEM photos of NiO_x thin films on different technology

2.2 NiO_x薄膜的电致变色性能

光调制幅度是指电致变色薄膜在褪色态与着色态的光学透过率的差值,是衡量电致变色材料性能优异的重要参数之一。NiO_x薄膜不同氩氧比条件下的紫外-可见光透过率曲线如图4所示,透过率曲线的着色态与褪色态的测试电压均为±2 V。由图可见,氩氧比为113:3、113:5、113:7、113:9时制备的薄膜在550 nm处的光调制幅度分别为30.8%、44.7%、58.1%、53.3%;在施加相同的电压时,氩氧比为113:3和113:5制备的薄膜透过率比较低,这主要是因为

氧化不充分,薄膜内存在金属态原子,从图3(b)中看出薄膜结构较致密,在着色过程中锂离子嵌入薄膜后无法全部退出,从而导致无法完全褪色,因此光调制范围也较低。随着氧含量增加,充分氧化反应后的薄膜更容易形成多孔通道,有利于离子传输,因此在氩氧比为113:7时所制备的薄膜光调制幅度达到58.1%,此时薄膜形成了如图3(e)所示的疏松多孔结构,施加正电压褪色后透过率较高。当继续增加氧含量到氩氧比为113:9时光调制幅度反而下降,是因为过高的氧含量使形成的薄膜过度氧化,电子

电导率降低导致传输离子的能力减弱,因此光调制幅度降低。通过对比发现,在氩氧比为 113:7 时 NiO_x

薄膜的光调制幅度最大,因此确定氩氧比为 113:7 时较理想。

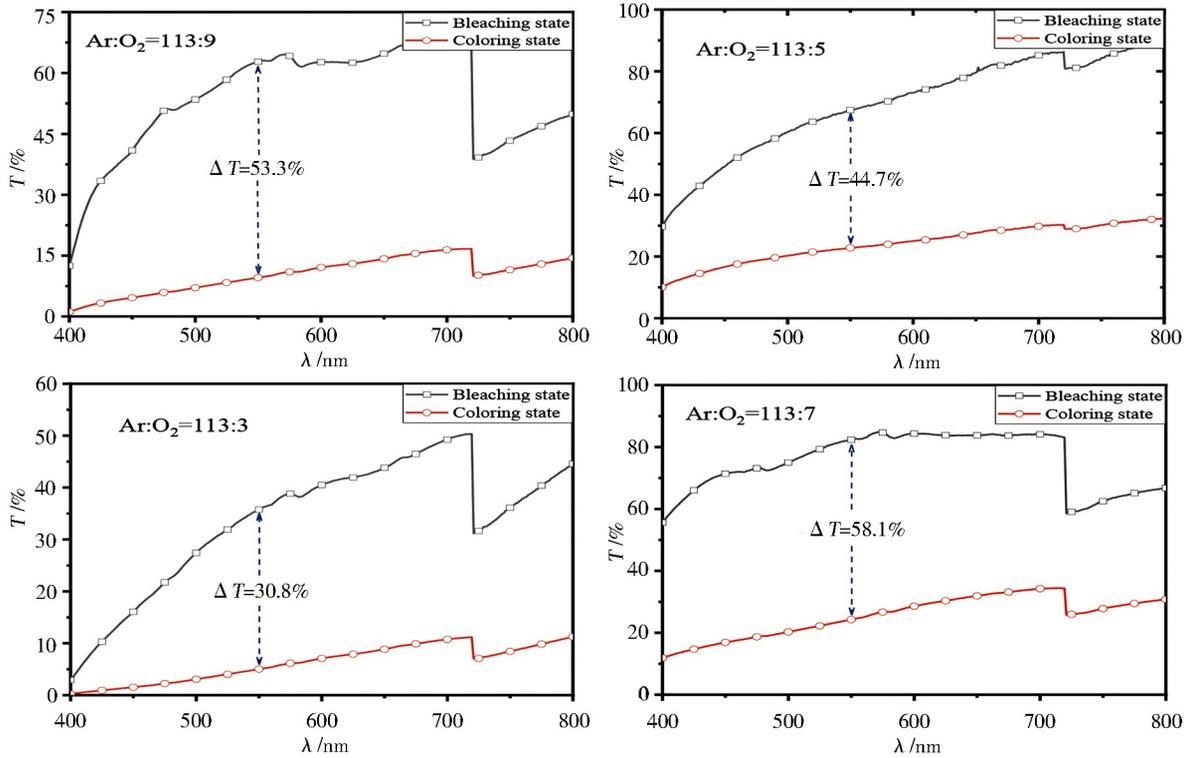


图4 不同氩氧比条件下制备的 NiO_x 薄膜的透过率光谱

Fig. 4 Transmittance spectra of NiO_x thin films prepared on different argon-oxygen ratios

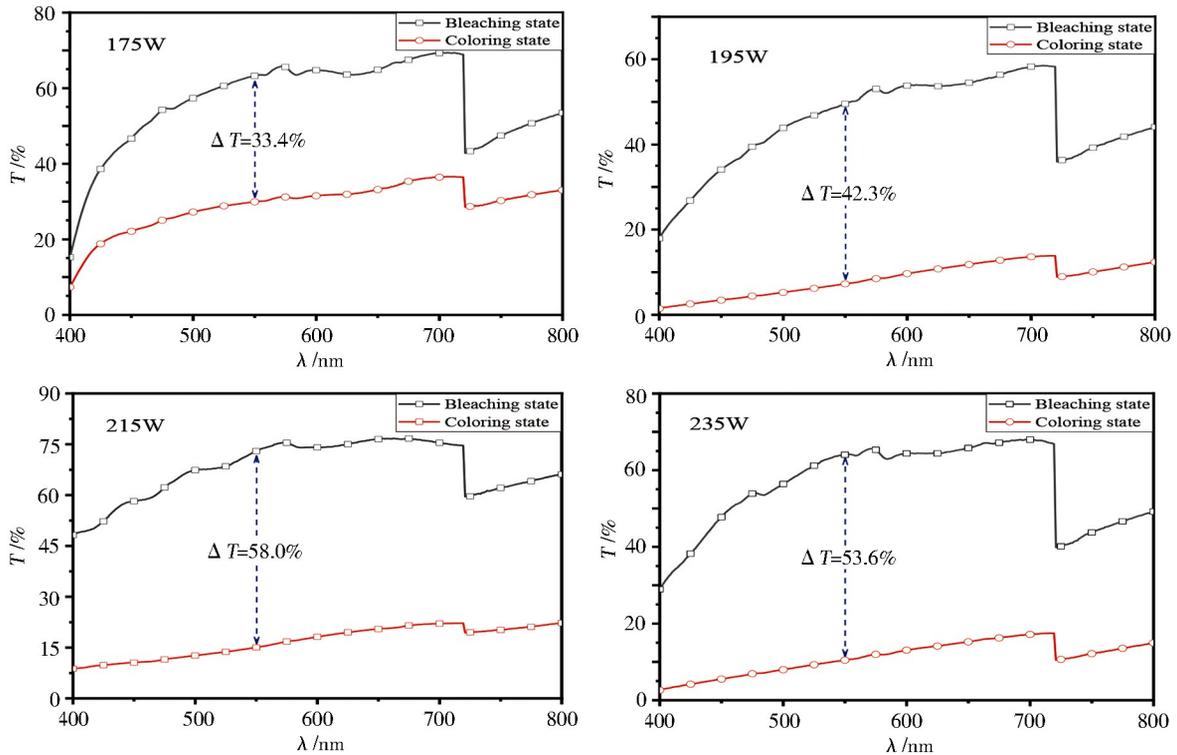


图5 不同功率条件下制备的 NiO_x 薄膜的透过率光谱

Fig. 5 Transmittance spectra of NiO_x thin films prepared on different power conditions

图5为不同溅射功率条件下 NiO_x 薄膜的紫外-可见光透过率曲线,测试电压均为 $\pm 2\text{ V}$ 。由图可见,当溅射功率为 175、195、215、235 W 时制备的薄膜在 550 nm 处的光调制幅度分别为 33.4%、42.3%、58.0%、53.6%;

当溅射功率由 175 增大到 235 W 时,薄膜褪色态的可见光透率先由 15% 增大到 48% 随后减小至 30%,着色态的可见光透过率保持在 8% 以下。在相同的气压和氧气流量下,功率低会导致溅

射出的离子能量不足,不利于形成完整的薄膜结构,同时也可能造成过度氧化从而使电子电导率过低;随着溅射功率的增大,溅射速率相对升高,参与反应的离子增多,在形成更完善的薄膜结构的同时氧化充分;当功率过高时离子轰击碰撞会使薄膜遭到破坏,且氧化不充分也不利于薄膜结构的形成。通过对比发现,在功率为215 W时NiO_x薄膜的光调制幅度最大,因此确定溅射功率215 W较理想。

图6为不同溅射气压条件下NiO_x薄膜的紫外-可见光透过率曲线,着褪色过程均设置±2 V的测试电压。由图可见,当溅射气压分别为3.0、4.0、5.0、6.0 Pa时制备的薄膜在550 nm处的光调制幅度分别为

39.0%、41.2%、58.3%、40.1%;当溅射气压由3.0增大到5.0 Pa时,薄膜的光调制幅度由39.0%增大到58.3%,因为在相同的溅射功率和氧气流量下,气压升高会导致溅射出的离子在沉积时平均自由程减小,动能损耗增大,沿基底表面的迁移能力下降,因此形成如图3(d)所示的疏松多孔结构。当溅射气压继续增大到6.0 Pa时,550 nm处的可见光调制幅度下降至40.1%,这是由于气压增大到一定值后会导导致沉积速率下降,薄膜形成相对致密的结构,不利于变色时离子的注入和抽取,降低电致变色性能。通过对比,我们认为在气压为5.0 Pa时NiO_x薄膜的光调制幅度最好。

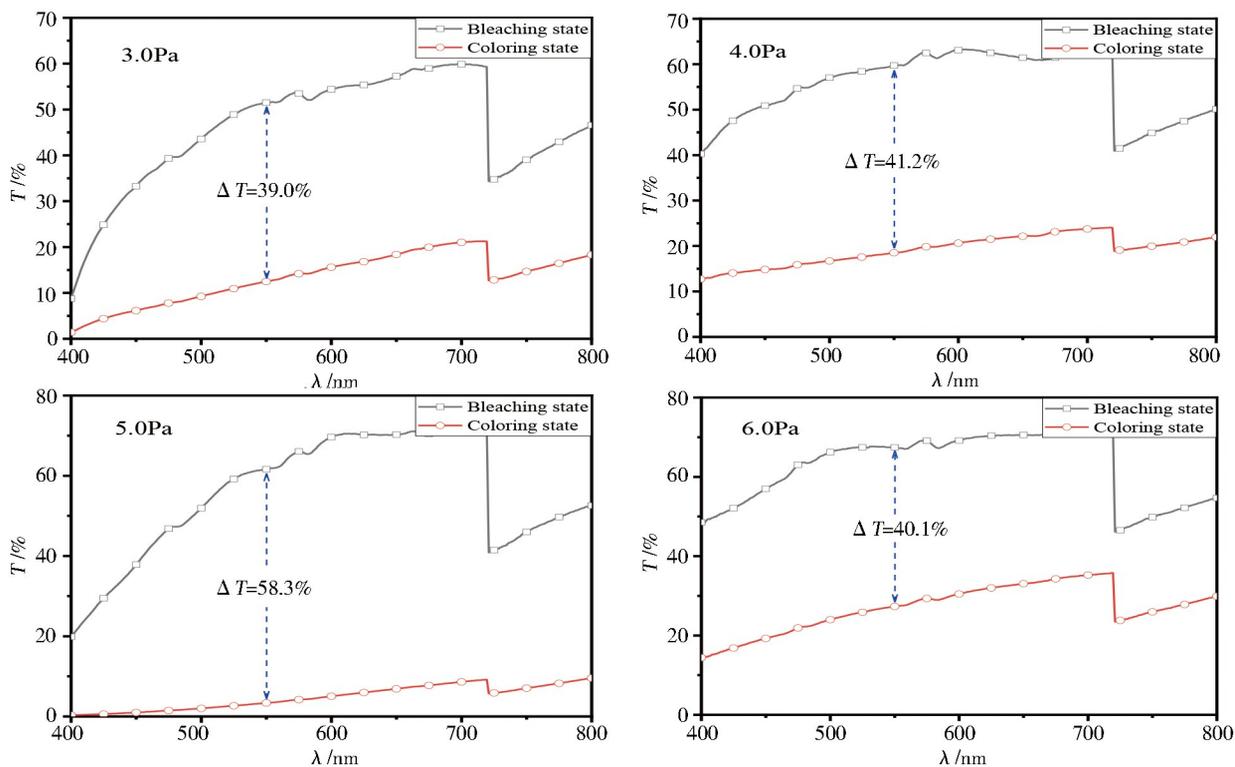


图6 不同溅射气压条件下制备的NiO_x薄膜的透过率光谱

Fig. 6 Transmittance spectra of NiO_x films prepared on different sputtering pressures

图7(a)、(b)是NiO_x薄膜在100 mV/s的扫描速率下得到的I-E及I-t曲线。由图7(a)可以看出明显的阳极氧化峰和阴极还原峰,整个循环曲线围成的面积较大,说明薄膜在循环过程中电荷的交换量较多,着褪色效果较好;另外,随着循环次数的增加,曲线围成的面积、阳极氧化峰电流密度及阴极还原峰电流密度均没有明显地减小,说明该薄膜的稳定性比较理想。图7(b)则反映了循环过程中电流密度随时间的变化,可以看出阳极氧化峰的电流密度可达2.26 mA/cm²,阴极最大注入电流密度为-2.23 mA/cm²,可以选取其中一个循环的电流密度数据,在相对应的循环时间内积分可得到其电荷密度的大小。

从图7(c)可以看出,薄膜在褪色态时透过率为51.6%,着色态透过率可达6%。利用光谱图可以计算薄膜的响应时间,其定义为循环时透过率完成总调制的90%所用的时间^[19]。

选取第5个循环的原位光谱数据,计算出NiO_x薄膜的着色时间为9 s,褪色时间为19 s,相应的着色速率为5.1%/s,褪色速率为2.4%/s。着色效率是表征单位电荷量引起光学性质的变化程度,图7(d)选取了伏安循环曲线和原位透过率光谱在第5个循环的数据,通过电流密度在时间上的积分计算出电荷密度,并利用以下公式计算着色效率CE,最后作图拟合出NiO_x薄膜的着色效率为77.56 cm²/C,褪色效率为

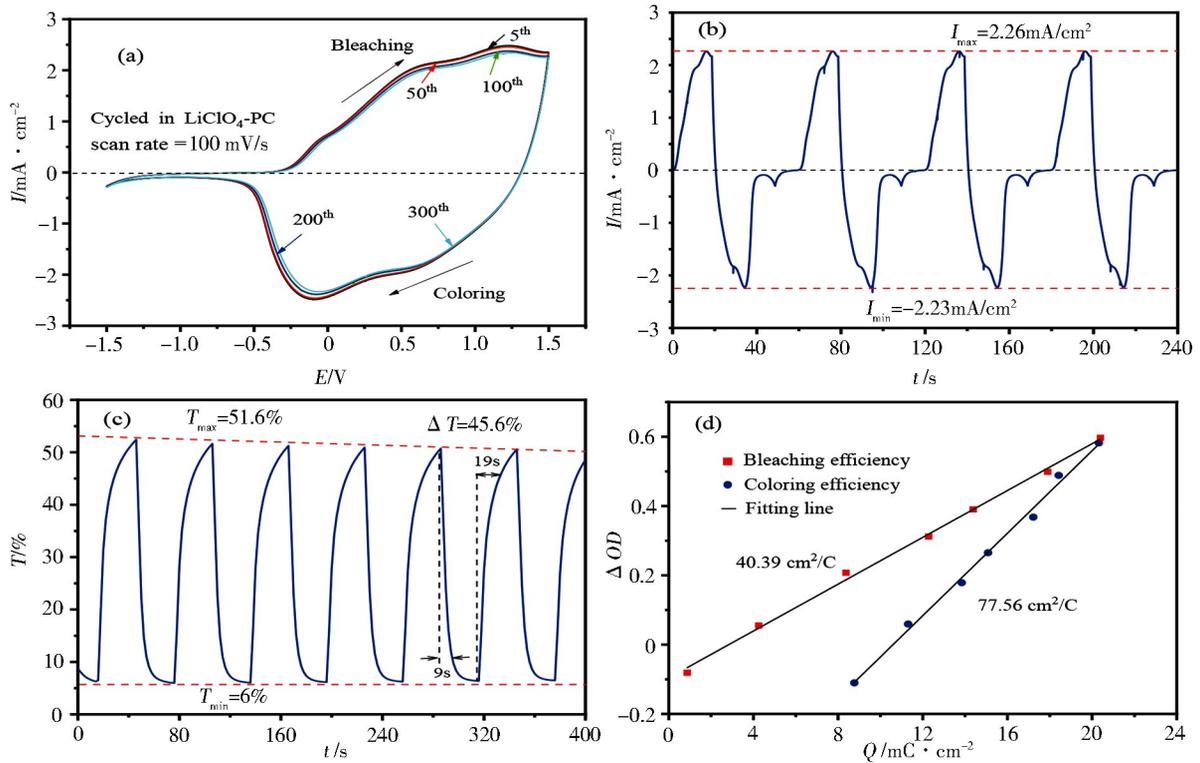


图7 Glass/ITO/NiO_x薄膜的电致变色性能

Fig.7 Electrochromic properties of Glass/ITO/NiO_x films

40.39 cm²/C。

$$CE = \frac{\Delta OD}{Q/A}, \Delta OD = \lg(T_b/T_c)$$

式中, ΔOD 为光密度变化量, Q 为通过样品表面的电荷量, A 为样品的表面积, T_b 为褪色态透过率, T_c 为着

色态透过率。

2.3 器件的电致变色性能

以最佳工艺制备的 NiO_x 薄膜做器件的阳极变色层, 制备了结构为 Glass/ITO/NiO_x/Li-electrolyte/WO₃/ITO/Glass 的电致变色器件(图8)。

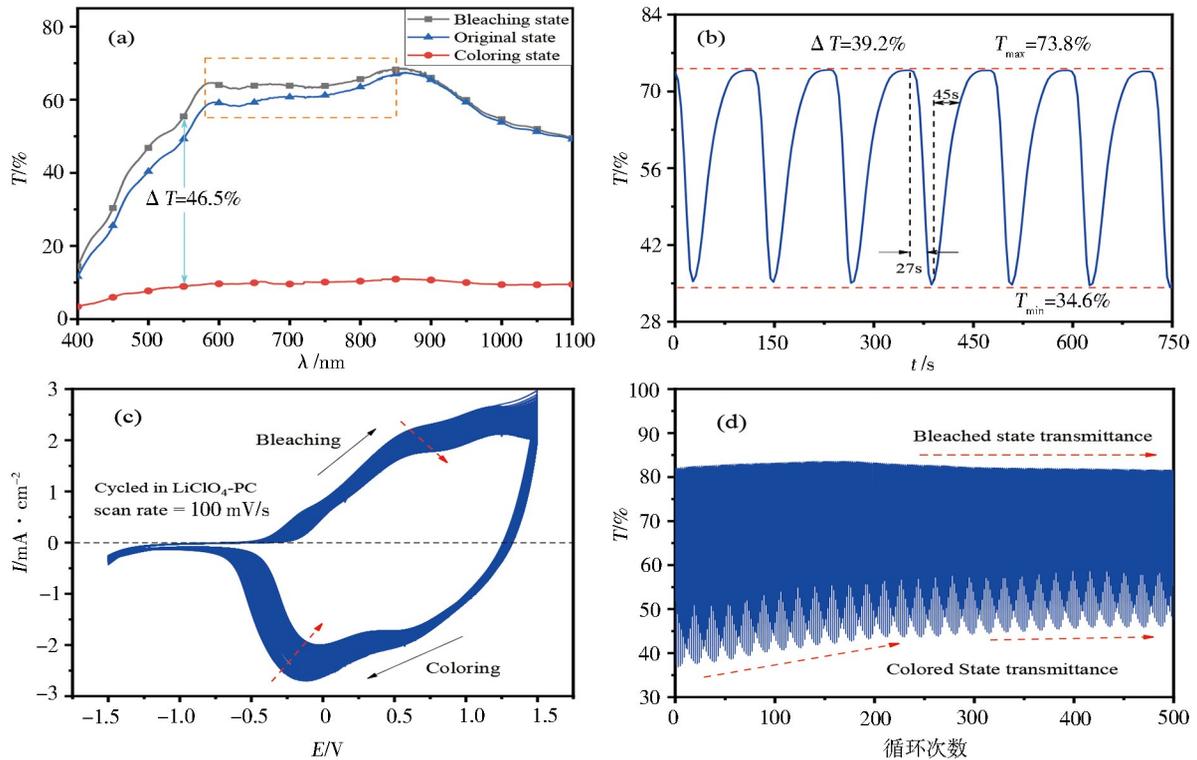


图8 Glass/ITO/NiO_x/Li-electrolyte/WO₃/ITO/Glass 器件的电致变色性能

Fig.8 Electrochromic properties of Glass/ITO/NiO_x/Li-electrolyte/WO₃/ITO/Glass films

图8(a)示出器件在 ± 1.5 V电压下分别着、褪色30 s后在400~1100 nm的透过率全谱。可以看出,在人眼最敏感的550 nm处其光学调制可达46.5%,且随着波长的增大,透过率调制逐步升高,在850 nm处达到最大值,说明器件不仅在可见光区有优异的光调制范围,在近红外波段也存在较大的变色性能。图8(b)是器件在550 nm处前6个循环的原位透过率光谱图,可以看出其透过率随时间的变化比较平稳,最高透过率可达73.8%,最低透过率为34.6%。根据图谱选取第4个循环的数据计算出器件的着色时间为27 s,褪色时间为45 s,相应的着色速率为1.5%/s,褪色速率为0.9%/s。图8(c)、(d)为器件以100 mv/s的扫描速率在LiClO₄-PC溶液中循环500次的伏安循环曲线和550 nm处原位透过率光谱图。从图8(c)的伏安循环曲线中能明显看出阳极氧化峰和阴极还原峰,且随着循环次数增加,氧化和还原峰没有发生明显的电位偏移,但是曲线所围成的包络面积有一定减小,这是因为随着循环时间的增加,膜层中的离子不能完全注入和抽出,电荷量的交换减少,导致变色效果出现衰退现象。图8(d)的循环光谱也证明这一现象,可以看出褪色态的透过率有轻微的衰减,着色态的透过率增大较为明显,在200次循环后总体调制范围趋向于稳定,保持在40%左右的透过率调制,说明器件具有较好的循环耐久性。

3 结论

制备的NiO_x薄膜沿(200)晶面择优生长,薄膜表面存在明显的结晶颗粒,孔隙和裂纹的存在提供了变色时离子传输的通道,有助于其电致变色性能的提高。随着氧含量、功率和工作气压的增大,薄膜的透过率调制先增大后减小,在时间为45 min、工作气压4.9 Pa、氩氧比113:7、功率215 W时制备的NiO_x薄膜透过率调制最高可达58.3%,着色褪色时间分别为9和19 s,相应的着色速率为5.1%/s,褪色速率为2.4%/s,着色效率分别为77.56和40.39 cm²/C。

以最优性能的NiO_x薄膜为阳极变色层制备结构为Glass/ITO/NiO_x/Li-electrolyte/WO₃/ITO/Glass的电致变色器件,在550 nm处透过率调制达到46.5%,着色褪色响应时间分别为27和45 s,循环500次后其光学调制保持在40%以上。

参考文献

[1] GRANQVIST C G. Handbook of Inorganic Electrochromic Materials [M]. Amsterdam: Elsevier, 1995.
 [2] ZHU M, HUANG Y, HUANG Y, et al. An electrochromic supercapacitor and its hybrid derivatives: quantifiably determining their electrical energy storage by an optical measurement [J]. Journal of Materials Chemical A,

2015,3(42):21321-21327.

[3] ATAK G, COŞKUN Ö D. Annealing effects of NiO_x thin films for all-solid-state electrochromic devices [J]. Solid State Ionics, 2017, 305: 43-51.

[4] HONG M C, LODGE T P, FRISBIE C D. Solution processable, electrochromic ion gels for sub-1V, flexible displays on plastic [J]. Chemistry of Materials, 2015, 27(4): 1420-1425.

[5] GRANQVIST C G. Electrochromic devices [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(12): 2907-2912.

[6] FERNANDES M, LEONES R, COSTA AMS, et al. Electrochromic devices incorporating biohybrid electrolytes doped with a lithium salt, an ionic liquid or a mixture of both [J]. Electrochimica Acta, 2015, 161: 226-235.

[7] ABACI U, GUNEY H Y, KADIROGLU. Morphological and electrochemical properties of PPy, PANi bilayer films and enhanced stability of their electrochromic devices (PPy/PANi - PEDOT, PANi/PPyPEDOT) [J]. Electrochimica Acta, 2013, 96: 214-224.

[8] 曹良成, 王跃川. 紫精类电致变色材料的制备和机理 [J]. 化学进展, 2008, 20(9): 1353-1360.

CAO L, WANG Y. Preparation and mechanism of viologen-like electrochromic materials [J]. Advances in Chemistry, 2008, 20(9): 1353-1360.

[9] ZHAO L, ZHAO L, XU Y, et al. Polyaniline electrochromic devices with transparent graphene electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2009, 55(2): 491-497.

[10] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Properties, requirements and possibilities of smart windows for dynamic daylight and solar energy control in buildings: a state-of-the-art review [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(2): 87-105.

[11] THAKUR V K, DING G, MA J, et al. Hybrid materials and polymer electrolytes for electrochromic device applications [J]. Advanced Materials, 2012, 24(30): 4071-4096.

[12] SVENSSON J, GRANQVIST C G. Electrochromic coatings for "smart windows" [J]. Solar energy Materials, 1985, 12(6): 391-402.

[13] LI H, WANG J, SHI G, et al. Construction of hydrated tungsten trioxide nanosheet films for efficient electrochromic performance [J]. RSC Advances, 2015, 5(1): 196-201.

[14] DALAVI D S, SURYAVANSHI M J, PATIL D S, et al. Nanoporous nickel oxide thin films and its improved electrochromic performance: Effect of thickness [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(7): 2647-2656.

[15] REDDY A M, REDDY A S, LEE K S, et al. Effect of oxygen partial pressure on the structural, optical and electrical properties of sputtered NiO films [J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2837-2843.

[16] YUAN Y F, XIA X H, WU J B, et al. Enhanced electrochromic properties of ordered porous nickel oxide thin film prepared by self-assembled colloidal crystal template assisted

electrodeposition[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(3):1208-1212.

[17] HUANG H, TIAN J, ZHANG W K, et al. Electrochromic properties of porous NiO_x thin film as a counter electrode for NiO_x/WO₃ complementary electrochromic window [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(11):4281-4286.

[18] LIU Q, DONG G, XIAO Y, et al. Electrolytes-relevant cyclic durability of nickel oxide thin films as an ion-storage layer

in an all-solid-state complementary electrochromic device [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 157:844-852.

[19] HOTOVY I, HURAN J, SICILIANO P, et al. The influences of preparation parameters on NiO_x thin film properties for gas-sensing application [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2001, 78(1-3):126-132.

《宇航材料工艺》征订启事

·中国科学引文数据库核心期刊·中国中文核心期刊·中国科技论文统计源期刊
·国际宇航文摘(IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADEX)收录核心期刊

- 《宇航材料工艺》创刊于1971年,是国内外公开发行的国家级科技期刊
- 入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群等
- 在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖
- 在航空航天领域高质量科技期刊分级目录中排在T3区
- 由航天材料及工艺研究所主办
- 主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践
- 主要栏目有:专论、综述、计算材料学、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等
- 适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门,从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读。

·中国标准连续出版物号CN 11—1824/V,国际标准刊号ISSN 1007—2330,双月刊102页,国际大16开本,激光照排,逢双月出版,每期20.00元,全年120.00元。

欢迎各界读者订阅!

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订,可汇款至天津半导体杂志社,邮编300220,注明“订阅《宇航材料工艺》,代号9769”。也可直接在编辑部、淘宝或微店订阅。

开户银行:建行首体南路支行

账户名称:航天材料及工艺研究所

账号:2170005102(务必将订单与银行回执发至编辑部邮箱)

联系人:李艳,电话:010-68383267;传真:010-68383237

编辑部邮箱:703@china.com