

电致变色薄膜锂化技术的研究

陈 杰 朱振才 王汝笠 严义坝

(中国科学院上海技术物理研究所, 上海 200083)

摘 要 提出了一种新的电致变色薄膜的锂化方法。通过电子枪蒸镀锂单质, 提高了锂的离化率, 从而提高了锂化效果。采用此技术研制的全固态电致变色薄膜器件获得了较好的变色特性, 透射式和反射式全固态电致变色薄膜器件的变色性能分别为 50% ~ 5% 和 70% ~ 20%。

关键词 电致变色, 锂化, 全固态电致变色薄膜器件。

1 引 言

电致变色材料的光学特性能够在外加电场作用下发生可逆变化。基于这一特性制备的电致变色薄膜玻璃能够通过探测系统来控制薄膜的光谱特性。电致变色薄膜器件主要由夹在两透明导电膜(ITO)之间的电致变色层(EC)、离子导体层(IC)和离子存储层(IS)构成。当阴极电致变色层接通电源负极时, 离子从离子存储层内移出, 通过离子导体进入电致变色层, 与阴极注入的电子一起使电致变色材料生成有色物质, 即着色。反之当电致变色层接通电源正极时, 上述过程可逆出电致变色材料, 即褪色。现代高层建筑所用的热性能控制镀膜玻璃和汽车窗玻璃等均可采用电致变色镀膜玻璃达到自由控制窗口输入输出能量、节约能源的效果, 因而其在建筑窗口玻璃和汽车窗口玻璃方面具有十分巨大的应用潜力^[1~4]。

电致变色薄膜只有通过离子和电子的注入和抽取才能实现变色特性。由于 H^+ 离子的扩散速度快, 并且 H^+ 离子导体的离子电导率较大, 因此采用 H^+ 离子作为注入离子可以具有较大的透过率调制、较快的响应速度和较低的驱动电压。但是 H^+ 离子受周围环境的影响较大, 而且易氧化, 所以实用的全固态电致变色薄膜器件一般不采用 H^+ 离子作为注入离子。 Li^+ 离子的扩散速度低, 但由于其具有不易氧化、记忆效果好和稳定性高的优点, 因此普遍采用 Li^+ 离子作为注入离子^[5, 6]。

目前, 一般采用的 Li^+ 离子的注入方式是通过加热 Li 的化合物, 如 Li_3N 和 Li_2CO_3 等, 分解出 Li 和气体, 沉积在基底上的 Li 通过扩散来实现电致变色膜的锂化。但是由于产生的 Li 中离子态的 Li^+ 较少, 因此锂化效率不高, 而且过多的 Li 原子及 Li_2O 造成器件性能降低, 稳定性变差。

基于以上不足, 本文提出了一种新的电致变色薄膜的锂化方法。采用蒸镀 Li 单质, 提高了 Li 的离化率, 从而提高了锂化效果, 研制了全固态电致变色薄膜器件, 获得了较好的电致

变色特性。

2 锂化实验及讨论

实验采用 WO_3 和 V_2O_5 作为电致变色薄膜, 分别采用热蒸发和电子枪蒸发 Li 单质对电致变色薄膜进行锂化。样品是在上海曙光机械厂生产的 KD-500 箱式真空镀膜机上制备的, 其工艺条件为:

膜料	$\text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$	Li
蒸发方法	钼(Mo)舟蒸发	热蒸发和电子束蒸发
背景真空度	$(2\sim 5) \times 10^{-3} \text{ Pa}$	$\leq 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
充氧后真空度	$(1\sim 4) \times 10^{-2} \text{ Pa}$	
基底温度	$25\text{ }^\circ\text{C} \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$	$25\text{ }^\circ\text{C}$
蒸发速率	$1\sim 3 \text{ nm/s}$	5 nm/s
膜厚	$400\sim 500 \text{ nm}$	

采用光学膜厚控制仪监控透过率的下降幅度来控制锂化程度。用 PE-Lambda2S 分光光度计测量电致变色薄膜的变色光谱特性, 采用二次离子质谱分析锂化效果, 用循环伏安法测量锂化后变色薄膜中离子迁移效果。

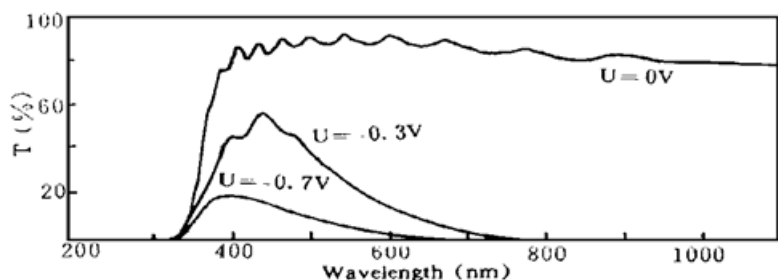


Fig. 1 The electrochromic performance of lithiated WO_3 film

实验表明 WO_3 薄膜经热蒸发蒸镀 Li 后基本不变色, 热蒸发 Li 获得的离子化率较低, Li 易氧化, 锂化效果不好; 采用电子枪蒸镀 Li 单质, WO_3 薄膜可以从透明变为深兰色, 离子离子化率较大, 如图 1 所示, 这表明发生了大量的 Li^+ 注入, 形成了 Li_xWO_3 。

对样品 $\text{Si}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{MgF}_2$ 和 $\text{Si}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}/\text{MgF}_2$ 进行二次离子质谱(SIMS)分析, 如图 2 所示。在 WO_3 和 MgF_2 膜层之间、 V_2O_5 和 MgF_2 膜层之间都不存在明显的 Li 层, 大量的 Li^+ 注入到 WO_3 和 V_2O_5 薄膜中, 进一步证实了电子枪蒸镀 Li 具有较大的离子化率, 而且在 V_2O_5 薄膜中的离子注入量较多, 表明 V_2O_5 薄膜具有较大的离子存储能力, 适于作为离子存储层材料。将锂化的 WO_3 薄膜样品置于 PC(propylene carbonate) 溶液中, 加正反向电压后薄膜褪色和着色, 循环伏安法测试其电化学特性, 如图 3 所示, 同 WO_3 薄膜在 1 克分子浓度的

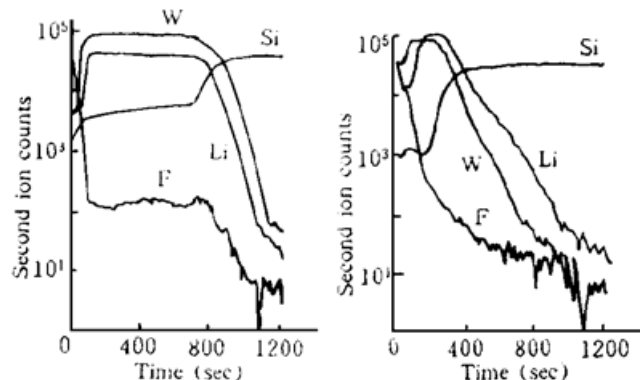


Fig. 2 The SIMS profiling of sample $\text{Si}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{MgF}_2$ and $\text{Si}/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}/\text{MgF}_2$

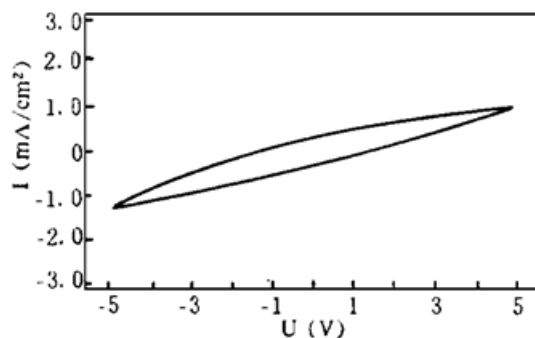


Fig. 3 The electrochemical performance of $\text{ITO}/\text{WO}_3/\text{Li}/\text{MgF}_2$

$\text{LiClO}_4 + \text{PC}$ 液体电解质中的电化学特性基本一致, 结果表明经这种方法注入电致变色薄膜中的 Li^+ 是可以迁移的。这种新的锂化方法对进一步研制全固态电致变色薄膜器件提供了关键技术。

3 全固态器件研制

全固态电致变色薄膜器件基本上为透明导电膜、电致变色层、离子导体层、离子存储层和透明导电膜夹层结构。电致变色层通过离子注入和抽取而获得着色和褪色效果, 具有离子和电子导电性, 其厚度约为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。离子导体层为固体快离子导体, 具有较高的离子电导率。离子存储层则提供离子存储区域, 其厚度约为电致变色层的一半。根据采用的材料不同可以有多种构成, 但基本上分为两大类, 即单片式和夹层式。单片式是指所有膜层依次镀制在一个基片上, 其不足在于外层膜的镀制对内层膜的性能有影响。夹层式是指两片分别镀制了电致变色层和离子导体层的玻璃基片通过有机离子导体材料发生聚合反应而胶合在一起, 其不足在于离子导体层的厚度受两块玻璃基片的面形影响较大, 均匀性不好。

着色深度主要由变色层特性和注入离子量决定, 着、褪色时间由电极的电导率来控制, 同时也受到离子导体的离子电导率的限制。另外离子注入和抽取的难易程度依赖于变色材料和离子大小。

实际研制的器件采用 WO_3 薄膜作为电致变色层, V_2O_5 薄膜作为离子存储层, $m\text{LiF} : n\text{AlF}_3$ 为离子导体层。 WO_3 薄膜具有较好的电致变色特性, V_2O_5 薄膜具有较大的离子存储能力, LiAlF_4 是一种很好的快离子导体, 克服了 LiAlCl_4 严重潮解的缺点, 适合全固态电致变色器件。

3.1 透射式^[7]

器件结构为 $\text{ITO}/\text{WO}_3 : \text{Li} / m\text{LiF} : n\text{AlF}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Au}$ (m 、 n 为克分子数), 实际研制的全固态器件的制备工艺条件为:

材料	膜厚 (μm)	基底温度 ($^\circ\text{C}$)	蒸发速率 (nm/s)
WO_3	0.5	120	1.5
Li			
$m\text{LiF} : n\text{AlF}_3$	0.1 ~ 0.2	60	1
V_2O_5	0.2	80	2.5
Au	0.01 ~ 0.02	室温	快速

图 4 为器件在完全着色和完全褪色状态下的光谱透过率曲线。由图可知器件可以在 50%

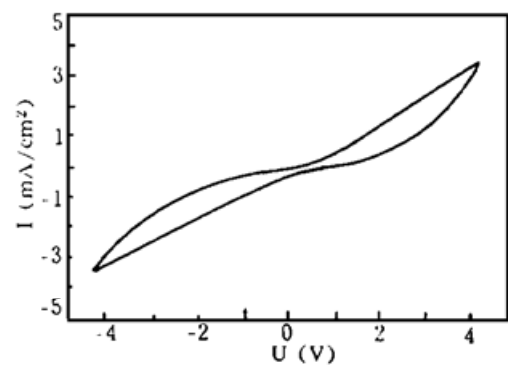
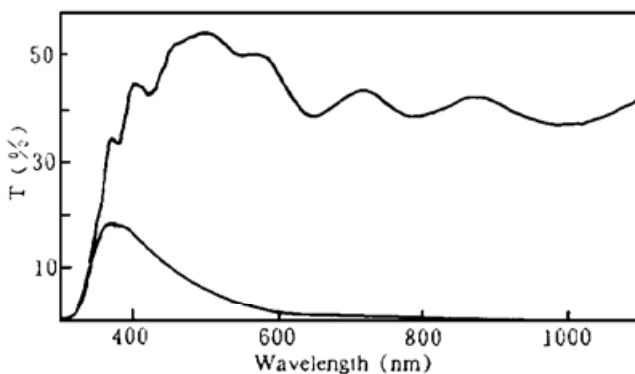


Fig. 4 The electrochromic performance of transmissive device $\text{ITO}/\text{WO}_3 : \text{Li} / m\text{LiF} : n\text{AlF}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Au}$

Fig. 5 The electrochemical performance of transmissive device $\text{ITO}/\text{WO}_3 : \text{Li} / m\text{LiF} : n\text{AlF}_3 / \text{V}_2\text{O}_5 / \text{Au}$

~ 5% 之间调制。褪色态的透过率不高是由于 Au 电极的影响。图 5 为器件在循环伏安法下测得的电化学特性。器件达到的性能指标: 光学特性(0.55 μm) 为 50% ~ 5%, 响应时间为 20s ~ 30 s(2 V), 记忆功能为 24 h, 寿命为 10^4 开关次数, 面积为 4 cm^2 。

3.2 反射式

实际研制的全固态器件 $\text{ITO}/\text{WO}_3:\text{Li}/m\text{LiF}:n\text{AlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$ 的制备工艺条件为:

材料	膜厚 (μm)	基底温度 ($^\circ\text{C}$)	蒸发速 (nm/s)
WO_3	0.3	120	1.5
Li			
$m\text{LiF}:n\text{AlF}_3$	0.1 ~ 0.2	60	1
V_2O_5	0.15	80	2.5
Al		室温	快速

图 6 为器件在完全着色和完全褪色状态下的光谱透过率曲线。图 7 为器件在循环伏安法下测得的电化学特性。器件达到的性能指标: 光学特性(0.55 μm) 为 70% ~ 20%, 响应时间为 20 s ~ 30 s(2 V), 记忆功能为 24 h, 寿命为 10^4 开关次数。

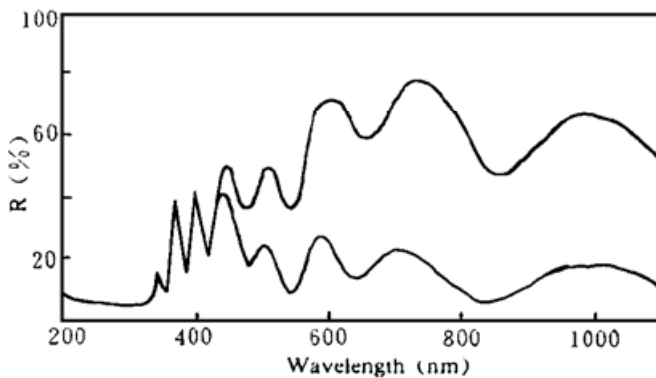


Fig. 6 The electrochromic performance of reflectance device $\text{ITO}/\text{WO}_3:\text{Li}/m\text{LiF}:n\text{AlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$

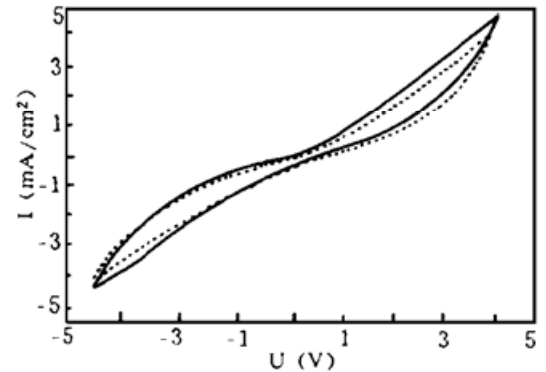


Fig. 7 The electrochemical performance of reflectance device $\text{ITO}/\text{WO}_3:\text{Li}/m\text{LiF}:n\text{AlF}_3/\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}$

结 语 本文主要提出了一种新的电致变色薄膜的锂化方法。采用电子枪蒸镀锂单质可以提高锂的离化率, 提高锂化效果。二次离子质谱分析表明大量的锂离子注入到电致变色薄膜层和离子存储层, 电化学特性测试表明注入到电致变色层的锂离子在外加电场驱动下可以抽取和注入。采用此种方法研制的全固态电致变色薄膜器件具有较好的变色特性, 透射式和反射式全固态电致变色薄膜器件的变色性能分别为 50% ~ 5% 和 70% ~ 20%, 响应时间为 20 ~ 30 s(2 V), 寿命为 10^4 开关次数。

参 考 文 献

- [1] C. G. Granqvist, Window coatings for the future. *Thin Solid Films*, 1990, **193/194**: 730~ 741
- [2] Niall R. Lynam, Anoop Agrawal, Automotive application of chromogenic materials. *SPIE*, 1990, **IS4**: 46~ 85
- [3] Hilya Demiryont, Electrochromics and potential automotive application. *Proc. SPIE*, 1990, **1323**: 171~ 192

- [4] Stephen E. Selkowitz, C. M. Lampert, Application of large-area chromogenics to architectural glazings. *SPIE*, 1990, **IS4**: 22~ 45
- [5] Vo Van Truong, Fernand E. Girouard, P. V. Ashrit, Inorganic ion conductors. *SPIE*, 1990, **IS4**: 386~ 401
- [6] P. V. Ashrit, Fernand E. Girouard, Vo van Truong, LiF as electrolyte for solid state electrochromic structures. *Proc. SPIE*, 1985, **562**: 53~ 60
- [7] Jie Chen, Zhencai Zhu, Ruli Wang *et al.*, *Proc. SPIE*, 1994, **2321**: 98~ 101

Study on Lithiation of Electrochromic Films

Chen Jie Zhu Zhencai Wang Ruli Yan Yixun

(Shanghai Institute of Technical Physics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083)

(Received 18 May 1996; revised 15 December 1996)

Abstract A novel lithiation of electrochromic films is proposed. The increasing of ionization and lithiation can be obtained by e-gun evaporating Li on the electrochromic films. The all-solid-state electrochromic devices can get better electrochromism using this lithiation method, and the transmittance and reflectance of the devices are variable from 50% to 5% and 70% to 20%.

Key words electrochromism, lithiation, all-solid-state electrochromic device.