

长寿命导 H^+ 全固态电致变色器件的研究*

叶永红 张家雨 顾培夫 刘 旭 唐晋发

(浙江大学光科系薄膜光学实验室, 杭州 310027)

摘 要 研究了导 H^+ 离子全固态电致变色器件性能退化的内在机制, 发现有两个因素导致器件性能退化: 在器件褪色过程中, 存在于 WO_3 薄膜中的水份将导致 OH^- 在 WO_3 中积累而在其中产生碱性环境, WO_3 溶于碱性环境而生成钨酸盐; 在较高电压作用下 H_2O 电解释放出气体 H_2 和 O_2 而使膜层剥落。通过改进器件结构和改善制备工艺条件, 获得了光学密度高达 0.5、着色/漂白 (Color/Bleach) 循环次数高达 10^6 以上的性能优良的长寿命导 H^+ 全固态电致变色器件。

关键词 电致变色, 导 H^+ 离子器件, 退化。

1 引 言

电致变色在汽车工业、建筑业和太阳能利用等方面有广泛的潜在应用价值。目前研究得较多的电致变色器件(ECD)可分为两大类: 导 H^+ 型和导 Li^+ 型。与 Li^+ 型相比, 导 H^+ 电致变色器件具有下列优点: 透过率调节范围大, 响应速度快, 结构简单, 易于制备全固态器件, 制备工艺简单, 便于大批量生产。例如, 美国 OCLI 公司正着手开发大面积、成本低的导 H^+ 全固态电致变色器件^[1]。

目前导 H^+ 离子全固态电致变色器件研究和应用停滞不前的主要原因是器件环境适应性差和使用寿命短^[2]。许多研究发现: 在外加电压的作用下, 器件中发生多种电化学反应, 有些电化学反应的发生会释放出 H_2 和 O_2 , 伴随着膜层的剥落, 最终导致器件的损坏^[3,4]。但是通常的情况是器件在着色/漂白循环一定次数后, 变色效果逐渐减弱, 但并没有膜层剥落的现象发生。这说明在器件中有另一种导致器件性能退化的因素存在, 目前人们对其还不甚明了。本文着重研究了这种导致器件性能退化的内在机理, 并制备出性能优良的长寿命器件。

2 实 验

实验中制备了两种不同结构的器件, 如图 1 所示。其中 I 型电致变色器件由一层 WO_3 薄膜和一层 NiO 薄膜组成; II 型电致变色器件由一层 WO_3 薄膜, 一层 Ta_2O_5 介质膜(或 Al_2O_3)和一层 NiO 薄膜组成。

实验中所有薄膜都采用热蒸方法制备。所用设备为 Balzers BAK 600 型真空镀膜机, 在镀

* 国家自然科学基金资助课题。

收稿日期: 1995 年 11 月 1 日

覆有透明电极 ITO 的光学抛光玻璃基片上依次蒸镀上 NiO 薄膜、Ta₂O₅ 或 Al₂O₃ 薄膜、WO₃ 薄膜和透明电极 Au 薄膜。Al₂O₃、Ta₂O₅ 和 NiO 薄膜采用电子束热蒸发, WO₃ 和 Au 薄膜采用舟热蒸发。基底真空度为 1.3×10⁻³ Pa。

为了使制备 WO₃ 和 NiO 薄膜不含水份, 在热蒸发沉积薄膜之前采取了如下工艺改进措施: 在真空室中放置干燥剂 P₂O₅, 离子轰击清洁基板表面, 200°C 高温烧烤 1 小时, 对 WO₃ 和 NiO 膜料进行充分预热除气, 将基底真空度抽至 2.7×10⁻⁴ Pa。等真空室温度冷却至所需温度后开始蒸发。含水份的 WO₃ 和 NiO 薄膜的制备方法是: 在热蒸发沉积 WO₃(或 NiO) 薄膜的过程中, 向真空室中导入很少量的水蒸汽, 使沉积的薄膜中略含水份。含水份的 WO₃ 和 NiO 薄膜用符号 WO₃^{*} 和 NiO^{*} 来表示。

对器件施加三角波电压, 测量其电流-电压特性、透过率-电压特性和使用寿命。器件透过率是在波长为 632.8 nm 处测量的。器件的使用寿命用最大循环次数 *N* 来衡量。最大循环次数的定义为对器件施加合适变化幅度的三角波, 在不发生膜层剥落现象的前提下, 光学密度下降到最大值大小的 1/2 时着色/漂白循环数。

3 结果和讨论

3.1 I 型电致变色器件的光电特性

将 WO₃ 一端接负极, NiO 一端接正极, 对其施加一周期性的三角波电压, 分别对这类器件在刚制备后并在干燥环境下、及暴露在潮湿的空气中 3 天后进行测量, 测量电流-电压特性, 透过率-电压特性和使用寿命。表 1 列出了器件的光学密度和最大循环次数的测量结果。

从表 1 可以看出, WO₃/NiO^{*} 和 WO₃^{*}/NiO 具有显著的变色特性, 而 WO₃/NiO 在该外加电压下, 无明显变色效果。即这类结构的电致变色器件如果在薄膜制备过程中使其含水份, 则会具有显著的变色效果。WO₃/NiO 在空气中暴露一段时间后, 其变色效果提高。这是因为热蒸发薄膜具有微观柱状结构, 暴露在空气中, 空气中的水份将会浸入其中。这说明了器件的含水量是决定导 H⁺ 全固态电致变色器件性能的一个重要因素和必要条件。

Table 1 Optical densities and maximum C/B cycles of type-I ECD. I represents the characteristics measured in dry air after preparation. II represents the characteristics after exposed in humid air for three days

	WO ₃ /NiO _x	WO ₃ /NiO _x [*]	WO ₃ [*] /NiO _x
I ΔO.D	0.05	0.45	0.35
C/B	10 ⁵	10 ⁵	10 ⁴
II ΔO.D	0.20	0.40	0.20
C/B	10 ³	10 ³	10 ²

另一方面, WO₃/NiO^{*} 和 WO₃^{*}/NiO 膜的最大循环次数还远低于 WO₃/NiO 膜的循环次数, 此外 WO₃/NiO 暴露在空气中, 水汽浸入后其最大循环次数急剧下降。这就是说器件中含有的水份导致其使用寿命将会大大下降。WO₃^{*}/NiO 的使用寿命远不及 WO₃/NiO^{*}。其中, WO₃/NiO^{*} 器件随着搁置时间的增长, 其使用寿命剧烈下降, 这是因为器件中 NiO^{*} 薄膜中的水份将会渗透到 WO₃ 薄膜中。这说明了 WO₃ 薄膜中的水份是导致这类全固态器件性能下降的主要因素。

此外实验表明: 如果对 WO₃/NiO^{*} 和 WO₃^{*}/NiO 施加较高的电压, 器件变色效果更明

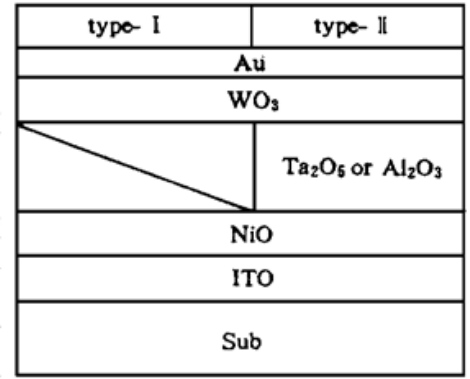


Fig. 1 Schematic diagram of two kinds of electrochromic devices with different structure

显,但与此同时,伴随着气泡的产生,最终导致器件的损坏。

3.2 II 型电致变色器件的光电特性

将 WO_3 一端接负极, NiO 一端接正极,对其施加一周期性的三角波电压,分别对这类器件在刚制备后并在干燥环境下、及暴露在潮湿的空气中 3 天后进行测量,测量电流-电压特性,透过率-电压特性和使用寿命。表 2 列出了器件光学密度和最大循环次数的测量结果。图 2 所示为 II 型器件中的 $\text{WO}_3/\text{T}_2\text{O}_5/\text{NiO}^*$ 电致变色器件的电流和透过率随外加电压的变化曲线。

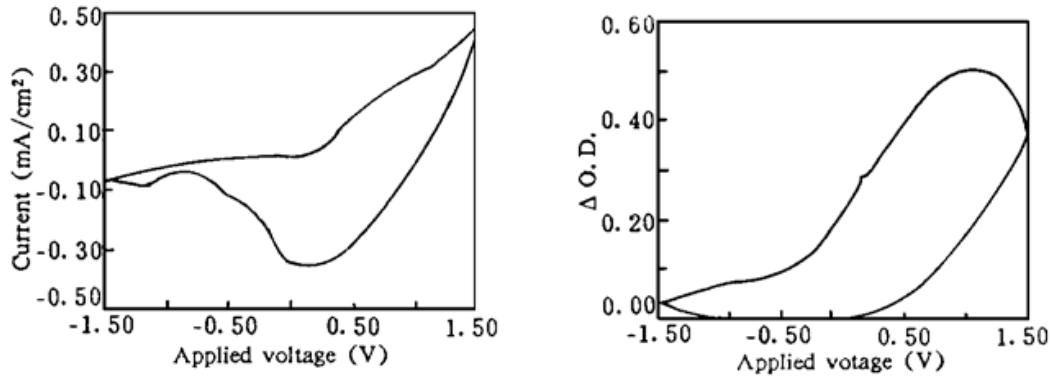


Fig. 2 Current and optical density versus voltage curves for type-II ECD

比较 $\text{WO}_3/\text{T}_2\text{O}_5/\text{NiO}^*$ 和 $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}^*$ 这两种器件的性能,两者的使用寿命有相当大的差异。这再次证明了侵入 WO_3 薄膜中的水份是导致这类全固态器件性能下降的主要因素。因此为了提高器件的使用寿命,改善制备工艺条件来消除真空室的残余水份对制备 WO_3 薄膜的影响是非常必要的。

Table 2 Optical densities and maximum C/B cycles of type-II ECD.

	$\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}^*$	$\text{WO}_3/\text{T}_2\text{O}_5/\text{NiO}^*$	$\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}^*$
I $\Delta\text{O.D.}$	0.49	0.50	0.40
C/B	10^6	10^6	10^4
II $\Delta\text{O.D.}$	0.45	0.48	0.30
C/B	10^5	10^6	10^3

I represents the characteristics measured in dry air after preparation. II represents the characteristics after exposed in humid air for three days

许多研究表明:在 WO_3 与 NiO^* 之间插入一层介质层能够提高器件的记忆时间(open-circuit memory)。对比表 1 和表 2 可以看出,在 WO_3 与 NiO^* 之间插入一层介质层(T_2O_5 或 Al_2O_3 薄膜),还能极大地提高器件的使用寿命。这是因为高聚集密度的介质层 T_2O_5 或 Al_2O_3 薄膜等能有效

地阻止水份从 NiO^* 薄膜中向 WO_3 薄膜渗透。进一步比较这两种器件的性能,表明抗水份能力方面 T_2O_5 性能较佳。

在电致变色器件 $\text{Glass}/\text{ITO}/\text{NiO}^*/\text{T}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{Au}$ 的金属电极 Au 表面蒸镀上一层 Al_2O_3 ,发现能够在一定程度上改善其对环境的适应性。

3.3 导 H^+ 全固态电致变色器件性能退化的内在机制

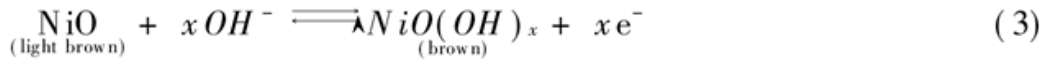
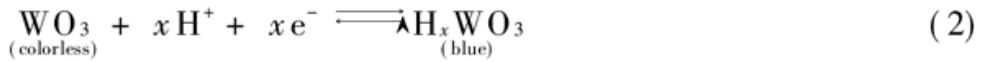
从图 2 可以看出,II 型电致变色器件的一个显著特征是器件的着色过程存在着阈值电压 V_{th} 。导 H^+ 离子 $\text{WO}_3/\text{T}_2\text{O}_5/\text{NiO}^*$ 器件的电致变色原理可作如下解释。

NiO^* 薄膜中的水份在无外加电压时存在如下电离平衡^[4]:



当 NiO 一端接正极, WO_3 一端接负极时, H^+ 离子在电场的作用下从 NiO^* 薄膜通过 T_2O_5

薄膜迁移到 WO₃ 薄膜中。NiO^{*} 薄膜中 H⁺ 浓度的下降必将破坏(1)式的平衡, 使得水继续进行电离, 导致了 OH⁻ 在 NiO^{*} 薄膜中的积累。最终结果为在 WO₃ 薄膜中存在一定浓度的 H⁺ 离子, NiO^{*} 薄膜中存在相同浓度的 OH⁻ 离子, 这样下列电极反应就可能发生:



设(2)式电极反应的电极电势为 E_+^0 , (3)式电极反应的电极电势为 E_-^0 。如果设器件从阳极到阴极各层膜之间的界面的界面势垒和为 E_p , 则当外加电压 V_{ex}

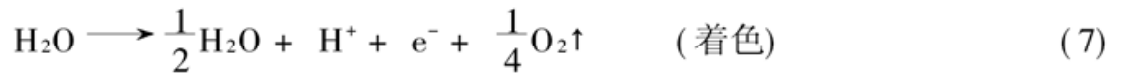
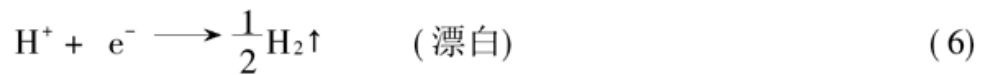
$$V_{ex} \geq E_+^0 - E_-^0 + E_p \quad (4)$$

上述(2)式、(3)式电极反应就会发生。这也就解释了着色过程存在阈值电压的原因。

如果 WO₃ 薄膜存在水份, 当 NiO_x 接负极, WO₃ 一端接正极, 水解结果导致 NiO_x 中 H⁺ 积累。WO₃ 薄膜中 OH⁻ 积累, WO₃ 溶于碱性环境生成钨酸盐,



使得薄膜损坏, 最终导致整体器件的损坏。这是浸入 WO₃ 薄膜中的水份使得器件运行次数下降的原因。如果外加电压继续升高, 下列的电极反应成为可能



器件释放出气体导致膜层的剥落。这是导致导 H⁺ 全固态器件性能退化的另一个因素。

4 结 论

1) 导 H⁺ 全固态电致变色器件中存在着两种导致其性能退化的过程。其一是 WO₃ 薄膜中的水在器件褪色电压的作用下在其中产生碱性环境, WO₃ 薄膜溶于碱性环境而生成钨酸盐。其二是过高的外加电压导致释放 H₂ 和 O₂ 的电极反应发生, 使得膜层剥落。

2) 通过改善制备工艺条件, 消除真实室中残余水份对薄膜制备(特别是 WO₃ 薄膜)的影响; 通过改进器件结构, 在 WO₃ 与 NiO^{*} 之间插入一层 Ta₂O₅ 介质层能有效地阻止水份向 WO₃ 薄膜的侵入, 制备出了光学密度高达 0.5、着色/漂白循环次数高达 10⁶ 以上的性能优良的长寿命导 H⁺ 全固态电致变色器件 Glass/ITO/NiO^{*}/Ta₂O₅/WO₃/Au/Al₂O₃。进一步需要研究的问题是器件最佳工作电压、最佳含水量、及各层薄膜厚度匹配的确定和插入介质层对器件响应时间等方面的影响。

参 考 文 献

- [1] J. G. H. Mathew *et al.*, Comparison of fabrication processes for thin-film monolithic electrochromic devices. *OSA Technical Digest Series*, 1995, **17**: 400~402
- [2] R. B. Goldmer G. Seward, K. Wong *et al.*, Completely solid lithiated smart windows. *Solar Energy Materials*, 1989, **19**: 17~26
- [3] D. K. Benson, C. E. Tracy, Solid state electrochromic switchable window glazings. *Proc. SPIE*, 1994, **502**: 46~53
- [4] Tesuzo Yoshimure *et al.*, The effect of repeated operation on electrochromism in an all-solid-state device using Li-doped MgF₂ thin-film electrolyte. *Japan J. Appl. Phys.*, 1983, **22**(1): 157~160
- [5] 北京师范大学无机化学教研室编, 无机化学, 下册, 北京, 人民教育出版社, 1987

The Study of Proton-Based Long-Cycle-Life All-Solid-State Electrochromic Device

Ye Yonghong Zhang Jiayu Gu Peifu Liu Xu Tang Jinfu

(Optical Thin Film Laboratory, Department of Optical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 1 November 1995)

Abstract The internal factors leading to the degradation of proton-based all-solid-state electrochromic device were discussed. Two factors were found for the degradation of EC device: in the bleaching process, water contained in WO_3 thin film would cause OH^- ions to accumulate in the film and lead to an alkaline environment, WO_3 would be solvable in it and form tungstate; Electrolysis leading to the evolution of gas of hydrogen and oxygen would happen in the EC device under high voltage, and finally the film's peeling off. Through the improvement of the device's structure and the deposition technique, an good properties and long-cycle-life all-solid-state electrochromic device with $\Delta O. D.$ of 0.5 and C/B cycles beyond 10^6 was gained.

Key words electrochromism, proton-based device, degradation.